

Chemisches Zentralblatt

1946. I. Halbjahr

Nr. 13/14

Band 2

Geschichte der Chemie.

Emil Bürgi, *Leon Asher*. Nachruf auf den am 8. Aug. 1943 verstorbenen ehemaligen Ordinarius für Physiologie an der Hochschule Bern mit kurzer Würdigung seines Lebenswerkes. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 2. 1—3. 1944.) 457.1

W. D. Treadwell, *Emil Baur 1873—1944*. Nachruf auf den am 14/3. 1944 in Zürich verstorbenen Ordinarius für physikal. Chemie u. Elektrochemie. (Helv. chim. Acta 27. 1302—13. 16/10. 1944.) 110.1

Ch. Haenny, *Paul Dutoit 1873 (8/9.) bis 1944 (7/1.)*. Lebenslauf, Würdigung der Verdienste u. Zusammenstellung der Veröffentlichungen des verstorbenen Schweizer Chemikers. (Helv. chim. Acta 27. 1414—22. 16/10. 1944.) 237.1

F. G. Donnan, *Herbert Freundlich 1880—1941*. Nachruf auf den am 30/3. 1941 in Minneapolis verstorbenen Kolloidchemiker. (J. chem. Soc. [London] 1942. 646—54. Okt.) 110.1

C. H. Bailey, *Ross Aiken Gortner, 1885—1942*. Nachruf auf den am 30/9. 1942 verstorbenen Chef der Division of Agricultural Biochemistry an der Univ. of Minnesota. (Arch. Biochemistry 1. 165—67. 1943.) 256.1

F. Suter, *Prof. F. Miescher. Persönlichkeit und Lehrer*. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 2. Suppl. II. 5—17. 1944.) 457.1

F. Verzár, *Friedrich Miescher als Physiologe*. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 2. Suppl. II. 19—30. 1944. Basel, Univ., Physiol. Anstalt.) 457.1

S. Edlbacher, *Die biochemischen Arbeiten Friedrich Mieschers*. Bericht über die Lebensarbeit MIESCHERS mit einem Verzeichnis seiner wissenschaftlichen Arbeiten. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 2. Suppl. II. 31—41. 1944. Basel, Univ., Physiol.-chem. Anst.) 457.1

G. Foex, *Das wissenschaftliche Werk von Pierre Weiß*. Nach einem Überblick über den wissenschaftlichen Werdegang von PIERRE WEISS werden seine Arbeiten kurz besprochen. (Ann. Physique [11] 20. 111—30. März/April 1945.) 292.1

Franz Strunz, *Die alchemistische Idee*. Histor. Überblick. (Chemiker-Ztg. 68. 81—83. 17/5. 1944. Wien, TH.) 182.2

S. Kilpi, *Entdeckung neuer chemischer Elemente seit Lavoisier*. Vortrag, gehalten bei der Festsitzung der finn. chem. Gesellschaft am 10. 5. 1944 anlässlich der Feier ihres 25 jährigen Bestehens. Histor. Überblick. (Suomen Kemistilehti 17. 66—71. 1944. [Orig.: finn.]) 199.2

H. Rupe, *Die Schweizerische Chemische Gesellschaft in den Jahren 1901—1941*. Überblick über die Entw. der Gesellschaft in dem obigen Zeitraum. (Helv. chim. Acta 27. 1225—52. 16/10. 1944. Basel.) 110.2

C. E. N. Bromehead, *Zeugen alten Bergbaues*. Ausführlicher Überblick über die Geschichte des Bergbaues in vor- u. frühgeschichtlicher Zeit mit Einzelheiten über Abbau- u. Fördermethoden. (Geographic. J. 96. 101—20. Aug. 1940.) 475.2

P. Rivet et H. Arsandaux, *La métallurgie en Amérique précolombienne*. Paris: Institut d'Ethnologie. 1946. (VII + 254 S.) fr. 500,—.

Charles Morrow Wilson, *Trees and Test Tubes. The Story of Rubber*. New York: Henry Holt and Co. 1943. (352 S. m. Abb.) \$ 3,50.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

W. H. Mills, *Alte und neue Anschauungen über einige chemische Probleme*. An einigen chem. Beispielen (WALDENSCHE Umkehrung, opt. Antipoden bei Koordinationsverb. des Co, Reaktionsfähigkeit arom. Verb. u. Heterocyclen von arom. Charakter) wird ausführlicher dargelegt, wie die fortschreitende Kenntnis des Atombaues u. der quantenmechan. Kräfte zwischen Atomen die chem. Anschauung gewandelt hat. (J. chem. Soc. [London] 1944. 340—50. Juli.) 254.10

O. K. Rice, *Über die statistische Mechanik der Flüssigkeiten und das Gas harter elastischer Kugeln*. Eine exakte deduktive Behandlung der Fl. nach der statist. Mechanik scheidet vorläufig an mathemat. Schwierigkeiten. Man muß an Hand anschaulicher, vereinfachender Begriffe vorgehen. Ein solcher ist die „Überdeckungsentropie“ (communal entropy) von HIRSCHFELDER, STEVENSON u. EYRING (C. 1938, II, 1368). In eingehenden geometr. Betrachtungen, zum Teil im Anschluß an TONKS (Physic. Rev. [2] 50. [1936.] 955) wird gezeigt, wie man diese zu berechnen hat für ein Gas u. eine Fl. aus starren Kugeln. Die statist. Verteilungsfunktion für dieses Modell wird aufgestellt. Sie zerfällt in zwei Teile, einen Oscillations- u. einen Translationsterm, entsprechend einer schon von BRILLOUIN (C. 1936. II. 437) u. LUCAS (C. 1938. I. 1741) vertretenen Auffassung der Molekülbewegung in Flüssigkeiten. (J. chem. Physics 12. 1—18. Jan. 521. Dez. 1944.) 309.10

L. T. Aldrich und Alfred O. Nier, *Über die Menge des ^3He im atmosphärischen und Schachthelium*. Mittels eines 60° -Massenspektrometers wurde die relative Menge der He-Isotope untersucht. Für atmosphär. He wurde ein Verhältnis von $9 \cdot 10^5 = {}^4\text{He}/{}^3\text{He}$ u. für He aus Schächten eines von $7 \cdot 10^4$ gefunden. Das ${}^4\text{He}/{}^3\text{He}$ -Verhältnis war unabhängig vom Druck u. von H_2 -Verunreinigungen. (Physic. Rev. [2] 70. 983—84. 1/15. 12. 1946. Minneapolis, Minn., Univ. of Minnesota.) 286.13

L. D. Norris, A. H. Snell, E. P. Meiners jr. und L. Slotin, *Über die Gewinnung von ^{14}C Kohlenstoff im Kettenreaktionssofen*. ^{14}C kann bei Benützung der Rk. ^{14}N (n, p) ^{14}C im Kettenreaktionssofen auf 3 verschied. Arten gewonnen werden. Die in Clinton benützte NH_4NO_3 -Lsg. wird durch eine Glaszentrifuge durch den Reaktionssofen gepumpt u. dadurch der aktive C, meist als CO_2 , mit den anderen bei der Bestrahlung entstehenden Gasen, aus der Reaktionszone herausgebracht. Der C wird aus dem Gas als BaCO_3 gewonnen. Die Isotopenkonz. an ^{14}C beträgt etwa 5%. 2 frühere, im Massenspektrometer untersuchte Proben ergaben 3,3% an ^{14}C . (Physic. Rev. [2] 70. 110. 1/15. 7. 1946. Oak Ridge, Tenn., Clinton Labor.) 286.13

Mark G. Inghram, *Massenspektrometrische Beobachtungen am radioaktiven ^{14}C* . (Vgl. vorst. Ref.) Aus BaCO_3 wird durch Erhitzen in Quarz auf 1100° CO_2 freigemacht u. im Massenspektrometer beobachtet. Bei der Masse 46 wurde ein 9,3mal größerer Ausschlag gefunden. als normalem CO_2 entsprechen würde. Die Konz. von ^{18}O wurde als normal gefunden, so daß die Masse 14 für den radioaktiven C mit den radioaktiven Voraussagen übereinstimmt. Die Ausbeuten betragen 95,61%, 1,04% u. 3,35% für ^{12}C , ^{13}C u. ^{14}C . (Physic. Rev. [2] 70. 111. 1/15. 7. 1946. Chicago, Ill., Metall. Labor.) 286.13

Dudley Williams und Philip Yuster, *Isotopenzusammensetzung von Tellur und Wolfram*. Mit Hilfe der TeF_3^+ - u. TeF_5^+ -Ionen von Tellurhexafluorid u. W^+ -Ionen von Wolframhexacarbonyl werden die relativen Isotopenhäufigkeiten u. chem. At.-Geww. für Te u. W massenspektrograph. neu bestimmt. Die Resultate sind mit den früher berichteten (vgl. C. 1946. I. 423) identisch. (Physic. Rev. [2] 70. 118—19. 1/15. 7. 1946. Los Alamos, N. Mex., Los Alamos Labor.) 283.13

Wilfred Rall, *Massenbestimmungen einiger radioaktiver Isotope von Pd und Ir*. Massenbestimmungen wurden mittels eines Massenspektrographen von durch langsame Neutronenabsorption in Pd u. Ir auftretenden Aktivitäten gemacht: $13^h\text{-}^{108}\text{Pd}$, $60^d\text{-}^{192}\text{Ir}$, $19^h\text{-}^{194}\text{Ir}$. Die Pd- u. Ir-Ionen werden durch Hochfrequenzfunken erzeugt u. in einem doppeltfokussierenden Massenspektrographen analysiert. Die Massenlinien der radioaktiven Isotope wurden identifiziert, indem die Emulsion der nicht entwickelten Spektrographenplatte nach der Aufnahme mit der einer anderen, nicht belichteten in Kontakt gebracht wird. Nach genügend langer Exposition u. darauffolgender Entw. zeigt die Übertragerplatte die akt. Massen, während die Aufnahmeplatte die inakt. Massen zeigt. Etwa 10^5 β -Zertrümmerungen sind notwendig. um auf der verwendeten Platte eine Spur, die $10^7\text{—}10^8$ Pd^+ -Ionen von 12000 eV Energie entspricht, hervorzubringen. Um maximale Intensität zu erhalten, wurden alle Collimatorspalte entfernt u. der Eintrittsspalt auf 0,6 mm geöffnet, wodurch eine Auflsg. von etwa 100 erreicht wurde. Das Verhältnis der in dem Funken verbrauchten Atome zu den einfach geladenen aufgefangenen Ionen wurde zu $5 \cdot 10^7$ bestimmt. (Physic. Rev. [2] 70. 112. 1/15. 7. 1946. Chicago, Univ., Metall. Labor.) 286.13

Paul B. Weisz, *Teilchenbeschleuniger als Massenspektrographen*. Die Resonanzbedingung für die Maschinen zur Teilchenbeschleunigung enthält den Faktor e/m , so daß das Ergebnis massenselektiv sein muß. Vf. diskutiert die Möglichkeiten der Anwendbarkeit bes. des Linearbeschleunigers (da man bei diesem ohne Magnet auskommen kann) als Massenspektrograph. An einem Beispiel wird die Geschwindigkeitsdispersion berechnet u. als ausreichend für massenspektroskop. Zwecke festgestellt. (Physic. Rev. [2] 70. 91.

1/15. 7. 1946. Paulsboro, N. J., Socony-Vacuum Oil Co., Inc., Res. and Development Laborr.) 204.13

Lloyd G. Lewis und **Richard J. Hayden**, *Ein Massenspektrograph zum Studium der Zertrümmerungsprodukte*. Ein Massenspektrograph mit einer magnet. Ablenkung von 60° , der eine Massendispersion von 2,5 für eine Massenänderung von 1% ergibt, wurde zum Studium der durch Zertrümmerungen gebildeten radioakt. Isotopen entwickelt. Die Geometrie der die Ionen beschleunigenden Elektroden u. des Magnetfeldes wurden so gewählt, daß die Ionen zum größten Teil den Auffänger erreichten. Als Ionenquelle diente die therm. Emission positiver Ionen. Die damit erhaltenen Daten ermöglichen nicht nur die Best. der Massenzahl eines Isotops, sondern auch in vielen Fällen das dazu gehörige Element. Die Positionen der radioakt. Isotopen auf der Spektrographenplatte werden durch einen GEIGER-Zähler oder durch Autoradiographie bestimmt. (Physic. Rev. [2] 70. 111. 1/15. 7. 1946. Chicago, Univ., Metall. Labor.) 286.13

Richard J. Hayden und **Lloyd G. Lewis**, *Massenzuordnung von Isotopen aus Zertrümmerungen mittels des Massenspektrographen*. (Vgl. vorst. Ref.) Die radioakt. Ketten enthalten folgende Zertrümmerungsaktivitäten: 55^d Sr, 30^a Sr, 57^d Y, 1^a Ru, 35^a Cs, 40^b La, 28^d Ce, 14^d Pr, 275^d Ce, $1-2^a$ Il, langlebige Sm, $2-3^a$ Eu. Die dazugehörigen MM. sind 89, 90, 91, 106, 137, 140, 141, 143, 144, 147, 151 u. 155. Im Falle der seltenen Erden gelang die Identifizierung mittels der charakterist. therm. Ionenemission, in den anderen Fällen durch chem. Methoden. Es wurden auch Methoden zur Anwendung des Massenspektrographen entwickelt, wenn das betreffende Element nicht als Ion vom Heizfaden emittiert wird. (Physic. Rev. [2] 70. 111. 1/15. 7. 1946. Chicago, Univ., Metall. Labor.) 286.13

L. A. Blumenfeld, *Ionenbindung und Absorptionsspektren*. Vf. stellt eine quantitative Beziehung auf, die den Ionencharakter von Bindungen mit der Energiedifferenz zwischen dem Grundniveau u. dem angeregten Niveau im Resonanzfall homöopolarer u. ionen-gebundener Zustände verknüpft. Zahlenmäßige Aussagen werden erhalten für HCl, HBr, HJ. Die berechneten Absorptionswellenlängen stimmen mit den beobachteten nicht gut überein entsprechend der gemachten Näherung. Die erwartete Verschiebung nach kurzen Wellen von HJ zu HCl wird beobachtet. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei C-Cl-, C-Br-, C-J-Bindungen. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 52. 597—99. 10/6. 1946. Phys.-Chem. Karpow-Inst.) 194.15

Walter Gordy, *Eine neue Methode zur Bestimmung der Elektronegativität aus anderen Atomteigenschaften*. Die Beziehung $x = 0,31 \cdot ((n + 1)/r) + 0,50$, worin x die Elektronegativität eines Atoms in PAULINGS revidierter Skala, n die Zahl der Elektronen in unvollständig besetzten (Valenz-) Schalen u. r den in A gemessenen covalenten Radius einer einfachen Bindung bedeutet, ist gültig für alle Elemente, für die x bekannt ist, mit Ausnahme von Ag, Au u. Cu. Die Gleichung wird benutzt, um die Elektronegativitätsskala auf insgesamt 52 Elemente auszudehnen. Der systemat. Zusammenhang mit dem Period. Syst. wird in einem Diagramm dargestellt. Die Elektronegativität wird definiert als das Potential in einem Abstand r (covalenter Radius) vom Kern, das von der effektiven Kernladung herrührt. Das Bestehen einer linearen Beziehung zwischen x u. $(n + 1)/r$, auf der eine „absol.“ Skala der Elektronegativität aufgebaut werden kann, wird theoret. begründet. (Physic. Rev. [2] 69. 604—07. 1/15. 6. 1946. Durham, N. C., Duke Univ.) 194.15

W. K. Sementschenko und **T. I. Schaschkina**, *Über die Wirkung von Beimischungen auf die gegenseitige Löslichkeit von geschmolzenen Salzen*. Untersucht wird die Beeinflussung der gegenseitigen Löslichkeit des Salzpaars KNO_3 -TlBr. Als Zusätze dienen 1 Mol-% der Chloride von Cs, Rb, K, Li, Ba, Sr, Ca, Mg u. Be sowie die Halogenide von K. Die Änderungen in der krit. Lösungstemp. wachsen mit zunehmender Ladung u. abnehmendem Radius des Ions, nur Cs bildet in dieser Hinsicht eine Ausnahme. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 30. 126—28. 20/1. 1941. Moskau, Pädagog. Inst., Physikal. Labor.) 205.21

P. G. Nutting, *Lösungsenergien von Kieselsäure in Wasser und HCl*. Aus den bekannten Löslichkeitsdaten von SiO_2 in W. erhält man die Gleichung (in g pro Liter) $\log S = -8168,78/T - 35,7430 \log T + 0,045306 T + 215,8447$. Die Lösungswärme E_s in cal pro Mol kann wiedergegeben werden durch $E_s = -16226,47 + 71,0000 T - 0,090000 T^2$. Bezeichnet man mit E_w die latente innere Wärme des W., so ist festzustellen, daß $E_w - E_s$ nahezu konstant gleich 6800 cal/Mol ist. Da jedes Mol. SiO_2 zwei Moll. H_2O vor Inlösung gehen aufnimmt u. da $E_w - E_s$ konstanter ist als $2 E_w - E_s$, ist anzunehmen, daß die meiste Energieänderung dem ersten während der Hydratation der SiO_2 aufgenommenen H_2O zuzuerkannt werden muß. Die angenäherte Energiegleichung lautet daher $E_w = E_s + 6800$ cal/Mol von Wasser. — Die Löslichkeit der SiO_2 in HCl verschied. Konz. fällt von

418 %₀₀ in reinem W. auf 25 %₀₀ in 20%ig. HCl. Die Depression in der Löslichkeit ($S_0 - S$) kann wiedergegeben werden durch die Gleichung $\log(S_0/S) = 0,1179 \text{ HCl} - 0,3031 = 0,1179 (\text{HCl} - 2,57)$. Die durch ein Mol HCl geleistete Arbeit ist $R T \log(S_0/S)$ dividiert durch die Molkonz. der Säure. (J. chem. Physics 12. 347—48. Aug. 1944. Washington, D. C., U. S. Dep. of the Interior, Geological Survey.) 110.21

F. D. Miles und T. Carson, *Die Löslichkeit von Schwefeldioxyd in rauchender Schwefelsäure*. Es werden die Löslichkeiten von SO_2 in rauchender H_2SO_4 bei 20° in Säuren mit einem Geh. an freiem SO_2 von 0—22% sowie bei 40° u. 60° in Säure mit einer Konz. von 80% H_2SO_4 bis 20% freiem SO_2 gemessen. Die Löslichkeitskurven sprechen für das Vorliegen der Verb. $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u. $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_2$. Auch das bereits von anderen Autoren gefundene Minimum der Löslichkeit, das sehr nahe dem Dihydrat $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entspricht, wurde bestätigt. Um eine rohe Schätzung für die Gültigkeit des HENRYschen Gesetzes vorzunehmen, wurden einige Messungen über die Gleichgewichtsabsorption aus einer Luft-Gas-Mischung mit 6% SO_2 ausgeführt. Für die wirksame Absorption werden zwei Ausführungen geeigneter Absorptionsvorr. beschrieben. (J. chem. Soc. [London] 1946. 786—90. Sept. Stevenston, Nobel House.) 116.21

Robert Livingston und Raymond R. Halverson, *Löslichkeit von Kaliumjodid in Aceton*. Gemessen wurde die Löslichkeit von *KJ* in Aceton im Temperaturbereich von +54,5 bis -78,5°. Die Löslichkeit steigt von 4,15 Gew.-% bei -78,5° auf 9,80% bei -57,5°; bei weiter ansteigender Temp. nimmt sie wieder ab, beträgt 1,330% bei 25° u. 0,84% bei 54,5°. Unterhalb -57,5° ist die stabile Form ein Solvat, welches 5 oder vielleicht auch 6 Mol. Aceton auf 1 Mol. *KJ* enthält. (J. phys. Chem. 50. 1—6. Jan. 1946. Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem., Inst. of Technol.) 110.21

O. Oldenberg und H. S. Sommers jr., *Die thermische Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff bei höheren Drucken*. Zurückweisung einer Kritik DAINTONs (C. 1942. II. 4) an der Deutung früherer Verss. der Vff. (vgl. C. 1942. I. 2359). U. a. scheint die von DAINTON vorgenommene Extrapolation der Versuchsdaten wegen nicht ausreichender Reproduzierbarkeit am Beginn der Kurven unzulässig. Vff. bezeichnen ihre eigene Deutung als die plausibelste, wenn auch nicht einzig mögliche. Die Frage, ob die $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Rk. bei höheren Drucken (ca. 1 at) nach der SEMENOFFschen Theorie der unverzweigten Ketten verläuft oder nicht, müßte durch photochem. Unterss. zu klären sein; entsprechend der Induktionsperiode wäre nach Unterbrechung der Bestrahlung eine Abfallperiode zu erwarten. (J. chem. Physics 10. 193. März 1942. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Res. Labor. of Phys.) 254.28

R. H. Vought, *Dissoziation von SiCl_4 durch Elektronenbeschuß*. Zur Unters. des Dissoziationsprozesses von SiCl_4 durch Elektronenbeschuß wird ein gewöhnliches Massenspektrometer für relative Häufigkeiten benutzt. Die Deutung der bei der Bldg. positiver u. negativer Ionen auftretenden Prozesse bestätigt die Werte der Dissoziationswärmen, die man aus thermochem. u. spektroskop. Daten erhalten hat. Die Dissoziationsprozesse sind etwas verschieden von denen bei CCl_4 ; die Ionisation des Ausgangsmol. liefert einem wesentlich größeren Beitrag zur Gesamtdissoziation. Die Ionisationsenergie von SiCl_4 wurde direkt gemessen an Restmoll., die sich bei der Dissoziation von SiCl_4 bildeten. In den Fällen, wo mehr als 1 Prozb. theoret. möglich ist, scheint derjenige, der die größte Anzahl von Dissoziationsprodd. liefert, die größte Wahrscheinlichkeit zu besitzen. (Physic. Rev. [2] 70. 109. 1/15. 7. 1946. Pennsylvania Univ.) 194.28

Joseph Weiss, *Der Mechanismus einiger Ionenreaktionen in wässrigen Lösungen*. Der Mechanismus der Red. von FeCl_3 durch SnCl_2 wird erörtert; wegen der enormen COULOMBschen Abstößungskräfte zwischen mehrwertigen Ionen des gleichen Vorzeichens ist die gewöhnliche Formulierung als termol. Rk. $2\text{Fe}^{+++} + \text{Sn}^{++} \rightarrow 2\text{Fe}^{++} + \text{Sn}^{++++}$ äußerst unwahrscheinlich. Es wird gezeigt, daß alle experimentellen Daten (vgl. z. B. GOBIN, C. 1936. II. 4085) durch die Annahme erklärt werden können, daß Stannochlorid als komplexes Anion durch Einstellung eines Gleichgewichtes $\text{SnCl}_2 + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons (\text{SnCl}_4)^{-}$ in einen zweistufigen Elektronenübertragungsprozeß $\text{Fe}^{+++} + (\text{SnCl}_4)^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{++} + (\text{SnCl}_3)^-$ u. $\text{Fe}^{+++} + (\text{SnCl}_3)^- \rightarrow \text{Fe}^{++} + \text{SnCl}_4$ eingreift. Dabei tritt intermediär in dem Komplex $(\text{SnCl}_4)^-$ dreiwertiges Sn auf, wie dies auch von BALL, WULFKUEHLER u. WINGARD (C. 1936. I. 3988) bei der Oxydation von Stannoverbb. gezeigt wurde. Die von SHAFER (C. 1937. II. 3854) aufgestellte Hypothese, nach der Oxydations-Reduktionsprozesse zwischen Moll. oder Ionen, deren eines einer zweiwertigen, das andere dagegen einer einwertigen Oxydation bzw. Red. fähig ist, stark benachteiligt oder sogar unmeßbar langsam sein sollen, wird kritisiert u. im obigen Fall sowie bei anderen Rkk., wie der Oxydation von Thallosalzen durch Cerisalze oder derjenigen von Ti(III)-Salzen durch Jod, als unzutreffend erkannt. (J. chem. Soc. [London] 1944. 309—11. Juli. Newcastle-upon-Tyne, Univ. of Durham, Kings Coll.) 254.28

R. L. Collin und A. E. Badger, *Solarisation von manganhaltigem Glas bei höheren Temperaturen*. Es ist bekannt, daß manganhaltiges Glas bei Bestrahlung mit Sonnenlicht oder mit UV-Licht eine purpurne Färbung annimmt u. sich beim Erhitzen bis nahe zum Erweichungspunkt wieder entfärbt. Die Färbung wird erklärt durch eine reversible Rk. zwischen farblosem zweiwertigem Mn u. fünfwertigem As, das gewöhnlich im Glas enthalten ist. Durch die Bestrahlung wird Mn zu der dreiwertigen, purpurfarbenen Form oxidiert, As zu der dreiwertigen Stufe reduziert. Beim Erhitzen findet die umgekehrte Rk. statt. Vff. erhitzten Mn- u. As-haltiges gewöhnliches Glas im elektr. Ofen auf verschied. Temp. bis zum Erweichungspunkt unter gleichzeitiger Bestrahlung mit dem Licht einer Hg-Bogenlampe u. bestimmten mit einem photoelektr. Spektrophotometer die spektrale Durchlässigkeit der einzelnen Gläser. Gefunden wurde, daß eine Erhöhung der Versuchstemp. die Wellenlänge der maximalen Absorption nach kürzeren Wellenlängen zu verschiebt. Die prozentuale Durchlässigkeit der Gläser ändert sich nur wenig bis zu einer Versuchstemp. von ca. 450°. Bei höheren Temp. wächst die Durchlässigkeit stark an. (Physic. Rev. [2] 70. 437—38. 1/15. 9. 1946. Urbana, Ill., Univ.) 110.30

John J. McBrady und Robert Livingston, *Bildung von vierwertigem Uran bei der durch Uranyl sensibilisierten photochemischen Zersetzung von Oxalsäure*. Bei der durch Uranyl-sulfat photosensibilisierten Zers. von Oxalsäure bei Abwesenheit von Luft wurde beobachtet, daß sich in gleichbleibender langsamer Rk. vierwertiges U bildete. Die mittlere Bildungsgeschwindigkeit von U^{4+} ergab sich zu $1,5 \cdot 10^{-7}$ Mol pro Liter u. Sekunde. Die Quantenausbeute für die Zers. der Oxalsäure ist prakt. unabhängig von der Konz. der Oxalsäure, sofern sie gleich oder größer ist als die Konz. des Uranylsulfats. In diesem Konzentrationsbereich nimmt die Ausbeute an U^{4+} linear mit der Konz. der Oxalsäure zu. Die Quantenausbeute für die Bldg. von U^{4+} in Abhängigkeit von der Konz. kann wiedergegeben werden durch die Gleichung $\varphi = 0,0136 (H^+)/0,0455 + (H^+) + 0,63 (U^{4+})/(H^+)$. Der Zersetzungsmechanismus kann durch die folgenden Gleichungen wiedergegeben werden: $UO_2 \cdot C_2O_4 + h\nu \rightarrow UO_2 \cdot C_2O_4^*$; $UO_2 \cdot C_2O_4^* \rightarrow UO_2 \cdot C_2O_4 (+ h\nu)$; $UO_2 \cdot C_2O_4^* \rightarrow x$; $H_2O + x \rightarrow UO_2(OH)_2 + CO_2 + CO$; $H^+ + x \rightarrow UOOH^+ + 2 CO_2$; $UO_2 + x \rightarrow A$; $A \rightarrow 2 UO_2 + 2 CO_2$; $H^+ + UO_2 \rightleftharpoons UOOH^+$. Die intermediäre Verb. x kann ein langlebiger aktivierter Komplex sein oder aus getrennten Prodd., wie fünf-wertigem U u. dem Radikal HC_2O_4 bestehen. Das aus einem oder mehreren Substanzen bestehende langlebige, intermediäre Prod. A absorbiert weniger rotes Licht als gewöhnliches U^{4+} -Salz u. ist fähig, durch einen Prozeß erster Ordnung mit sich selbst zu reagieren unter Bldg. von einem oder mehreren Moll. vierwertigen Urans. Es wird angenommen, daß $UOOH^+$ die relativ stabilste Form in den benutzten sauren Lsgg. ist. (J. physic. Chem. 50. 176—90. Mai 1946. Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem.) 110.30

John J. McBrady und Robert Livingston, *Vorläufige Untersuchung des photochemischen Systems Uranyl-Jodid*. Bestrahlt man eine O_2 -freie Lsg., die gleiche mol. Mengen Uranyl-sulfat u. KJ enthält, mit Hg-Licht, so nehmen anfänglich die Konz. an Uranosalz u. Trijodid sehr schnell zu; nach 3 oder 4 Min. wird jedoch ein gewisser Endzustand erreicht. Schaltet man das Licht ab, dann nimmt die durch die Reaktionsprodd. bedingte Absorption sehr schnell ab u. verschwindet prakt. in 4 Minuten. Die Quantenausbeute für die anfängliche Bldg. von Jod u. Uranosalz ist ca. 0,0023 mit einer Unsicherheit von ca. 100%. Es wird ein Reaktionsmechanismus angegeben, der jedoch in seinen Einzelheiten noch völlig spekulativ ist. (J. physic. Chem. 50. 339—45. Juli 1946. Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem.) 110.30

Edward B. Maxted und Arthur Marsden, *Untersuchungen über die Entgiftung von Katalysatorgiften*. IV. Mitt. *Entgiftung von Schwefelkohlenstoff*. (III. vgl. J. chem. Soc. [London] 1945. 766.) Die Giftwrkg. von CS_2 bei der Hydrierung mit Pt-Katalysatoren wird aufgehoben durch Überführung des S in eine „abgeschirmte“ Form, d. h. in eine Verb., in der die S-Atome abgeschlossene Elektronenoktets besitzen. Das CS_2 wird dazu zunächst in einer kurzen vorläufigen Hydrierungsperiode an dem Pt, in der das bevorzugt adsorbierte Gift bevorzugt hydriert wird, in ein immer noch giftiges u. daher den Katalysator noch blockierendes Deriv. [wahrscheinlich $CH_2(SH)_2$] übergeführt, das aber leichter als CS_2 selbst oxidiert werden kann. Diese Oxydation zu einer ungiftigen „abgeschirmten“ Verb. [wahrscheinlich $CH_2(SO_3)_2$] wird anschließend mit Persäuren durchgeführt; sie gelingt nicht ohne den vorangehenden Hydrierschritt. Das überschüssige Oxydationsmittel wird durch Erhitzen zerstört, worauf die eigentliche Hydrierung durchgeführt werden kann. — Beispiel: 50 mg Pt-Schwarz in 5 cem einer 2n Croton-säurelsg. in Eisessig, prakt. völlig vergiftet durch 10^{-6} Mol (ca. $\frac{3}{4}$ mg) CS_2 . Vorläufige Hydrierperiode 15 Min. bei 27°. 1. Oxydation durch verd. wss. K-Permolybdat-Lsg. + überschüssiges H_2O_2 . Bei Zugabe von $6 \cdot 10^{-3}$ Mol H_2O_2 in einem Schritt wird eine maximale Entgiftung von 75% durch $1,2 \cdot 10^{-4}$ Grammatom Mo erreicht. Bei höheren Mo-Mengen

sinkt die Entgiftung; es bildet sich ein sichtbarer Nd., der wahrscheinlich den Katalysator verschmiert. Durch höhere H_2O_2 -Menge läßt sich die entgiftende Wrkg. ebenfalls nicht steigern, jedoch wird durch Zugabe der gleichen H_2O_2 -Menge wie oben, aber in mehreren Schritten unter jeweiligem anschließendem Erwärmen auf 80 oder 100° bereits nach 2 Schritten völlige Entgiftung erreicht. 2. Entgiftung durch Perphosphorsäure in Ggw. von überschüssigem H_2O_2 : In diesem Falle ist völlige Entgiftung bereits in einem Schritt zu erreichen. Die minimalen Mengen an beiden Stoffen bei Zugabe in mehreren Schritten werden bestimmt. 3. Entgiftung mit H_2O_2 allein: In 4 Schritten wird maximal eine Entgiftung von ca. 85% erreicht; auch hier ist die Erhöhung der Einzeldosen wirkungslos, die Verhältnisse ähneln damit den früher am Cystein beobachteten. (J. chem. Soc. [London] 1946. 23—25. Jan. (Bristol, Univ.) 254.31)

John Turkevich, Magnetische Untersuchungen an Chromoxydkatalysatoren. TURKEVICH, FEHREB u. TAYLOR (C. 1941. II. 1362) hatten gefunden, daß Chromoxydgel, das durch langsame Fällung aus einer verd. Chromnitratlg. durch verd. Mg erhalten worden war, einen guten Katalysator bei verschied. Hydrierungs- u. Dehydrierungsrkk. von KW-stoffen darstellte. Dieser gelartige Katalysator ist instabil mit Bezug auf kristallines Chromoxyd u. wandelt sich in dieses unter „Glüherscheinung“ um. Dieses so erhaltene kristalline Chromoxyd ist inaktiv als Katalysator für Rkk., bei denen das Gel akt. ist. Da eine Unterscheidung der beiden Katalysatoren durch chem. Analyse schwer ist, da man nicht unterscheiden kann zwischen dem Sauerstoff, der in dem Hydratationswasser vorliegt, u. dem Sauerstoff, der valenzmäßig an Cr gebunden ist, wurden die beiden Proben auf ihr magnet. Verh. hin untersucht. Ein Unterschied im magnet. Verh. konnte nicht festgestellt werden. Es wird nun angenommen, daß bei der Darst. des akt. Katalysators sich nicht ein Hydrat von Cr_2O_3 bildet, sondern das Hydrat eines Oxyds, welches in seinem O-Geh. höher ist, als der Formel Cr_2O_3 entspricht. Dieser Sauerstoff wird bei der Red. mit H_2 (bei der Darst.) entfernt. Der Prozeß der Wiederbelegung besteht nicht nur in der Entfernung von C von der Oberfläche, sondern auch in der Wiederoxydation des Katalysators zu diesem höheren Oxyd. Da die Aktivität bei der Wiederbelegung nicht vermindert wird, muß der akt. Katalysator eine genügend offene Struktur besitzen, um diesen Sauerstoff unterzubringen. (J. chem. Physics 12. 345—46. Aug. 1944. Princeton, N. J., Univ., Frick Chem. Labor.) 110.31

J. Elmer Rhodes jr., Dispersion der Schallgeschwindigkeit in normalem und Parawasserstoff. Die von STEWART, STEWART u. HUBBARD mitgeteilte Schalldispersion in Wasserstoff wird bestätigt. In dem Bereich des Verhältnisses Frequenz zu Druck von 1—60 MHz/at u. bei Temp. von 195°, 273° u. 297° abs. werden Dispersionskurven beobachtet, die sich durch die Annahme deuten lassen, daß die spez. Wärme der Rotationsfreiheitsgrade der Schallwelle nicht zu folgen vermag. Es sind Messungen von Relaxationszeiten für die Übergänge der Rotationsquantenzahlen 0—2 u. 2—4 für p- H_2 u. 0—2, 1—3 u. 2—4 für o-p- H_2 -Mischungen im Gange. (Physic. Rev. [2] 70. 91. 1/15. 7. 1946. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ., Rowland Phys. Labor.) 283.60

R. W. Leonard, Eine Methode zur genauen Messung von Schallgeschwindigkeiten in Luft. Vf. mißt die Schallgeschwindigkeiten, indem er die Phasen des Schalls an einem Mikrophon mit der der beweglichen Schallwelle vergleicht. Die Punkte gleicher Phase werden herausgesucht u. aus Messungen über Entfernungen von mehreren hundert Wellenlängen das Mittel gebildet. (Physic. Rev. [2] 69. 136. 1/15. 2. 1946.) 287.60

R. W. Leonard, Eine kritische Überprüfung der Schallgeschwindigkeitsmessungen. Vf. weist auf die Faktoren hin, durch welche die Genauigkeit der Schallgeschwindigkeitsmessungen von Schallwellen in Luft begrenzt wird. (Physic. Rev. [2] 69. 136. 1/15. 2. 1946.) 287.60

E. J. Groth und L. N. Liebermann, Präzisionsmessung der Schallgeschwindigkeit bei Ultraschallfrequenzen unter Benutzung eines Mikrophones. Beschreibung der Meßanordnung. Messung der Schallgeschwindigkeit in Luft bei 0° ergab einen Wert von $332,99 \pm 0,01$ m/sec bei einer Frequenz von 477,72 kc/sec. (Physic. Rev. [2] 65. 350. 15/6. 1944. Univ. of Kansas.) 110.60

Francis E. Fox und George D. Rock, Kompressionsviscosität und Schallabsorption in Wasser bei verschiedenen Temperaturen. Die Absorption von Ultraschall in mehratomigen Fl. wird experimentell u. theoret. untersucht. Da die übliche Erklärung durch Relaxationseffekte für die Deutung des Tatsachenmaterials nicht ausreicht, wird ein neuer Koef. der Kompressionsviscosität eingeführt u. für W. von 4° u. 26° berechnet. (Physic. Rev. [2] 70. 68—73. 1/15. 7. 1946. Washington, D. C., Catholic Univ. of America.) 253.60

J. Winckler, C. C. van Voorhis und R. Ladenburg, Optische Analyse der Struktur von inhomogenen Überschall-Luftstrahlen. Verss. an expandierender Luft, die mit Überschallgeschwindigkeit in die Atmosphäre ausströmt. Die Struktur der (inhomogenen) Strahlen wird durch Berechnung der Stromlinien u. MACHschen Streifen aufgedeckt. Experiment u. Theorie stimmen ausreichend überein. (Vgl. auch das folgende Ref.) (Physic. Rev. [2] 69. 251. 1/15. 3. 1946. Princeton Univ.) 283.60

R. Ladenburg, C. C. van Voorhis und J. Winckler, Interferometrische Untersuchung der Gasströmung um verschiedene Objekte in einem freien homogenen Überschall-Luftstrahl. Die Strömung in einem freien homogenen Luftstrahl, der mit Überschallgeschwindigkeit aus einem Hochdruckkessel durch eine gewöhnliche LAVAL-Düse entweicht, wird mit Hilfe eines MACHschen Interferometers untersucht. Der Strahlerweist sich bei der Prüfung in solcher Ausdehnung als konstant, daß verschied. Gegenstände (Kegel, Kugeln usw.) eingefügt werden können. Da der Strahl axialsymm. ist u. das Licht senkrecht durch die Strahlachse hindurchgeht, kann man aus der Streifenverschiebung unter Benutzung der ABELschen Integralgleichung die radiale Dichteverteilung erhalten. Aus dieser können dann Druck, Temp. u. Geschwindigkeit an jeder beliebigen Stelle, auch an Diskontinuitätsstellen, berechnet werden. Die Übereinstimmung der Resultate mit der Theorie kompressibler Fl. u. bes. mit der TAYLOR-MACCOLLSchen Theorie der Gasströmung um kon. Objekte ist befriedigend. (Physic. Rev. [2] 69. 251. 1/15. 3. 1946. Princeton Univ.) 283.60

F. H. Willis, Gemessene Werte der Absorption und Geschwindigkeit von Ultraschall in Flüssigkeitsgemischen. WILLARD hat für eine Zwischenkonz. einer Aceton-W.-Mischung bei einer einzelnen Frequenz von ca. 10 MHz ein Absorptionsmaximum gemessen, das theoret. noch nicht erklärt werden konnte. Vf. hat diese u. a. Mischungen bei vier Frequenzen zwischen 3,8 u. 19,2 MHz nach der opt. Meth. von DEBYE-SEARS u. LUCAS-BIQUARD untersucht. Er fand α/ν^2 innerhalb der Meßgenauigkeit frequenzunabhängig u. beobachtete keine meßbare Dispersion der Schallgeschwindigkeit. In Gemischen von Aceton u. W. u. von A. u. W. wurde bei mittleren Konz. ein Absorptionsmaximum gefunden, das sich nicht mit der Frequenz verschob. Die beobachteten Absorptionen sind beträchtlich größer, als daß sie klass. durch Viscosität u. Wärmeleitung allein erklärt werden könnten. Die Deutung der Maxima steht weiterhin aus. (Physic. Rev. [2] 69. 250. 1/15. 3. 1946. Bell Telephone Laborr.) 283.60

Arthur Pap, The A Priori in Physical Theory. New York: King's Crown Press. 1946. (102 S.) \$ 2,—.

Frederick A. Saunders, Survey of Physics for College Students. 3rd ed. New York: Henry Holt and Co. 1943. (724 S. m. Abb.) \$ 4,—.

Francis Weston Sears, Principles of Physics. I. Mechanics, Heat and Sound. Cambridge, Mass.: Addison-Wesley Press Inc. 1941. (526 S. m. 390 Fig.)

Francis Weston Sears, Principles of Physics. III. Optics. Cambridge, Mass.: Addison-Wesley Press., Inc. 1945. (323 S.)

Hugh S. Taylor and H. Austin Taylor, Elementary Physical Chemistry. 3rd ed. New York: D. Van Nostrand Co. 1945. (XI + 551 S. m. 138 Fig. u. 111 Taf.) \$ 3,75.

A₁. Aufbau der Materie.

S. T. Ma, Überzählige Nullstellen in den diskreten Energiespektren der Heisenbergschen Theorie der charakteristischen Matrix. (Physic. Rev. [2] 69. 668. 1/15. 6. 1946. Princeton, N. J., Inst. of advanced study.) 194.78

H. J. Bhabha, Relativistische Wellengleichungen. Die Gesamtheit der relativist. Wellengleichungen, welche nur erste Ableitungen nach den Raum-Zeit-Koordinaten enthalten, wird aufgestellt u. mit den verschied. Elementarteilchen versuchsweise in Verb. gebracht. (Physic. Rev. [2] 70. 794. 1/15. 11. 1946. Tata Res. Inst.) 309.78

E. P. Wigner, Relativistische Wellengleichungen. Die zu relativist. invarianten, linearen Mannigfaltigkeiten gehörigen Wellengleichungen werden aufgestellt. Es ergeben sich die bekannten, von BHABHA systematisierten Wellengleichungen, aber außerdem für die Ruhemasse 0 zwei neue, welche Teilchen mit beliebig vielen Spinmöglichkeiten entsprechen würden. (Physic. Rev. [2] 70. 794. 1/15. 11. 1946. Princeton, Univ.) 309.78

David Bohm, Beziehungen der neuen Diracschen Methode der Feldquantisierung zu den älteren Theorien. Zusammenfassender Bericht über DIRACS neue Strahlungstheorie (C. 1942. II. 1658). (Physic. Rev. [2] 70. 795. 1/15. 11. 1946. Univ. of California.) 309.78

A. Pais, Einige allgemeine Hinweise zum Selbstenergieproblem. Die Bemühungen zur Vermeidung der Selbstenergieschwierigkeiten müssen innerhalb der Quantentheorie einsetzen, da die Quantisierung einer klass. divergenzfreien Theorie neue Divergenzen schafft. Diesem Vorgehen entspricht des Vf. Theorie des „f-Felds“. (Physic. Rev. [2] 70. 796—97. 1/15. 11. 1946. Kopenhagen, Inst. for teoretisk Fysik.) 309.78

A. J. F. Siegert, *Über das Erstpassezeitproblem einer eindimensionalen Gauß-Markoff-schen Verteilung*. Die Wahrscheinlichkeitsdichte für die Zeit des ersten Nulldurchgangs einer GAUSS-MARKOFF'schen Verteilung ist bekannt. Hier wird die Wahrscheinlichkeitsdichte für die Zeit berechnet, in der die Verteilungsfunktion zum erstenmal durch irgendeinen anderen, von Null verschied., Wert hindurchgeht. (Physic. Rev. [2] 70. 449. 1/15. 9. 1946. Syracuse, Univ.) 298.78

W. Heitler, *Quantentheorie der Dämpfung*. Die Divergenzen der Quantentheorie der Wellenfelder werden vermieden, indem von vornherein die Dämpfung in die Theorie eingeführt u. dann alle divergierenden Ausdrücke = 0 gesetzt werden. Die Anwendung auf die Streuung von Mesonen an Kernen ergibt eine Beschreibung, die mit der durch HEISENBERG's S-Matrix übereinstimmt. Die Möglichkeit des Bestehens gebundener Proton-Meson-Zustände (Protonisobare) ergibt sich, doch kann sie bei dem provisor. Charakter der Theorie nicht mit Sicherheit behauptet werden. (Physic. Rev. [2] 70. 795—96. 1/15. 11. 1946. Dublin, Inst. for Advanced Studies.) 309.78

J. R. Oppenheimer und H. A. Bethe, *Die Wirkung der Strahlung auf die Elektronenstreuung und Heitlers Theorie der Strahlungsdämpfung*. HEITLER's Theorie der Dämpfung (s. vorst. Ref.) wird auf die Bremsstrahlung angewandt u. gezeigt, daß HEITLER's Abschneidevorschrift notwendig die nach BLOCH-NORDSTRECK behebare Ultrarotkatastrophe wieder einführt. Die Beseitigung der Divergenzen bei kurzen Wellenlängen wird also durch solche bei langen Wellen erkaufte, u. Vff. schließen, daß nur eine neue Theorie der Wechselwrg. von Feld u. Materie, welche durch HEISENBERG's Elementarlänge gekennzeichnet sein mag, helfen kann. (Physic. Rev. [2] 70. 796. 1/15. 11. 1946. Univ. of California u. Cornell Univ.) 309.78

J. M. Jauch und Ning Hu, *Über die gemischte Mesonentheorie der Kernkräfte*. Quantitativ theoret. Unters. der SCHWINGER'schen Modifikation (Physic. Rev. [2] 61. [1942.] 387 A) der MÖLLER-ROSENFELD'schen Mischung eines pseudoskalaren mit einem Vektor-meson. (Physic. Rev. [2] 65. 289—90. 1/15. 5. 1944. Princeton, N. J., Univ. u. Inst. for Advanced Study.) 110.78

Shuichi Kusaka, *Schwierigkeiten bei den Mesonentheorien der Kernkräfte*. Krit. Betrachtung der Schwierigkeiten der Theorie der Kernkräfte in ihrer gegenwärtigen Form. (Physic. Rev. [2] 70. 794. 1/15. 11. 1946. Princeton Univ.) 309.78

P. H. Abelson, A. V. Maske und Nathan Rosen, *Möglichkeit der Beobachtung eines transversalen Dopplereffektes*. Die Relativitätstheorie sagt die Verlangsamung im Gang einer Uhr sowohl für eine translator. als auch für eine Drehbewegung voraus. Betrachtet man ein Atom als Uhr, so müßte danach die Wellenlänge der emittierten Strahlung eines bewegten Atoms um den Betrag zweiter Ordnung $\Delta\lambda = \lambda v^2/2c^2$ zunehmen (transversaler DOPPLER-Effekt). Indirekt haben IVES u. STILLWELL (C. 1942. I. 965) diesen Effekt an Kanalstrahlen gezeigt. Vf. geht dann auf die besonderen Schwierigkeiten der von BERENDA (Physic. Rev. [2] 62. [1942.] 280) vorgeschlagenen Meth. ein, mit Hilfe von radioakt. Atomen in einem Cyclotron den Effekt nachzuweisen. Hierbei sollte die spezif. Aktivität des bewegten u. ruhenden Materials verglichen werden. Vf. schlägt eine direkte Messung des transversalen DOPPLER-Effektes in dem gerichteten Protonenstrahl eines Cyclotrons, der durch eine gasgefüllte Röhre (niedriger Druck) geht, vor. Die Wellenlängenänderung dürfte bei H-Atomen mit 4 MeV Energie ungefähr 20 Å für die H_β-Linie betragen. Bei Beobachtungen unter genau 90° zur Strahlrichtung ist der Effekt 2. Ordnung nicht viel kleiner als der 1. Ordnung. (Physic. Rev. [2] 70. 227. 1/15. 8. 1946. Washington, Naval Res. Labor. u. Chapel Hill, N. C., Univ.) 333.78

Schuyler M. Christian, *Integration von $\sin^2 x dx/x$* . Vf. bringt in einer Tabelle Werte des bestimmten Integrals: $\int \frac{\sin^2 x}{x} dx$, das bei der Behandlung einiger physikal. Probleme benötigt wird. (Physic. Rev. [2] 69. 546. 1/15. 5. 1946. Agnes Scott Coll.) 333.78

Claire Marton und Samuel Sass, *Ein Schrifttumsnachweis für die Elektronenmikroskopie*. III. Mitt. (II. vgl. J. appl. Physics 15. [1944.] 575; vgl. auch RATHBUN, EASTWOOD u. ARNOLD, C. 1947. 484.) Diese Bibliographien enthalten einen großen Teil der frühen deutschen Arbeiten auf dem Gebiet der Elektronenmikroskopie. Es ist jedoch nicht erkenntlich, welche Arbeiten sich auf hochauflösende Mikroskopie beziehen. Für die ab 1939 beginnenden amerikan. Arbeiten dieses Gebietes stellt die Sammlung eine wichtige u. nützliche Quelle dar. Insgesamt werden ca. 660 Arbeiten u. ca 70 Patente nachgewiesen. (J. appl. Physics 16. 373—78. Juli 1945. Palo Alto, Calif., Stanford Univ., Div. of Electron Optics; Ann Arbor, Mich., Univ. of Michigan.) 317.81

R. G. E. Hutter, *Die Elektronenoptik der Massenspektrographen und der zur Geschwindigkeitsfokussierung dienenden Anordnungen*. Die bekannten Resultate der Theorie des Massenspektrographen u. der Anordnungen zur Geschwindigkeitsfokussierung werden auf einem neuen Wege abgeleitet, der einfacher als der bisherige ist u. die elektronenopt. Natur der ablenkenden u. fokussierenden Feldeigg. deutlicher in Erscheinung treten läßt. (Physic. Rev. [2] 67. 248—53. 1/15. 4. 1945. California, Stanford Univ.) 317.81

L. Brillouin, *Der Einfluß der Raumladung auf die Bündelung von Elektronenstrahlen*. Kurze Mitt. (Vgl. nachst. referierte Arbeit. (Physic. Rev. [2] 69. 700. 1/15. 6. 1946. Harvard Univ., Cruft Labor.) 251.81

L. Brillouin, *Der Einfluß der Raumladung auf die Bündelung von Elektronenstrahlen*. Unter Benützung einer von LLEWELLYN angegebenen Integrationsmeth. berechnet Vf. die Elektronenbahnen zwischen ebenen Elektroden im Vakuum, wobei bes. Bahnen berücksichtigt werden, die einander kreuzen, wie dies bei bündelnden Elektrodensystemen zur Diskussion steht. Im einzelnen werden die Diode mit u. ohne Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen, der geschwindigkeitsmodulierte Strahl u. das ebene Magnetron behandelt. (Physic. Rev. [2] 70. 187—96. 1/15. 8. 1946. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Cruft Labor.) 251.81

B. v. Borries und E. Ruska, *Zur Entwicklung des Elektronenübermikroskops mit elektrostat. Linsen*. Im Rahmen der immer wieder in der Literatur auftauchenden Polemik über Prioritätsfragen auf dem Gebiet der Elektronenmikroskopie nehmen Vff. eingehend Stellung gegen eine histor. Zusammenstellung über die Entw. des Elektronenmikroskops (C. 1941. II. 511) von BRÜCHE. Verschied. Aussagen des BRÜCHESchen Berichtes werden in dem Sinne berichtet, daß die Verdienste der Vff. an der Entw. des Gerätes deutlicher in Erscheinung treten. In einer anschließenden Bemerkung von E. BRÜCHE wird eine erneute Stellungnahme zu den strittigen Punkten unter Hinweis darauf abgelehnt, daß der Deutschen Physikal. Gesellschaft eine eingehende Erwiderung zugeleitet worden ist. (Z. Ver. dtsh. Ing. 88. 686—87. 23/12. 1944.) 251.81

Albert F. Prebus, Ignace Zlotowski und Gabriel Kron, *Die Anwendung der Netzwerkanalyse auf einige elektronenoptische Probleme*. Die Differentialgleichung der Elektronenbahn im rotationssymm. elektromagnet. Felde entspricht der Differentialgleichung für die Spannungsverteilung auf einer idealen inhomogenen Übertragungsleitung. Wählt man deren spezif. Impedanzen als Funktionen der unabhängigen Variablen z (Koordinate in Achsenrichtung) u. der Parameter $H(z)$ u. $\Phi(z)$ (magnet. Feldstärke u. Potential auf der Achse), so kann man mit der Meth. der Netzwerkanalyse rasch genaue numer. Lösungen der Bahngleichung erhalten. (Physic. Rev. [2] 67. 202. 1/15. 3. 1945. Ohio, State Univ. u. General Electric Co.) 317.81

Ignace Zlotowski und Albert F. Prebus, *Berechnung der Elektronenbahnen in elektrostat. Linsen von axialer und ebener Symmetrie*. Die Netzwerkanalyse wird angewandt auf die Best. der Hauptpunkte elektrostat. Linsen. Man gewinnt prakt. wichtige Daten über die Abhängigkeit der opt. Linseneigg. von den Elektrodenparametern üblicher elektrostat. Linsen. (Physic. Rev. [2] 67. 203. 1/15. 3. 1945. Ohio State Univ.) 317.81

L. Marton und K. Bol, *Herabsetzung der sphärischen Aberration in starken Magnellinsen*. Das gewöhnliche, aus einer starken Linse bestehende Objektiv soll nach diesem Vorschlag durch eine starke Linse ersetzt werden, die nur ein virtuelles Bild erzeugt, u. eine oder mehrere damit kombinierte schwache Linsen, die dann ein reelles Bild erzeugen. Für gleiche Vergrößerung soll ein so zusammengesetztes Objektiv einen um 10% kleineren Aberrationsfehler haben als ein aus einer starken Linse bestehendes System. (Physic. Rev. [2] 70. 447. 1/15. 9. 1946. Stanford Univ.) 317.81

James Hillier, *Weitere Verbesserungen der Auflösung des Elektronenmikroskops*. Die theoret. Auflösungsgrenze des magnet. Elektronenmikroskops wird zwischen $5 \text{ u. } 10 \text{ \AA}$ errechnet, prakt. wurden bisher unter bes. günstigen Bedingungen gelegentlich optimal 20 \AA erzielt. Neuere Unters. des Vf. führten zu einer leistungsfähigeren Elektronenquelle u. in Verb. damit zu einer kräftigeren Beleuchtung des Objektes. Ferner wurden die sonstigen elektronenopt. Eigg. der Geräte weiter verbessert, durch die u. a. die visuelle Beobachtung bei Vergrößerungen bis zu 300000 ermöglicht wird. Mit einer bes. exakt justierten magnet. Linse konnte Vf. Auflösungen bis zu 13 \AA oder besser erzielen. Als Maß für die Auflösung können drei Meßwerte herangezogen werden: 1. Abstand zweier Partikel von Mitte zu Mitte oder 2. Helligkeitsabfall an der Kante des Bildes einer Partikel (Kontruschärfe) oder schließlich 3. Beobachtung der FRESNELSchen Beugungserscheinungen an einer scharfen Bildkante. Die im Labor. des Vf. erzielten maximalen Auflösungen ergaben sich zu 13 \AA nach 1, zu $8,5 \text{ \AA}$ nach 2 u. zu $10,6 \text{ \AA}$ nach 3. Im Mittel ergibt das eine Auflösung von $10,5 \text{ \AA}$. (J. appl. Physics 17. 307—09. April 1946. Princeton, N. Y., RCA-Labor.) 251.81

A. M. Cravath, A. E. Smith, J. R. Vinograd und J. N. Wilson, *Die Herstellung elektronenmikroskopischer Präparate zur Bestimmung der Verteilungsfunktion von Partikelgrößen in wäßrigen Suspensionen*. Vff. schildern experimentelle Schwierigkeiten bei der Herst. von Ndd. von Polystyrolatex auf einem Celluloseesterfilm, deren Überwindung 1. durch besondere Vorbehandlung des Filmes u. 2. durch Ndd. des Latex aus bes. fein verteiltem Nebel gelungen ist. Zu 1: Der Celluloseacetatbutyratfilm wird mit einer 10%ig. NaOH-Lsg. behandelt. Diese Präparation des Filmes führt zu einer Red. des Kontaktwinkels zwischen diesem u. dem niedergeschlagenen Objekttröpfchen. Infolgedessen werden die zu beobachtenden Partikel bes. fein verteilt, während nicht vorbehandelte Filme unregelmäßige Anhäufungen zeigen. (J. appl. Physics 17. 309—10. April 1946. Emeryville, Calif., Shell Development Co.) 251.81

James Hillier und Edward G. Ramberg, *Bildsäume und Objektivasymmetrien im Elektronenmikroskop*. Die Abweichungen des magnet. Objektivfeldes von der Rotations-symmetrie bedingen eine prakt. Grenze des Auflösungsvermögens. Bildsäume stellen ein scharfes Kriterium für solche Asymmetrien dar. Sie lassen sich deuten auf der Grundlage der FRESNELSchen Beugung, wenn die Phasenbeziehungen zwischen den interferierenden Wellen berücksichtigt werden. Da die auf Grund von Rechnungen für notwendig gehaltene Genauigkeit der Polschuhe an Form u. Materialhomogenität schwer verwirklichtbar ist, wurde ein Objektiv gebaut, das nachträglich korrigiert werden kann. (Physic. Rev. [2] 70. 113. 1/15. 7. 1946. RCA Laborr.) 317.81

H. C. O'Brien jr., *Pigmentdispersionsmethoden für Elektronenmikroskopie*. Es wird eine Meth. zur Darst. einer Pigmentdispersion für die Elektronenmikroskopie beschrieben, nach der das Pigment — ZnO — zuerst mit W. benetzt u. hierauf in einer Lsg. von Celluloseacetat dispergiert wird. Zur Herst. wird 0,1g Pigment mit einer 1%ig. wss. Lsg. von Stamblex-B zu einer Paste verührt. Nach Zugabe von einigen Tropfen Methyläthylketon, das 1% Ricinusöl enthielt, u. Durcharbeiten wurden 2 Tropfen Celluloseacetatgallerte in Methyläthylketon gegeben u. hierauf nochmals so viel Keton, daß eine Suspension entstand. Bringt man einen Tropfen dieser Suspension auf W., so bildet sich leicht ein gleichmäßiger Film. Eine weitere Meth. besteht in der Benutzung eines elektrostat. Dispersionsapparates. (J. appl. Physics 16. 370—72. Juni 1945. Monaca, Pa., St. Joseph Lead Co.) 110.81

H. M. Agnew, W. C. Bright und D. K. Froman, *Verteilung der Neutronen in der Atmosphäre*. Kurze Mitt. zu der C. 1948. I. 1375 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 70. 102. 1/15. 7. 1946. Los Alamos Labor.) 110.82

Donald J. Hughes, *Die Masse des Neutrons*. Vf. diskutiert den neuerdings von SUN (Physic. Rev. [2]. 69. [1946.] 240) angegebenen Wert für die M. des Neutrons. Unter Benutzung eines neuen Wertes für die Bindungsenergie des Deutons ($2,185 \pm 0,006$ MeV) erhält er für den Massenunterschied zwischen Neutron u. Proton den Wert $0,000807 \pm 0,0000068$ bzw. $751 \pm 6,3$ KeV. Unter Benutzung des von MATTAUCH angegebenen Wertes für die M. von H^1 ($1,008130 \pm 0,0000033$) ergibt sich für die M. des Neutrons der Wert $1,008937 \pm 0,0000075$ gegenüber $1,00892 \pm 0,00004$ (SUN). (Physic. Rev. [2]. 70. 219. 1/15./8. 1946. Chicago, Ill., Argonne National Labor.) 251.82

G. C. Wick, *Eine Anwendung der Fokker-Planck-Gleichung auf das Energiespektrum der thermischen Neutronen*. Die zuerst von RAYLEIGH zum Studium des therm. Gleichgewichtes eines schweren Partikels mit einem Gas leichter Moll. benutzte FOKKER-PLANCK-Gleichung kann auch auf den entgegengesetzten Fall eines leichten Partikels u. eines Gases schwerer Moll. angewandt werden. Vf. hat daher die Gleichung zum Studium der Verlangsamung von Neutronen in Paraffin herangezogen. Bei Benutzung der berechneten Wirkungsquerschnitte gelangt man zu der Gleichung:
$$\frac{\partial}{\partial y} [(y - \frac{3}{2})F] - \frac{1}{r} F, \text{ wobei } y \text{ die Energie, } F \text{ die Verteilungsfunktion, } \delta \text{ Relaxationszeit}$$
 ($\sim 10 \mu\text{sec}$) u. r die mittlere Lebenszeit eines Neutrons in Paraffin ist. Die Gleichung dürfte auch geeignet sein. Abweichungen von der MAXWELLSchen Verteilung zu untersuchen. (Physic. Rev. [2] 70. 103. 1/15. 7. 1946. Notre Dame Univ.) 333.82

E. Fermi und W. H. Zinn, *Reflexion von Neutronen an Spiegeln*. Die Tatsache, daß Neutronen von Atomen gestreut werden, läßt erwarten, daß verschied. Mineralien auch einen Refraktionsindex haben. $n-1$ ist positiv oder negativ u. von der Größenordnung 10^{-6} . Für $n < 1$ muß, ähnlich wie bei Röntgenstrahlen, bei Winkeln von einigen Min. Totalreflexion erwartet werden. An Spiegeln aus Graphit, Glas, Al, Be, Cu, Zn, Ni u. Fe wurde tatsächlich starke Reflexion bis zu Winkeln von $10'$ beobachtet. (Physic. Rev. [2] 70. 103. 1/15. 7. 1946.) 286.82

G. Placzek, *Über die Theorie der Verlangsamung von Neutronen in schweren Substanzen*. Rein theoret. Arbeit. Es wird zunächst eine strenge Lsg. der Integralgleichung für die sta-

tionäre Energieverteilung im Falle der Verlangsamung ohne Einfang gegeben; in diesem Zusammenhang wird der mittlere Energieverlust diskutiert. Für den Fall von Gemischen wird gezeigt, daß für Gemische einer leichten u. einer schweren Substanz Konz. existieren, für die die Energieverteilung am Beginn ganz durch den Energieverlust in der schweren Substanz u. am Ende durch den in der leichten Substanz bestimmt wird. Bei der Besprechung des Einfangs wird gezeigt, daß die Lösung eine einfache Form annimmt, wenn das Verhältnis der mittleren freien Weglängen für Streuung u. Einfang nur langsam sich über Energiegebiete von der Größenordnung des mittleren Energieverlustes ändert. Ausführlich behandelt werden der Fall des $1/v$ -Einfangs sowie die Einflüsse der chem. Bindung auf die Energieverteilung. Abgeleitet wird zum Schluß ein Ausdruck für die Diffusion u. seine Massenabhängigkeit. (Physic. Rev. [2] 69. 423—38. 1/15. 5. 1946. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.) 110.82

Herbert L. Anderson, Enrico Fermi und Leona Marshall, Erzeugung von Neutronen geringer Energie durch Filtern mit Graphit. Neutronen von kleinerer Energie als der therm., wurden durch Filtern von therm. Neutronen durch einen 23 cm langen Graphitblock erzeugt. In einem solchen Block werden die Neutronen, deren Wellenlänge kleiner ist als die größte BRAGG-Wellenlänge in Graphit (6,69 Å), zerstreut. Absorptionsmessungen der gefilterten Neutronen in B ergaben eine effektive Wellenlänge von 7,15 Å, die einer Neutronentemp. von 18° K entsprechen. Der Wirkungsquerschnitt dieser Neutronen ist $0,70 \cdot 10^{-24}$ cm². Es wurde gezeigt, daß der Wirkungsquerschnitt teilweise durch die therm. Bewegung der Atome des Kristalls verursacht wird. Die gefilterten Neutronen zeigten Interferenzeffekte in Be, Bi u. S. Bei W. wurde der 4fache Streuquerschnitt beobachtet. (Physic. Rev. [2] 70. 815—17. 1/15/12. 1946. Chicago, Univ., Metall. Labor.) 286.82

Herbert L. Anderson, Enrico Fermi und Leona Marshall, Erzeugung von Neutronen geringer Energie durch Filtern mit Graphit. Kurze Mitt. zu der vorst. referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 70. 102. 1/15. 7. 1946.) 286.82

L. M. Chromtschenko, Interferenzerscheinungen bei der Streuung langsamer Neutronen. Eingehende zusammenfassende Darst. auf Grund der Literatur bis 1944. (Успехи физических Наук [Fortschr. physik. Wiss.] 28. 69—98. 1946.) 270.82

L. B. Borst, A. J. Ulrich, C. L. Osborne und B. Hasbrouck, Brechung bei Neutronen und Neutronenabsorptionsspektren. Vff. haben ein Kristall-spektrometer für die Brechung von Neutronen konstruiert. Ein gerichteter Neutronenstrahl von einer Graphit-Uranium-Spitze passiert nach der Brechung einen zweiten Kollimator u. dann einen Borzähler. Eine bes. große Intensität wurde erhalten, indem man einen von einem Quarzkristall mit variabler Krümmung reflektierten Strahl benutzte. Das Kristallspektrometer wurde auch zum Studium von Neutronenabsorptionsspektren mehrerer Elemente mit großem therm. Wirkungsquerschnitt verwandt. Für den Resonanzfall gilt folgende Formel nach BREIT-WIGNER:

$$\sigma \sqrt{E} = \sigma_0 \sqrt{E_0} / 1 + \left(\frac{E - E_0}{r} \right)^2,$$

wobei σ = Gesamtquerschnitt für die Resonanz; E_0 = Resonanzenergie; r = Resonanzbreite. σ u. σ_0 in cm²; E, E_0 u. r in eV. (Physic. Rev. [2] 70. 108. 1/15. 7. 1946. Oak Ridge, Tenn., Clinton Laborr.) 333.82

Edward M. Fryer, Durchgang geschwindigkeitsausgewählter Neutronen durch magnetisiertes Eisen. Die Zunahme der durchgelassenen Intensität langsamer Neutronen durch Eisen mit der Magnetisierung des Eisens wurde durch Anwendung eines Neutronengeschwindigkeitsselektors gemessen. Für verschied. Neutronengeschwindigkeiten u. verschied. Grad der Magnetisierung wurden Durchlässigkeitswerte erhalten. Werte, die für Neutronen mit einer DE BROGLIE-Wellenlänge von $2,37 \cdot 10^{-8}$ unter verschied. Magnetisierungsbedingungen erhalten wurden, machen die Best. eines Faktors möglich, durch welchen die Zunahme der Durchlässigkeit infolge unvollständiger magnet. Sättigung red. wird. Die Korrektur der Werte für unvollständige Sättigung erlaubt die Berechnung der Änderung des Eisen-Neutronquerschnittes für vollständig gesätt. Eisen für Neutronen mit DE BROGLIE-Wellenlängen von $1,3$ — $3,0 \cdot 10^{-8}$ cm. Wie durch die Theorie vorhergesagt, wurde gefunden, daß die relative Änderung der Durchlässigkeit mit der Wellenlänge der Neutronen zunimmt. Die Größe der relativen Änderungen wurde jedoch 3—4 mal so groß gefunden, wie sie durch HALPERN, HAMERMESH u. JOHNSON vorausgesagt wird. (Physic. Rev. [2] 70. 235—44. 1/15. 9. 1946. Stanford, Cal., Univ., Dep. of Physics.) 387.82

H. T. Richards, Lyda Speck und I. H. Perlman, Neutronenspektren. Durch Rückstoßprotonen wurden in photograph. Emulsionen die Neutronenspektren von Po-B u. Po-Be aufgezeichnet. Die Emulsionen wurden mit monochromat. Neutronen der Rkk. ⁷Li(p, n)

⁷Be u. D-D geeicht: Die Verwendung von dicken (200 μ) Emulsionen auf Glas wird beschrieben. Das Neutronenspektr. von Po-B hat bei 2,5 MeV ein breites Maximum, das auf 0 extrapoliert bei 6 MeV liegt. Das von Po-Be hat ein Maximum zwischen 2 u. 3 MeV, aber eine mittlere Energie von mehr als 4 MeV u. erstreckt sich über 10 MeV. Große Neutronenintensitäten wurden bei Energien kleiner als 2 MeV nicht gefunden. (Physic. Rev. [2] 70. 118. 1/15. 7. 1946. Los Alamos Labor.) 286.82

Bernard T. Feld, *Vorschlag eines Neutronenspektrometers in dem Bereich von 10 bis 1000 keV*. Die Rk. (n,p) kann nach Meinung des Vf. zur Herst. eines Neutronenspektrometers verwandt werden, indem ein Zähler mit einem Gas gefüllt wird, dessen Kerne an der Rk. (n,p) beteiligt sind. Die Rkk., die am meisten für die Anwendung geeignet erscheinen, sind ¹⁴N(n,p)¹⁴C u. ³⁵Cl(n,p)³⁵S. Voraussetzung des Verf. ist die Kenntnis der Wirkungsquerschnitte der Reaktionen. Für die Rk. ¹⁴(n,p)¹⁴C sind die Querschnitte sorgfältig erforscht, während Unters. über die Querschnitte für schnelle Neutronen bei der Rk. ³⁵U(n,p)³⁵S noch ausstehen, so daß über die Brauchbarkeit dieser Rk zur Herst. eines Neutronenspektrometers noch nicht entschieden werden kann. Die Verwendung der (n,p)-Rk. bietet viele Vorteile. (Physic. Rev. [2] 70. 429. 1/15. 9. 1946. Cambridge. Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Dep. of Physics.) 333.82

M. L. Goldberger und Frederick Seitz, *Brechung und Streuung von Neutronen durch Kristalle*. Die Brechung u. Streuung von Neutronen wird auf G- und der zuerst von FERMI benutzten Meth. theoret. diskutiert. Es wird angenommen, daß der Kern des kristall. Materials Neutronen streut u. absorbiert; die benützte Näherung ist jedoch nur dann brauchbar, wenn der durch den Kern verursachte Phasenwechsel der Wellenfunktion klein ist. Diese Bedingung wird für langsame Neutronen von einer großen Zahl von Kernen befriedigt. Im Gebiet langer Wellen verhält sich das Medium wie ein durch einen Brechungsindex n u. durch einen Extinktionskoeff. k charakterisiertes opt. Medium, die durch die Gleichung $n = 1 + n_0 \pm \Sigma_p \pm 2\pi/k^2 (\sigma p_0/4\pi)^{1/2}$, $n = n_0 \Sigma_p \sigma p_0^{1/2} k$ gegeben sind, wobei: n_0 = Zahl der Atome oder Moll. im Einheitsvolumen, k = Wellenzahl des Neutrons u. p = Summe aller das Mol. bildenden Atome. Das \pm -Zeichen bezieht sich auf den Phasenwechsel des entsprechenden Kernes. Es wird gezeigt, daß diese Gleichungen gültig sind, wenn die BRAGGSchen Beziehungen versagen. Das Problem der Neutronenstreuung wird ähnlich dem der dynam. Theorie der Röntgenstreuung behandelt, u. die damit erzielten Ergebnisse sind denen bei der Röntgenstreuung ähnlich. (Physic. Rev. [2] 70. 116. 1/15. 7. 1946. Chicago, Univ. and Carnegie Inst. of Technol.) 286.82

William J. Sturm und Solomon Turkel, *Studium der Neutronenresonanzen mit einem Kristallspektrometer*. Für eine Reihe von Elementen wurde der totale Wirkungsquerschnitt in Abhängigkeit von der Neutronenenergie gemessen. Es wurden starke Resonanzen beobachtet: Cd bei 0,182 eV, Gd bei 0,03 eV, Sm bei 0,096 eV, Eu bei 0,465 eV, Rh bei 1,28 eV, Ir bei 0,635, 1,35 u. 6,1 eV. Die starke Absorption der therm. Neutronen von Dy zeigt ein negatives Energieniveau. (Physic. Rev. [2] 70. 103. 1/15. 7. 1946. Chicago, Ill., Argonne National Labor.) 286.82

Boyce D. McDaniel, *Resonanzen langsamer Neutronen in Indium*. Mit einem Neutronenstrahlspektrometer wurde der Neutronenwirkungsquerschnitt für die Absorption in In in Abhängigkeit von der Neutronenenergie in dem Gebiet von 0,017–50 eV bestimmt. Die bei den Messungen benutzten Absorberdicken betragen 0,0227, 0,246, 0,907, 2,754 u. 4,05 g cm². Beobachtet wurde eine starke Resonanz bei 1,44 eV u. zwei schwächere Resonanzen bei ca. 3,7 u. 9,0 eV. Eine genaue Analyse der starken Resonanz zur Best. der Parameter in der BRIT-WIGNERSchen Einniveauformel ergab für den maximalen Wirkungsquerschnitt bei der Resonanz einen Wert von $\sigma_0 = (26\,400 \pm 6\,500) \cdot 10^{-24}$ cm²/Atom u. eine Gesamtbreite von $\gamma = 0,085 \pm 0,01$ eV. Für die beiden schwachen Resonanzen ergaben sich nur angenähert Werte für σ_0 , u. zwar $220 \cdot 10^{-24}$ bzw. $67 \cdot 10^{-24}$ cm²/Atom für die 3,7- bzw. 9 eV-Niveaus. (Physic. Rev. [2] 70. 832–41. 1/15. 12. 1946. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.) 110.82

R. N. Little, R. W. Long und C. E. Mandeville, *Die Streuung von Neutronen durch Magnesium*. Vf. haben die Verteilung von 2,50 MeV-Neutronen, die durch die $D + D$ -Rk. erzeugt wurden, nach der Streuung durch Mg bestimmt. Die Meth. war ähnlich der, die man bei der Streuung von Neutronen durch Pb benutzte. Die Energien der gestreuten Neutronen wurden in einer Nebelkammer gemessen. Etwa 8000 stereoskop. Aufnahmen von Expansionen wurden hergestellt u. dabei 863 Spuren in einem Raumwinkel von 10° von der Neutronenquelle festgehalten. Das Energiespektr. ergab für Mg eine niedrigste Erregungsenergie von 1,30 MeV über dem Grundzustand. Die auf Grund der Meßergebnisse angestellten Berechnungen lieferten unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen für die elast. Streuung Wirkungsquerschnitte von $1,6 \cdot 10^{-24}$ cm², für die unelast. Streuung

solche von $0,6 \cdot 10^{-24}$ cm². Die Arbeit enthält eine genaue Beschreibung u. Abb. der Apparatur. (Physic. Rev. [2] 69. 414. 1/15. 5. 1946. Houston, Tex., Rice Inst.) 333.82

J. H. Manley, H. M. Agnew, H. H. Barschall, W. C. Bright, J. H. Coon, E. R. Graves, T. Jorgensen und B. Waldman, *Elastische Rückwärtsstreuung von d-d-Neutronen*. Es wurde ein richtungsempfindlicher Detektor für Neutronen gebaut, der aus einer kugelförmigen Ionisationskammer mit Paraffinbelag u. Ar-Füllung bestand. Die Empfindlichkeit stieg rapid mit der Neutronenenergie an, so daß prakt. nur elast. gestreute Neutronen u. solche mit geringem Energieverlust registriert wurden. Bei 3,1 MeV Neutronenenergie wurde der Wirkungsquerschnitt von C, BeO, Al, SiC, Fe, Al₂O₃, Pt, Au u. Pb gemessen, teilweise in Übereinstimmung mit anderen Experimenten. (Physic. Rev. [2] 70. 602—05. 1/15. 11. 1946. Santa Fé, N. Mex., Univ. of California, Los Alamos Sci. Labor.) 388.82

J. M. Jauch, *Über den nichtelastischen Photoeffekt bei Deutonen*. Es wird ein Experiment zur Unterscheidung zwischen den beiden Mesonentheorien der Kernkräfte angegeben. Diejenige mit starker Kopplung verlangt die Existenz angeregter Nucleonenzustände mit verschied. Spin u. Ladungswerten. Nach den letzten Berechnungen hat der erste angeregte Zustand des Nucleons eine Anregungsenergie von $e = 45$ MeV. Für γ -Strahlen mit einer Energie größer als $e + 2,17$ MeV ist ein nichtelast. Photoeffekt bei Deutonen möglich, wobei die herausfliegenden Teilchen im angeregten Zustand sind. Das Verhältnis des nichtelast. zum elast. Wirkungsquerschnitt berechnet sich mittels der Störungstheorie zu 0,07, so daß nun zwischen starker u. schwacher Kopplung, bei der keine derartigen angeregten Zustände vorkommen, experimentell unterschieden werden kann. (Physic. Rev. [2] 69. 252. 1/15. 3. 1946. Princeton Univ.) 286.82

P. Caldirola, *Relativistische Korrektur bei Berechnung des magnetischen Momentes des Deutons*. Beitrag zur Kenntnis der exakten Gesetze, wie die magnet. Momente von Kernen sich aus denen der Kernbausteine zusammensetzen. MARGENAU (C. 1940. II. 2123) hat zuerst auf die Abhängigkeit des magnet. Moments von der kinet. Energie hingewiesen. Vf. benutzt die von PAULI erweiterte DIRAC-Gleichung für Partikel mit dem Spin 1/2. Lösung erfolgt auf dem Weg der Störungsmeth. unter Zuhilfenahme von Kugelfunktionen bei der Integration. Aus den Berechnungen resultieren für die relativist. Korrekturen der magnet. Momente von Proton u. Neutron $\Delta\mu_p \approx -0,072 \bar{T} \mu_0$; $\Delta\mu_n \approx -0,645 \bar{T} \mu_0$, worin \bar{T} die mittlere kinet. Energie bedeutet. Die Differenzen gegenüber MARGENAU'S Resultaten werden diskutiert. (Physic. Rev. [2] 69. 608—10. 1/15. 6. 1946. Pavia, Italien, Univ., Ist. di Fisica.) 224.82

R. G. Sachs, *Magnetische Momente von leichten Kernen*. Magnet. Momente von „konjugierten Kernen“ (Zahl der Protonen des einen = Zahl der Neutronen des anderen u. umgekehrt) sind Ausgangspunkt für die Berechnung der Wellenfunktionen von selbstkonjugierten Kernen (Zahl der Protonen = Zahl der Neutronen). Durchführbar ist die Berechnung nur, wenn das COULOMBSche Feld der Protonen vernachlässigt werden kann, das trifft bei leichten Kernen zu; außerdem muß das magnet. Moment der selbstkonjugierten Kerne gemessen sein, das ist nur bei den stabilen, doppelt ungeraden Kernen ²H, ⁶Li, ¹⁰B u. ¹⁴N der Fall. Für diese ist in einer Tabelle die Verteilung der Terme bei RUSSELL-SAUNDERS-Kopplung prozentual angegeben. Könnten magnet. Momente radioakt. Kerne gemessen werden, würde dies eine Erweiterung der Meth. bedeuten. Die Berechnung erfolgte unter Annahme von Additivität der magnet. Einzelmomente von Proton u. Neutron. (Physic. Rev. [2] 69. 611—15. 1/15. 6. 1946. Aberdeen Proving Ground, Md., Ballistic Res. Labor.) 224.83

Arthur Roberts, Yardley Beers und A. G. Hill, *Die Messung des Kernspins, des magnetischen Moments und der Hyperfeinstrukturtrennung mit einer Mikrowellen-Frequenzmodulations-Methode*. Die Hochfrequenzzerlegung des ²S_{1/2} Grundzustands des ¹³³Cs-Isotops hat eine Übergangsfrequenz von 9192,6 MHz. Da der Spin von ¹³³Cs 7/2 ist, besteht die schwache ZEEMAN-Aufspaltung aus 15 Linien, nämlich 8 π - u. 7 σ -Komponenten. Einatomiger Cs-Dampf wird dann infolge der Permeabilitätsänderung in der Nähe des Resonanzübergangs die Resonanzfrequenz ändern. Die ZEEMAN-Übergangsfrequenz kann durch Änderung des Magnetfeldes geändert werden. Vf. beobachteten 14 der 15 entstehenden Linien, wenn einige mg Cs-Dampf von $4 \cdot 10^{-2}$ mm Druck in den frequenzkontrollierten Resonanzkreis eines stabilisierten Oszillators nahe bei 9192,6 MHz gebracht u. die 30-Hz-Komponente des durch einen Empfänger für Frequenzmodulation hörbaren Signals beobachtet wurde; dabei wurde das schwache äußere Magnetfeld mit 30 Hz moduliert. Die beobachteten Frequenzabweichungen, die Linienform, die Linienbreite, die Linientrennung u. Hochfrequenzenergie sind in Übereinstimmung mit den theoret. Erwartungen. (Physic. Rev. [2] 70. 112. 1/15. 7. 1946. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) 286.83

F. Bloch, W. W. Hansen und Martin Packard, Kerninduktion. Da kernmagnet. Momente im konstanten Magnetfeld eine kleine paramagnet. Polarisation ergeben, so wird diese um ein senkrecht zum konstanten Feld angeordnetes oscillierendes Feld in einer Breite präzessieren, die abnimmt, wenn die Frequenz sich der LAMOR-Frequenz nähert. Dieser Effekt wird durch eine senkrecht zu beiden Feldern angeordnete Spule nachgewiesen. Bei 2 voneinander verschied. Frequenzen ist das jeweilige Verhältnis der Feldstärke zu der Frequenz konstant u. innerhalb des experimentellen Fehlers bei Verwendung von W. gleich dem von KELLOG, RABI RAMSEY u. ZACHARIAS (C. 1942. I. 453) gefundenen g -Wert für Protonen. (Physic. Rev. [2] 69. 127. 1/15. 2. 1946. Stanford Univ.) 286.83

F. Bloch, W. W. Hansen und Martin Packard, Kerninduktion. (Vgl. vorst. Ref.) (Physic. Rev. [2] 69. 680. 1/15. 6. 1946. Stanford Univ.) 286.83

Martin Packard, W. W. Hansen und Felix Bloch, Kerninduktion. (Vgl. vorst. Ref.) Um den oben geschilderten Effekt zu beobachten, wurde das horizontale Feld H_z mit 60 Hz geändert, so daß $1650 < H_0 < 2200$ u. $\Delta H \sim 50$ Gauß. Das Wechselfeld H_x mit einer Amplitude von ca. 5 Gauß u. einer Frequenz zwischen 7,7 u. 10,7 MHz wurde durch eine Spule mit horizontaler Achse erzeugt. Eine weitere in dieser senkrecht dazu angebrachte Spule diente zur Aufnahme der durch die Rotationsmomente induzierten Spannung, die verstärkt auf eine BRAUNsche Röhre gegeben wurde. Das W., das zur Messung der Protonenmomente benutzt wurde, befand sich in einem kleinen Glasbehälter im Innern der 2. Spule. Auf diese Weise konnte die vollständige magnet. Resonanzkurve aufgenommen werden. (Physic. Rev. [2] 69. 680. 1/15. 6. 1946. Stanford Univ.) 286.83

Emilio Segré, Ein Paradoxon bei der Kernisomerie. Enthält ein zweiatomiges Mol. zwei gleiche Kerne, die der BOSE Statistik genügen u. deren mögliche Rotationszustände ungerade sind, so werden durch Anregung eines Kernes alle Rotationszustände einschließlich 0 möglich. Wenn nun ein Kern durch isomeren Übergang ohne Änderung des Rotationszustandes in den Grundzustand übergeht, ist ein Modell mit der Rotation 0 gebildet, was widerspruchsvoll ist. Ein Ausweg kann darin gesehen werden, daß der Übergang energet. ausgeschlossen ist oder daß das Mol. unter Änderung des Rotationszustandes angeregt wird. (Physic. Rev. [2] 70. 445. 1/15. 9. 1946. Berkeley, Univ. of California.) 204.83

H. C. Torrey, E. M. Purcell und R. V. Pound, Theorie der magnetischen Resonanzabsorption durch Kernmomente in festen Stoffen. Es ist theoret. vorauszusagen, daß ein diamagnet. fester Stoff mit Atomkernen des Spins l u. des magnet. Kernmoments μ in einem magnet. Gleichfeld $H:2l + 1$ ZEEMAN-Aufspaltungen der Stärke $\mu H/l$ zeigt. Wenn ein magnet. Radiofrequenzfeld senkrecht zu H in der Nähe der Resonanzfrequenz angewendet wird, so finden Übergänge aus den einzelnen ZEEMAN-Niveaus statt, die zur Energieabsorption führen. Damit kann auch eine Präzisionsmessung der gyromagnet. Konstanten g vorausgesagt werden. (Physic. Rev. [2] 69. 680. 1/15. 6. 1946. Massachusetts Inst. of Technol., Radiation Labor. u. Harvard Univ.) 319.83

H. C. Torrey, E. M. Purcell und R. V. Pound, Theorie der magnetischen Resonanzabsorption durch Kernmomente in festen Stoffen. Im Anschluß an die rechner. Voraussage (vgl. vorst. Ref.) wurde an Protonen im Paraffin bei Raumtemp. eine Resonanzabsorption bei 29,8 MHz gemessen, u. zwar in quantitativer Übereinstimmung mit der Theorie bei $H = 711$ Oe u. mit einer Halbwertsbreite von 10 Oe. Dagegen ergab sich die Relaxationszeit abweichend von der Berechnung zu weniger als 1 Minute. (Physic. Rev. [2] 69. 681. 1/15. 6. 1946. Harvard Univ. u. Massachusetts Inst. of Technol., Radiation Labor.) 319.83

Marcellus L. Wiedenbeck, Bemerkung über die Lebensdauer metastabiler Zustände. Die verfügbaren Daten über rund 40 γ -strahlende metastabile Zustände isomerer Kerne wurden mit den derzeitigen Theorien verglichen. Fast alle Punkte liegen in der Nähe von zwei geraden Linien, wenn $\log \text{sec}^{-1}$ gegen E (MeV) aufgetragen wird. Diese Linien fallen in die Nähe der von BETHE (C. 1937. II. 2484) für elektr. 2^+ - u. 2^- -Polstrahlung berechneten. (Physic. Rev. [2] 69. 567—69. 1/15. 6. 1946. Notre Dame, Ind., Univ.) 194.85

L. B. Borst und J. J. Floyd, Studien zur Spaltbarkeit. Vff. haben eine besondere photograph. Emulsion mit geringer allg. Empfindlichkeit entwickelt, in der Spaltbruchstücke an ihren Spuren zu erkennen sind. Diese selektiven Eigg. bilden die Grundlage zur Best. der therm. Spaltbarkeit mehrerer Kernarten. Die photograph. Platten wurden einer streng therm. Neutronenquelle ausgesetzt. Die Spuren der Spaltbruchstücke auf den entwickelten Platten wurden mkr. untersucht. Die erhaltenen folgenden Werte sind wahrscheinlich untere Grenzwerte der Wirkungsquerschnitte der therm. Spaltung: $^{204}\text{Pb} < 1,7 \cdot 10^{-28} \text{ cm}^2$, $^{206}\text{Pb} < 1,1 \cdot 10^{-29} \text{ cm}^2$, $^{207}\text{Pb} < 1,1 \cdot 10^{-29} \text{ cm}^2$, $^{208}\text{Pb} < 5 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^2$, $^{209}\text{Bi} < 2,5 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^2$.

10^{-30} cm², $^{210}\text{Po} < 10^{-25}$ cm². (Physic. Rev. [2] 70. 107—08. 1/15. 7. 1946. Oak Ridge, Tenn., Clinton Laborr.) 333.85

Allen F. Reid und John R. Dunning, *Halbwertszeit von ^{14}C* . Mit einem GEIGER-Zählrohr wurde die β -Strahlung untersucht, die von Na_2CO_3 -Proben herrührte, die durch Einleiten von aus ^{14}C enthaltenden BaCO_3 -Proben entwickeltem CO_2 in NaOH erhalten worden waren. Es ergab sich für ^{14}C eine Zerfallskonstante von $1,47 \cdot 10^{-4} \text{ a}^{-1}$, entsprechend einer Halbwertszeit von 4700 Jahren. Der wahrscheinliche Fehler wird auf 5—10% geschätzt. $1 \text{ g } ^{14}\text{C}$ ist äquivalent 5,5 Curie oder 200000 Rutherford. (Physic. Rev. [2] 70. 431. 1/15. 9. 1946. New York, N. Y., Columbia Univ. u. Linwood, Pa., Houdry Process Corp.) 110.85

W. E. Bennett, T. W. Bonner, C. E. Mandeville und B. E. Watt, *Resonanzen bei der Zertrümmerung von Fluor mit Protonen*. Die Spannungsregulierung des elektrostat. Generators des RICE-Instituts wurde so verbessert, daß bei 1 MeV das Potential auf $\pm 150 \text{ V}$ genau gehalten werden konnte. Es wurden damit Protonen von 800—1400 keV erzeugt, die zur Zertrümmerung von ^{19}F verwendet wurden. Resonanzen für γ -Strahl-Emission wurden beobachtet bei 820, 862, 890, 927, 1076, 1107, 1122, 1161, 1274, 1335 u. 1363 keV, die eine Halbwertsbreite von 1,9—50 keV haben. Resonanzen für weiche Strahlung (Paare) wurden bei 832, 1100, 1220 u. 1362 keV beobachtet, deren Breite von 28—85 keV schwankt. Die unterschiedlichen Intensitäten u. Breiten können mit den verschied. Winkelmomenten der zertrümmernden Protonen u. den entstehenden α -Teilchen erklärt werden. (Physic. Rev. [2] 70. 882—90. 1/15. 12. 1946. Houston, Tex., Rice Inst.) 286.85

L. I. Schiff, *Diskussion der Fluor-Protonen-Resonanzen*. Die vorstehend referierten experimentellen Ergebnisse bei der Zertrümmerung von F durch Protonen werden auf Grund angeregter Zustände von ^{20}Ne u. ^{16}O diskutiert. Übereinstimmung mit den experimentellen Daten wird mit der Annahme eines O^+ -Niveaus (mit magnet. Dipolcharakter) für die γ -Strahlen u. eines O^+ -Niveaus für die Paare erzielt. (Physic. Rev. [2] 70. 891—93. 1/15. 12. 1946. Philadelphia, Pa., Univ., Dep. of Physics.) 2.6.85

Magdalene Kovács, *Die Anregungsfunktion der durch Po- α -Bombardement von Na erzeugten γ -Strahlung*. Es wird die Anregungsfunktion der schwachen γ -Strahlung mitgeteilt, die aus 2 Teilen besteht: Bei $2,7 \pm 0,1 \text{ MeV}$ beginnt die Kurve u. bleibt bald darauf konstant; bei $3,5 \pm 0,1 \text{ MeV}$ steigt sie dann schneller an. Der intensivere Teil der Strahlung wird einem zurückbleibenden angeregten ^{26}Mg -Zustand zugeschrieben, während der Anfang der Kurve nicht zugeordnet werden kann. (Physic. Rev. [2] 70. 895—96. 1/15. 12. 1946. Debrecen, Ungarn, Physikal. Inst.) 286.85

C. S. Cook, E. Journey und L. M. Langer, *Über das Zerfallsschema von ^{24}Na* . Chem. reines NaCl wurde mit 11-MeV-Deuteronen aus dem Cylotron bestrahlt. u. nach Abklingen der kurzen Perioden wurden die γ - γ Koinzidenzen u. die Einzelabsorption der 14,8-Stdn.-Periode in Pb gemessen. Bei größeren Absorberdicken haben die Kurven gleiche Neigung, die einer γ -Strahl-Energie von 3 MeV entsprechen. Aus den Messungen wird geschlossen, daß ein 2,76-MeV- γ -Strahl als eine Komponente auftritt. Weitergehende Schlüsse können aus diesen Messungen nicht gezogen werden. (Physic. Rev. [2] 70. 985—86. 1/15. 12. 1946. Bloomington, Ind., Univ.) 286.85

E. T. Clarke und John W. Irvine jr. *Experimentelle Ergebnisse mit 14-MeV-Deutonen*. In einer Tabelle werden Halbwertszeit, Strahlung, Reaktionsschema u. Zertrümmerungen pro Sek. u. Mikroamperestunde bei der Zertrümmerung von ^{23}Na , ^{24}Mg , ^{27}Al , ^{30}Si , ^{31}P , ^{37}Cl , ^{41}K , ^{52}Cr , ^{59}Co , ^{63}Cu , ^{81}Br , ^{88}Sr u. ^{130}Te mit 14-MeV-Deutonen bei (d, α) bzw. (d, p), (d, 2n) oder (d, n)-Rkk. mitgeteilt. (Physic. Rev. [2] 70. 893—94. 1/15. 12. 1946. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) 286.85

E. T. Clarke und John W. Irvine jr., *Kernanregungsfunktionen: 14-MeV-Deutonenreaktionen bei Cu, Mg und Al*. (Vgl. vorst. Ref.) Für die Herst. verschied. radioakt. Isotopen wurden die Anregungsfunktionen erhalten. Durch Bombardement einer Schicht von 24 Cu-Folien wurden die Kurven für die Rk. erhalten: $^{63}\text{Cu}(\text{d,p})^{64}\text{Cu}$ (12,8 h), $^{63}\text{Cu}(\text{d,2n})^{63}\text{Zn}$ (38 min), $^{65}\text{Cu}(\text{d,2n})^{65}\text{Zn}$ (250 d) u. $^{63}\text{Cu}(\text{d,\alpha})^{63}\text{Ni}$ (2,5 h). Der Wirkungsquerschnitt der (d,p)-Rk. beginnt bei 2 MeV, erreicht ein Maximum von $0,25 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ bei 8,0 MeV u. nimmt dann wieder ab. Der der (d,\alpha)-Rk. beginnt bei 9,5 MeV u. nimmt mit der Energie zu. Die der beiden (d,2n)-Rkk. nehmen mit zunehmender Energie zu: ^{63}Zn erreicht die Schwelle bei 7,0 MeV u. hat bei 14,0 MeV einen Querschnitt von $0,30 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$, während ^{65}Zn die Schwelle bei 5,5 MeV u. bei 14 MeV den Wert $0,51 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ erreicht. Die beiden (d,\alpha)-Rkk. in Mg-Folien haben ähnliche Anregungsfunktionen u. beginnen beide bei ca. 2 MeV. ^{24}Na (14,8h) erreicht bei 9,5 MeV das Maximum von $0,095 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$, während ^{23}Na bei 9,5 MeV ein Maximum von $0,15 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ erreicht. Beide Kurven nehmen jenseits ihrer Maxima stetig

ab. Durch Bombardement von Al-Folien wurde ^{24}Na durch eine unbekannte Rk., wahrscheinlich (d,p), erzeugt. Die Anregungsfunktion beginnt bei ca. 10 MeV u. erreicht bei 14,0 MeV einen Wirkungsquerschnitt von $0,017 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$. (Physic. Rev. [2] 69. 680. 1/15. 6. 1946. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) 286.85

J. Reginald Richardson und Byron T. Wright, Die Kernreaktion (p, pn). Mit den 16 MeV-Protonen des frequenzmodulierten 37 in.-Cyclotrons werden die folgenden Prozesse erhalten: 1. ^{63}Cu (p, pn) ^{64}Cu (12,8 h), 2. ^{121}Sb (p, pn) ^{120}Sb (16 min). Die Anregungskurve für Cu zeigt einen Schwellwert bei einer Protonenenergie von 13 MeV. (Physic. Rev. [2] 70. 445—46. 1/15. 9. 1946. Univ. of California, Radiation Labor.) 204.85

Wilfred M. Good und Wendell C. Peacock, Positronenemission in Wettbewerb mit Elektroneneinfang bei ^{63}Zn . ^{63}Zn (245 d) hat einen γ -Strahl von 1,14 MeV u. Positronen mit einer maximalen Energie von 0,4 MeV. Durch Koizidenzmessung wurde gefunden, daß 54% der Elektronen im Grundzustand u. 46% im angeregten Zustand mit 1,14 MeV eingefangen werden. Durch Betrachtung der Winkelbeziehungen wurde gefunden, daß 2,2% der Zertrümmerungen unter Positronenemission in den Grundzustand übergehen. Es werden dann Vgl. von ^{22}Na , ^{42}Zn , ^{52}Mn , ^{54}Co u. mit der Theorie angestellt. (Physic. Rev. [2] 69. 680. 1/15. 6. 1946. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) 286.85

A. C. Helmholz, Isotopenbestimmung der Cd- und Ag-Aktivitäten. Vf. teilte bereits (C. 1942. I. 1595; II. 371) mit, daß das durch die Rk. $\text{Ag}(d, 2n)\text{Cd}$ gebildete $6,7\text{-h-Cd}$ u. das langlebige 158-d-Cd unter γ -Strahl-Emission von 93 keV bzw. 87 keV zu isomeren Ag zerfallen. Etwa 100 mg ^{106}Cd (58,3% ^{106}Cd , 0,6% ^{100}Cd) u. ^{100}Cd (0,7% ^{106}Cd , 45,4% ^{100}Cd) wurden langsamem Neutronenbombardement unterworfen. Nach einigen Stdn. war die 6,7-Stdn.-Periode bei ^{106}Cd vorherrschend. Nach 3 wöchigem Bombardement zeigte die ^{100}Cd -Probe eine schwache langlebige Aktivität von 158 Tagen. Es wurde gefunden, daß die 6,7-Stdn.-Aktivität zu ^{107}Cd , das 93-keV-Isomere zu ^{107}Ag ; die 158-Tage-Aktivität zu ^{100}Cd u. das 87-keV-Isomere zu ^{109}Ag gehören. Aus Ag wird durch Beschuß mit α -Teilchen nach der Rk. ($\alpha, p3n$) ^{107}Cd gebildet, während ^{100}Cd sowohl durch diese Rk. als auch durch (α, pn) gebildet wird. Mit 40 MeV α -Teilchen wurde aus Ag in guter Ausbeute langlebiges Cd erhalten u. fast kein 6,7 Stdn. Cd. Durch Beschuß mit 20 MeV-Deutonen wurde eine Pd-Aktivität mit 13 Stdn. Halbwertszeit nach der Rk. $\text{Ag}(d, 2p)\text{Pd}$ gebildet. Absorptionsmessungen ergaben eine obere Grenze für die β -Energie von 1,0 MeV. ^{107}Pd muß entweder eine sehr kleine Halbwertszeit oder eine solche von über 25 Jahren haben. (Physic. Rev. [2] 70. 982—83. 1/15. 12. 1946. Berkeley, Calif., Dep. of Phys., Radiation Labor.) 286.85

M. Goldhaber, Anregung des Ag (225 d) durch Resonanzneutronen. Bei der Aktivierung des Ag wurde gefunden, daß die Cd-gefilterten Neutronen, welche die 225-d-Periode des Ag anregen, sowohl in Au als in Ag stark absorbiert werden. Da die gleiche Beobachtung auch für die die ^{110}Ag (22 sec)-Aktivität auslösenden Resonanzneutronen, nicht aber für die die ^{109}Ag (2,3 min)-Aktivität auslösenden gemacht wurde, wird angenommen, daß das Ag (225 d) ein isomeres Zustand des ^{110}Ag sei. (Physic. Rev. [2] 70. 89. 1/15. 7. 1946. Chicago, Ill., Univ., Argonne Labor.) 204.85

M. Goldhaber und W. J. Sturm, Der Zerfall von $6,6\text{-min-Nb}$. Beim Studium der Aktivierung von Nb durch therm. Neutronen wurde eine sehr kleine Aktivität mit einer Halbwertszeit von 6,6 Min. gefunden. Eine direkte Best. des Einfangquerschnitts von Nb führt zu einem Aktivierungsquerschnitt, der 150 mal größer ist als der kürzlich mitgeteilte, der auf der Annahme beruhte, daß bei der 6,6-Min.-Aktivität β -Strahlen emittiert wurden. Vf. finden jetzt, daß dieses durch langsame Neutronen bestrahlte, sehr reine Nb_2O_5 hauptsächlich Röntgenstrahlen mit einem Absorptionskoeff. von 10 g/cm^2 Al emittiert. Durch die geringe Wirksamkeit der n. GEIGER-Zähler für die Nb-K-Röntgenstrahlen kann der große Unterschied zwischen dem Aktivierungs- u. Einfangquerschnitt qualitativ verstanden werden. (Physic. Rev. [2] 70. 111—12. 1/15. 7. 1946. Argonne Labor.) 286.85

D. N. Kundu und M. L. Pool, ^{92}Mo und ^{94}Nb aus Niob. Dünne Folien u. Stäbe aus metall. Niob wurden einem 5-MeV-Protonen- u. einem 10-MeV-Deutonen-Bombardement unterworfen. Durch die Protonenbestrahlung wurde eine Mo-Aktivität von $6,70 \pm 0,05$ Stdn. erzielt. Das Mo konnte als MoS_3 , das in NaOH lösl. ist, nachgewiesen werden. Die dem ^{92}Mo zugeschriebene Aktivität konnte durch 2 neue Rk. $^{92}\text{Nb}(d, 2n)$ u. $^{92}\text{Zr}(\alpha, n)$ bestätigt werden. Die charakterist. Strahlungen sind: 1,6 MeV γ -Strahlen u. 0,3 u. 0,7 MeV- β -Teilchen. Es werden dabei keine langsamen Elektronen oder Röntgenstrahlen ausgesandt, sondern Positronen. Es konnte auch gezeigt werden, daß die Rk. $^{92}\text{Nb}(d, p)$ ^{94}Nb stattfindet. Auch wurde die Rk. $^{92}\text{Nb}(n, \alpha)$ ^{89}Y mit einer Halbwertszeit von 2,5 Tagen beobachtet. (Physic. Rev. [2] 70. 111. 1/15. 7. 1946. Ohio Univ.) 286.85

D. T. Eggen und M. L. Pool, *Röntgenstrahlung und innere Umwandlung bei der Bestrahlung von Ruthenium mit Deutonen*. Kurze Notiz über die Unters. der charakterist. Röntgenstrahlung des Ma, Ru u. Rh, die aus mit 10 MeV-Deutonen bombardiertem Ru erhalten wurden. (Physic. Rev. [2] 70. 446. 1/15. 9. 1946.) 135.85

G. R. Gamertsfelder, *γ -Strahlen hoher Energie von Radioyttrium (100 Tage)*. (Vgl. C. 1945. II. 1136.) Vf. hatte früher (vgl. l. c.) bereits durch die Rk. Rd-Y + D₂O nachgewiesen, daß das Rd-Y γ -Strahlen von einer Energie von 2,8 MeV aussendet. Eine weitere Bestätigung dieser Strahlung wurde erhalten durch die Rk. Rd-Y + Be. (Physic. Rev. [2] 66. 288. 1/15. 11. 1944. Urbana, Ill., Univ., Dep. of Phys.) 110.85

Leon J. Goodman und M. L. Pool, *Radioaktive Isotope im Osmiumgebiet*. Bei der Rk. Re (d,2n) wurde eine γ -Strahlung von 99 Tagen u. eine β -Strahlung von 1,5 MeV mit einer Halbwertszeit von 30 Stdn. gefunden u. ¹⁸⁵Os zugeschrieben. ¹⁹¹Os wurde durch die Rk. (n, 2n) u. (n, γ) bewiesen. Die Aktivität wurde auch durch Os(d, p) u. Ir(d, α) hervorgerufen. Die Halbwertszeit beträgt $31,8 \pm 0,2$ Stdn. u. die β -Energie 0,87 MeV. Eine neue Aktivität wurde bei Ir durch (n, 2n) u. (γ , n) gefunden u. ¹⁹⁰Ir zugeordnet. Die Halbwertszeit ist 9,4 Tage, die β -Energien sind 0,96 u. 0,091 MeV, u. die γ -Strahl-Energie beträgt 0,26 MeV. Isomere von ¹⁸²Ir werden durch (n, 2n), (d, p), (γ , n) u. (n, γ) erhalten. Das eine hat eine Halbwertszeit von 19,0 Stdn., eine β -Energie von 2,05 MeV u. γ -Strahl-Energie von 1,6; 0,43 u. 0,19 MeV. Das andere hat eine Halbwertszeit von 68 Tagen, eine β -Strahl-Energie von 0,59 MeV u. eine γ -Strahl-Energie von 0,46 MeV. ¹⁸⁶Re hat eine Halbwertszeit von $92,8 \pm 0,1$ Stdn. u. eine β -Strahl-Energie von 1,14 MeV u. ¹⁸⁸Re entsprechende Werte von $18,9 \pm 0,1$ Stdn. u. 2,07 MeV. Chem. Trennungen von Os, Re u. Ir wurden ausgeführt. (Physic. Rev. [2] 70. 112. 1/15. 7. 1946. Ohio, Univ.) 286.85

Swami Jnanananda, *Radioaktive Isotope von Gold, ¹⁹⁸Au und der weiche Energiebereich des Spektrums*. Mittels eines β -Spektrometers mit einer magnet. Linse wurde der weiche Bereich des Spektr. von ¹⁹⁸Au gemessen. Es wurden ein kontinuierliches β -Spektr. u. ein breites Linienspektr. sek. β -Strahlen, die aus dem L-Niveau von Au stammen, gefunden. Der Schwerpunkt des Linienspektr. entspricht einer Energie von 58,4 keV, die von dem L-Niveau des Au herrührt. Die Strahlungsenergie, die zu diesen β -Strahlen Anlaß gibt, muß 70,3 keV, entsprechend einer Wellenlänge von 175,7 X, sein. Diese Wellenlänge ist prakt. ident. mit der K α_2 -Linie von Hg. Das Spektr. der von der 70,3 keV-Strahlung verursachten L-Elektronen wird überlappt von einem, das von einer weicheren Strahlung herrührt u. mit der K-Strahlung von ¹⁹⁸Pt ident. sein kann. Die beim ¹⁹⁸Au gefundene weiche, nicht corpuskulare Strahlung setzt sich wahrscheinlich aus der K-Strahlung von ¹⁹⁸Pt u. der K-Strahlung von ¹⁹⁸Hg zusammen. ¹⁹⁸Au scheint daher einmal in ¹⁹⁸Hg unter β -Zerfall überzugehen u. das andere Mal in ¹⁹⁸Pt unter K-Elektroneneinfang. (Physic. Rev. [2] 70. 812—14. 1/15. 12. 1946. Ann Arbor, Mich., Univ.) 286.85

G. Scharff-Goldhaber und G. S. Klaiber, *Spontane Neutronenemission von Uran*. Die partielle Zerfallskonstante des „mittleren Uranatoms“ errechnet sich aus den Werten von FLEROV u. PETRJAK (C. 1941. I. 744) zu $2 \cdot 10^{-25}$ bis $2 \cdot 10^{-24}$ sec⁻¹. Aus den Verss. von LIBBY (C. 1940. I. 8) erhält man eine obere Grenze für die Zerfallskonstanten von $2 \cdot 10^{-22}$ sec⁻¹ für den spontanen Zerfall mit Neutronenemission. Vff. haben mit einer empfindlichen Anordnung spontane Neutronenemission beobachtet. Aus den gezählten Stößen wurde eine mittlere Zerfallskonstante bei spontanem Zerfall für das „mittlere Uranatom“ von $7 \cdot 10^{-24}$ sec⁻¹ gefunden, unter der Annahme, daß nur ein Neutron pro zerfallendes U-Atom auftritt. Es wurden Neutronenenergien bis zu 800 keV beobachtet. (Physic. Rev. [2] 70. 229. 1/15. 8. 1946. Univ. of Illinois, Dep. of Phys.) 286.85

A. H. Snell, J. S. Levinger, R. G. Wilkinson, E. P. Meiners und M. B. Sampson, *Chemische Isolierung von zwei der verzögerten Neutronenaktivitäten; die Auflösung der verzögerten Neutronenperioden*. Die Auflsg. der kurz verzögerten Neutronenperioden wurde verbessert u. gezeigt, daß der Zerfall 0,32 Sek. nach Aufhören der Sättigungsaktivierung beginnt. Durch kurze Bestrahlung von Uranylнитrat wurden als Halbwertszeiten erhalten: 0,44; 1,8; 4,3; 22 u. 56 Sekunden. Die 22-Sekundenaktivität gehört zum J u. die 56-Sekundenaktivität zu Br. Da ähnliche Perioden in der β -Aktivität von ⁶⁷Br u. ¹³⁷J gefunden wurden, ist es möglich, daß die verzögerten Neutronen durch ⁶⁷Kr u. ¹³⁷X emittiert werden. (Physic. Rev. [2] 70. 111. 1/15. 7. 1946. Chicago, Univ., Metall. Labor.) 286.85

Merle Burgy, L. A. Pardue, H. B. Willard und E. O. Wollan, *Energie der gebremsten Neutronen aus ²³⁵U-Spaltungen*. In einer mit H₂ gefüllten Nebelkammer wurden die Rückstoßprotonenspuren gemessen. Die mittlere Energie des bestrahlten ²³⁵U liegt zwischen

0,2 u. 0,8 MeV. Es besteht kein einfacher Zusammenhang zwischen Energie u. Halbwertszeit. (Physic. Rev. [2] 70. 104. 1/15. 7. 1946. Clinton Labor.) 286.85

Pierre Demers, Paare von Zertrümmerungsbruchstücken von ²³⁵U. Mittels einer neuen Emulsion (vgl. Physic. Rev. [2] 70. [1946.] 86) wurden zahlreiche Paare vollständiger Spuren erhalten, deren Ursprung ermittelt werden konnte. Eine Glasplatte trug eine Emulsion, auf der die U-Suspension aufgebracht war, worauf wieder eine Emulsion folgte. Bestrahlt wurde mit der Pile aus schwerem W. von Chalk River. Die zusammengehörigen Spuren waren in 127 von 129 Fällen nicht gleich lang. Von 6 beobachteten Spuren von α -Teilchen war eine länger als 28 cm. 3 Arten von Stößen wurden beobachtet: Protonen (Masse 1), C, N, O (Masse 12—16) u. Br, Ag (80—108). Letztere geben Anlaß zugleich stark ionisierten Zweigen, die etwa einen rechten Winkel bilden. Etwa 30 Rückstoßprotonen wurden beobachtet. Wenn die Strecke u. der Ablenkungswinkel der Protonen gemessen werden kann, kann die Geschwindigkeit der Fragmente am Stoßpunkt abgeleitet werden. (Physic. Rev. [2] 70. 974—75. 1/15. 12. 1946. Chalk River, Canada, Nation. Res. Council, Div. of atomic Energy.) 286.85

Katharine Way und E. P. Wigner, Strahlung von Zertrümmerungsprodukten. Ein zertrümmerter Kern kann sich in einige 20 Paare von Kernprodd. teilen. Die Kernprodd. sind im allg. instabil u. erreichen nach einigen radioakt. β -Übergängen den stabilen Zustand. Jeder Übergang hat natürlich seine besondere Strahlung u. Halbwertszeit. Die Radioaktivität, die aus einer Anzahl von Zertrümmerungen folgt, setzt sich aus einer gewissen Anzahl von Aktivitäten verschied. Perioden u. Energien zusammen. Die bei der Zertrümmerung emittierte Energie pro Sek. u. pro Zertrümmerung ist zur Zeit t

gegeben durch $\int_0^{\lambda_{\max}} \lambda n(\lambda, t) E(\lambda) d\lambda$, wobei $n(\lambda, t)$ die zur Zeit t nach der Zertrümmerung auftretende Kernzerfallskonstante ist. Hieraus ergibt sich für Zeiten größer als 1 Tag die Beziehung MeV/sec/Zertrümmerung = $3,75 \cdot t^{-1,2} + 96 \cdot t^{-1,4}$, wobei t in Sek. gemessen wird. Für kürzere Zeiten wird eine Kurve angegeben. Diese emittierte totale Energie enthält auch diejenige der Neutrinos. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen ist ziemlich gut. Handliche Faustregeln, die bis auf einen Faktor 2 genau sind u. zwischen 10 Sek. u. 100 Tagen gelten, sind: $\beta + \gamma$ MeV/sec/Zertrümmerung = $2,66 t^{-1,2}$ u. γ MeV/sec/Zertrümmerung = $1,26 t^{-1,2}$. Die gesamte Zertrümmerungsenergie ergibt sich pro Zertrümmerung = 22 ± 3 MeV. (Physic. Rev. [2] 70. 115—16. 1/15. 7. 1946. Princeton, Metall. Labor. and Univ.) 286.85

Emmett L. Hudspeth, Ein Teilchenbeschleuniger mit Wellenleiter. Ein Nachteil der Linearbeschleuniger besteht in der zunehmenden Länge der Elektroden. Sie läßt sich teilweise vermeiden bei Verwendung sehr hoher Frequenzen, doch darf die Wellenlänge nicht mit den Dimensionen der Elektroden vergleichbar werden. Abhilfe schafft hier ein Beschleuniger mit Wellenleiter. Durch Benutzung des transversalen Feldes zur Beschleunigung u. geeignete Formgebung des Wellenleiters kann der gesamte Weg der Teilchen sehr kurz gemacht werden. Der Wellenleiter erhält Spiralförmigkeit, er befindet sich im evakuierten Syst.; die Beschleunigungsstrecke von mäßigem Durchmesser verläuft zwischen den einzelnen Windungen. Der Beschleuniger ist sowohl für Elektronen wie auch für Ionen anwendbar. Die Potentialdifferenz zwischen den Wänden des Wellenleiters ist umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Wellenlänge. Es können mehrere solche Beschleuniger hintereinandergeschaltet werden. (Physic. Rev. [2] 69. 671. 1/15. 6. 1946. Swarthmore, Pa., Bartol Res. Found.) 194.85

J. Reginald Richardson, K. R. Mackenzie, E. J. Lofaren und Byron T. Wright, Das frequenzmodulierte Cyclotron. Die Anwerdung des Prinzips der Phasenstabilität beim Synchrotron auf das frequenzmodulierte Cyclotron wurde beim 94-cm-Cyclotron in Berkeley untersucht. Es wurde mit einem radialen Abfall des Magnetfeldes gearbeitet, der eine Frequenzänderung zur Kompensation des relativist. Massenzuwachses bei hoher Beschleunigung der Ionen erforderlich macht. Die Verss. bezweckten die Nachahmung der Beschleunigung von Deutonen auf 200 MeV im 470-cm-R esencyclotron. Die Beschleunigung eines Deutonenstromes von 0,2 μ Amp im Zeitmittel gelang durch einen radialen Abfall des Magnetfeldes von 13%. Die maximale Frequenzmodulation betrug 600 Hz entsprechend einer Beschleunigungszeit von 500 μ Sek. oder 5000 Umläufen. Zwischen Sondenstrom u. der Strahlung des Cyclotrons in 2 m Entfernung herrscht Proportionalität. Die Kurve der Abhängigkeit des Sondenstromes (Radius 43 cm) von der Modulationsfrequenz entspricht der Theorie. Der Sondenstrom als Funktion des Radius zeigt einen sehr langsamen Abfall; Beginn u. schneller Anstieg des Ionisationsstromes mit zunehmendem Radius entspricht einer Deutonenbeschleunigung von 7 MeV; die Größenordnung dieser Energie wurde bestätigt durch die Anregung der 12,8-Stdn.-Aktivität in Cu. Auf

Grund der erfolgreichen Verss. wurde die Vollendung des 470-cm-Gerätes als f-m-Cyclotron beschlossen. Es wird ein Deutonenstrahl von 200 MeV u. 1 μ Amp erwartet. (Physic. Rev. [2] 69. 669—70. 1/15. 6. 1946. Berkeley, Calif., Univ.) 194.85

Albert F. Hayes jr., *Die Beheizung der Emissionsfäden im Cyclotron mittels Hochfrequenz*. Vf. schlägt vor, durch geeignete Frequenzwahl am Hochfrequenzsender des Cyclotrons den Sender insofern verbessert für die Beheizung der Ionenquelle (Glühdraht) auszunutzen, als man die Energieleitung nur relativ kurz macht. Erreicht man nämlich durch die Frequenzwahl, daß die Länge der Übertragungsleitung nur $\frac{1}{4}$ Wellenlänge beträgt, dann wirkt der Heizdraht als rein OHMScher Widerstand, u. seine Rückwrkg. auf den Sender wird auf ein Minimum reduziert. (Physic. Rev. [2]. 70. 220. 1/15.8. 1946. Baltimore, Md.) 251.85

Herbert York, Roger Hildebrand, Thomas Putnam und J. G. Hamilton, *Beschleunigung vollständig ionisierter leichter Atome im Cyclotron*. Es wurden Verss. unternommen, vollständig ionisierte leichte Atome im 60-in.-Cyclotron zu beschleunigen. Zwei Typen von Ionenquellen werden untersucht: eine Bogenquelle, wie sie normalerweise in Cyclotrons angewendet wird, u. eine Funkenquelle, wie sie zur spektroskop. Unters. hochionisierter Atome verwendet wird. Die Ausbeuten aus einer Bogenquelle sind 10^3 $^{12}\text{C}^{+6}$ 146 MeV-Ionen/sec u. 10^6 $^{12}\text{C}^{+5}$ 135 MeV-Ionen/sec. (Physik. Rev. [2] 70. 446. 1/15. 9. 1946. Berkeley, Calif., Univ. of California, Radiation Labor.) 387.85

Edgar C. Barker, *Ausbeute der Deuteron-Proton-Reaktionen bei dicken Probescheiben*. Vf. hat mit Hilfe der 6,7 MeV-Deuteronen des Cyclotrons in Chicago die Ausbeute für die Deuteron-Proton-Rkk. bei dicken scheibenförmigen Probestücken der 29 Isotope von Na bis Bi studiert. Dabei wurde die Ausbeute als Funktion der Atomzahl des Vaterkernes angegeben, so daß die Ergebnisse für andere Isotope ohne experimentelle Unters. vorhergesagt werden konnten. Die entsprechende Gleichung lautet: $Y = 41 IZ^{-0.726Z^{1/2}/t_h}$, wobei Y = Ausbeute in mCurie pro Mikroamperestunden des Beschusses, I = Menge der Vaterisotope in %; Z = Atomzahl des Vaterkernes u. t_h = Halbwertszeit der erzeugten Isotope. Von Na bis Bi variiert Y um einen Faktor 10^5 . (Physic. Rev. [2] 70. 101. 1/15. 7. 1946. Metallurg. Labor.) 333.85

L. I. Schiff, *Energie-Winkel-Verteilung der Strahlung hinter einem im Betatron beschossenen Präparat*. Aus der WILLIAMSSchen Formel für die Winkelverteilung der Elektronen aus einem Präp. mit einer endlichen Dicke (Physic. Rev. [2] 58. [1940.] 252) u. der SOMMERFELDSchen Verteilung der Bremsstrahlung wird die Energie-Winkel-Verteilung für die Strahlung aus einem im Betatron beschossenen Präp. berechnet. Für größere Winkelbereiche ist die Verteilung der Elektronen u. Quanten prakt. gleich, für kleinere Ablenkungswinkel aus der ursprünglichen Bahnrichtung wird die Verteilung der Quanten für 0,005, 0,015 u. 0,050 cm dicke W-Präpp. bestimmt u. im Diagramm dargestellt. (Physic. Rev. [2] 70. 87. 1/15. 7. 1946. Los Alamos, New Mex., Univ. of California.) 204.85

Robert Serber, *Kreisbahnen der Teilchen im Racetrack*. Im Racetrack, einer Abart des Synchrotrons, bei der die ursprüngliche Kreisbahn der beschleunigten Teilchen in zwei Halbkreise zerschneiden u. mit geraden Schenkeln aneinandergesetzt ist, tritt eine Defokussierung auf, die von der Länge eben dieser Schenkel im Vgl. zum Radius der Halbkreise abhängig ist. Die Grenzbedingungen, bei denen die radialen u. vertikalen Schwingungen der Teilchen um ihren Gleichgewichtskreis entarten, werden angegeben. (Physic. Rev. [2] 70. 434—35. 1/15. 9. 1946. Berkeley, Calif., Univ. of California, Radiation Labor.) 298.85

P. H. Miller jr., *Ein elektrostatischer Generator*. Es wird ein elektrost. Generator vorgeschlagen, bei dem ein α -Strahler von einem isolierten Metallschirm umgeben ist. Die Teilchen erreichen den Schirm so lange, bis seine Spannung gleich der halben maximalen kinet. Energie der Teilchen geworden ist. Mehrere solche Elemente werden in Kaskade geschaltet. Um einen Strom von 25 μ Amp u. 2 MeV pro Stufe zu erreichen, muß bei Verwendung von ^{210}Po als Strahler 1 g Po pro Stufe genommen werden. Der Geschwindigkeitsverlust der Teilchen im Strahler darf nicht größer als 1 MeV sein, die Schichtdicke des radioakt. Materials auf der inneren Kugel darf $4 \cdot 10^{-5}$ cm nicht überschreiten; deren Radius muß über 15 cm betragen. — Um die Kosten des Projektes zu senken, könnte Po nach der Rk. (vgl. HOUTERMANS u. BARTZ, C. 1945. I. 1218) $^{209}\text{Bi} + \frac{1}{2}\text{n} \rightarrow ^{210}\text{Bi} + \gamma$; $^{210}\text{Bi} - (4,975\text{d}) \rightarrow ^{210}\text{Po} + \frac{1}{2}\text{e} + 1,17\text{ MeV}$ dargestellt werden. — Wenn Bi statt H_2O zur Kühlung benutzt würde, könnte mit einem 10^5 -kW-Pile 0,1 g Po pro Tag gewonnen werden. Beim Vorhandensein einer Resonanz für Neutroneneinfang könnte der Ertrag noch erhöht werden. (Physic. Rev. [2] 69. 666. 1/15. 6. 1946. Philadelphia, Pa., Univ.) 194.85

E. U. Condon und L. F. Curtiss, *Neue Einheiten für die Messung der Radioaktivität.* Die Stärke radioakt. Quellen wird meist in Curie angegeben, obwohl dieser Gebrauch des Curies gemäß Definition dieser Einheit als „Menge Radon, die mit 1 g Ra im Gleichgewicht ist“, nur für die Ra-Zerfallsreihe korrekt ist (Ra-Kongreß Brüssel 1910). Das allg. Maß für die Stärke radioakt. Quellen muß eine unbenannte Zahl sein, die von Zerfallskonstante des Elements u. Zahl der radioakt. Atome unabhängig. Vff. schlagen als Einheit das „Rutherford“ = „rd“ vor, das sich leicht durch die Präfixe kilo, milli u. mikro in die entsprechenden Vielfache bzw. Quotienten verwandeln läßt. Ein „rd“ sind 10^6 Zerfälle pro Sek., ein „Mikro-rd“ ein Zerfall pro Sekunde. Einführung der neuen Einheit ist auch mit Rücksicht darauf, daß die Angabe des Curies auf 4% unsicher ist, wünschenswert. — Für die Messung von γ -Strahlenquellen setzt sich das von der Energie der Strahlung unabhängige „Röntgen“ an Stelle des Curies immer mehr durch. Von ihm leitet sich das „r. h. m.“ (Röntgen pro Stde. in 1 m), das von der gleichen Größenordnung wie das Curie ist, ab (r. h. m. = 1,18 Curie). — Die neuen Einheiten werden von den amtlichen Stellen (NATIONAL BUREAU OF STANDARDS u. COMMITTEE ON RADIOACTIVITY OF THE NATIONAL RESEARCH COUNCIL) empfohlen. (Physic. Rev. [2] 69. 672—73. 1/15. 6. 1946. Washington, National Bureau of Standards.) 224.90

W. Y. Chang, *Eine Untersuchung der α -Teilchen aus Po mittels eines α -Strahlenspektrographen mit einem Cyclotronmagneten.* Zunächst wird der Spektrograph beschrieben. 3 verschied. Methoden der Anzeige, je nach der Stärke der radioakt. Quellen, wurden angewendet: die gewöhnliche photograph., die Zählermeth. u. die Meth. des Photographierens der Spuren, wobei die Platten gegen den einfallenden Strahl geneigt werden. Die Energieverteilung stimmt bei allen 3 Methoden überein. Im Bereich geringer Energie wurden durch mkr. Unters. verschied. Serien schwacher Gruppen gefunden, während im Gebiet hoher Energie keine gefunden wurden. Durch die Emission dieser verschied. α -Teilchengruppen bleibt der entstehende Pb-Kern in verschied. angeregten Zuständen zurück, die dann Anlaß zu γ -Quanten geben. Sowohl hinsichtlich der Energien als auch der Intensitäten sind die beobachteten schwachen α -Gruppen mit den von BOTHE gemessenen γ -Linien von Po vergleichbar. Jedoch sind die Intensitäten, wie aus der Theorie der α -Umwandlungen u. aus dem Vgl. der großen Abweichung der GEIGER-NUTALL-Kurve dieser Gruppen mit derjenigen der radioakt. Gruppen der Ra-Familie hervorgeht, nicht in Übereinstimmung mit der Theorie des α -Zerfalls. Die möglichen Erklärungen hierfür werden diskutiert. (Vgl. auch C. 1946 I. 580.) (Physic. Rev. [2] 69. 60—77. 1/15. 2. 1946. Princeton, Palmer Phys. Labor.) 286.90

John A. Simpson, *Ein Präzisions-Alpha-Proportional-Zähler.* Für die Zählung von α -Teilchen wird ein Proportionalzähler vorgeschlagen, durch welchen im langsamen Strom eine Gasfüllung von ca. Atmosphärendruck mit 99% CH₄ fließt. Der Proportionalbereich beträgt ca. 300 V mit einer Stoßzahländerung von 0,5% auf 200 V. Bei Stoßzahlen von 10^5 /min ist der Stoßverlust durch das begrenzte Auflösungsvermögen der Gesamtapp. (einschließlich Verstärker) nur 0,8%. Ein β -Untergrund bis zu $2 \cdot 10^6$ St/min stört die Funktion des Zählers nicht. Der Nulleffekt konnte auf 14 St/Stde. herabgedrückt werden. — Für die Präparateinführung ist eine besondere Gasschleuse vorgesehen. (Physic. Rev. [2] 70. 117. 1/15. 7. 1946.) 204.91

J. Riedhammer, *Die Anwendung der Koinzidenzmethode zur Messung der Absorption primärer β -Strahlen.* Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, bei welcher man nach der Koinzidenzmeth. die Absorption prim. β -Strahlen messen kann, ohne daß die Ergebnisse durch den Sekundärelektronenanteil verfälscht werden, den eine den β -Zerfall begleitende γ -Strahlung bedingt. (Naturwiss. 32. 232. Juli/Sept. 1944. Freiburg/Br., Inst. für kernphysikal. Meßmethoden.) 110.92

B. Eshelepov, M. Fopjowa und B. Worobjow, *β -Strahlenspektrum von ^{40}K .* Inhaltlich indent. mit der C. 1947. 1544 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 69. 538—39. 1/15. 5. 1946. Leningrad, Univ. u. Radium-Inst., der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 110.92

R. E. Marshak, *Das β -Spektrum des ^{40}K und die Theorie des β -Zerfalls.* Das von DSHELEPOV, KOPJOWA u. WOROBJOW (vgl. vorst. Ref.) erhaltene Energiespekt. der β -Strahlung des ^{40}K wird mit den theoret. Erwartungen für die verschied. Wechselwirkungen verglichen. Die Messungen reichen jedoch für eine Entscheidung nicht aus. (Physic. Rev. [2] 70. 980. 1/15. 12. 1946. Rochester, N. Y., Univ. of Rochester.) 204.92

George C. Baldwin und G. Stanley Klaiber, *Mehrfacher, durch 100-MeV-Röntgenstrahlung hervorgerufener Kernzerfall.* Mehrfacher Kernzerfall wurde an leichten u. schweren Kernen, die mit energiereicher Röntgenstrahlung aus einem 100-MeV-Betatron bestrahlt wurden, beobachtet. 1500 Nebelkammeraufnahmen hatten als Ausbeute 105

einzelne Protonen mit Energien bis zu 9 MeV, 7 in der Kammer endigende Spuren von Protonen oder α -Teilchen u. einen schweren Rückstoßkern, 3 Vier-Teilchensterne, wovon in zweien 1 α -Teilchen, 2 Protonen u. 1 Rückstoßkern identifiziert werden konnten. Wenigstens 1 Neutron muß außer den beobachteten Teilchen noch vorhanden sein, um den Impulserhaltungssatz zu befriedigen. In einem Stern wurde ein Teilchen mittlerer M. als Zerfallsprod. beobachtet. Rückstoßprotonen in Wasserstoff wurden in einer Versuchsreihe von 150 Aufnahmen nicht beobachtet, was anzeigt, daß schnelle Protonen nicht anwesend sind, die die beobachteten Zerfälle hätten verursachen können. Die Identifizierung der übrigbleibenden Kerne durch Messung der Halbwertszeiten hat viele mehrfache Zerfallsprozesse entschleiert. Starke Aktivität liefert die (γ, p)- u. ($\gamma, 2n$)-Rk., mäßig starke die (γ, pn)-, ($\gamma, 2p$)-, ($\gamma, 2pn$)-Rk., schwache die ($\gamma, p 2n$)-, ($\gamma, 3pn$)-, ($\gamma, \alpha n$)- u. ($\gamma, 2p 3n$)-Reaktion. Die mit der 100-MeV-Röntgenstrahlung aktivierten Elemente waren: Li, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, Pb, wobei die ersten drei Elemente keine Aktivität zeigen. Von den anderen Elementen sind die Halbwertszeiten u. die wahrscheinlich statthabenden Rkk. angegeben. (Physic. Rev. [2] 70. 259—70. 1/15. 9. 1946. Schenectady, N. Y., General Electric Co., Res. Labor.) 387.93

J. M. Cork und R. W. Pidd, *Die Absorption von γ -Strahlen in Kupfer und Blei*. Mit einem β -Strahlspektrometer wurde die Absorption von γ -Strahlen von ^{65}Zn (1,14 MeV), ^{60}Co (1,30 MeV) u. ^{24}Na (1,38 u. 2,85 MeV) in Cu u. Pb gemessen. Gefunden wurden für die Absorptionskoeffizienten der von Zn u. Co ausgehenden Strahlung $0,72 \text{ cm}^{-1}$ u. $0,64 \text{ cm}^{-1}$ in Pb u. $0,51 \text{ cm}^{-1}$ u. $0,46 \text{ cm}^{-1}$ in Cu. Für die 2,85 MeV-Strahlung von ^{24}Na ergaben sich als Absorptionskoeffizienten $0,405 \text{ cm}^{-1}$ für Pb u. $0,285 \text{ cm}^{-1}$ für Cu. Die beiden letzteren Werte sind um ca. 10% niedriger als die Werte von HEITLER. (Physic. Rev. [2] 66. 227 bis 230. 1/15. 11. 1944. Ann Arbor, Mich., Univ.) 110.93

Wilfred M. Good, *Die Winkelverteilung von γ -Strahlen aus ^{24}Na , ^{60}Co und ^{88}Y* . Wenn 2 γ -Strahlen bei einem Kernprozeß nacheinander emittiert werden, ist eine Winkelverteilung zu erwarten. Die radioaktiven Kerne von ^{24}Na , ^{60}Co u. ^{88}Y sind zur Beobachtung eines etwa auftretenden Effektes geeignet, denn jedem dieser Übergänge folgen 2 aufeinanderfolgende γ -Strahl-Übergänge, u. die Halbwertszeiten von 14,8 Std., 5 Jahren u. 105 Tagen sind genügend lang. Aus den beobachteten Koinzidenzen kann auf eine Asymmetrie nicht geschlossen werden. Es wird dafür die magnet. Kopplung zwischen Kern- u. Atomelektronen verantwortlich gemacht. Auch der Vers. einer Entkopplung durch Anwendung eines starken Magnetfelds von 17000 Gauß führte zu keinem Erfolg. (Physic. Rev. [2] 70. 978—79. 1/15. 12. 1946. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) 286.93

Niels Arley, *Über die Protonenhypothese der Primärkomponente der Höhenstrahlung*. Vf. kritisiert die Protonenhypothese u. kommt zu dem Schluß, daß in der Primärstrahlung außer den Protonen, die die harte Komponente ergeben, noch eine andere Komponente anzunehmen sei. Die Natur dieser Komponente, die aus Elektronen, negativen Protonen oder höher geladenen Kernen bestehen kann, kann nur aus weiteren systemat. Unters. erschlossen werden. (Physic. Rev. [2] 70. 975—76. 1/15. 12. 1946. Kopenhagen u. Princeton, Inst. for theoret. Phys., Phys. Labor.) 286.100

P. J. G. de Vos und S. J. du Toit, *Über die Erzeugung von durchdringenden ionisierenden Teilchen durch die nicht ionisierende Komponente der kosmischen Strahlung*. Vf. bestätigen den von FROMAN u. STEARNS (C. 1939. I. 2133) gefundenen Effekt, wonach ein Verschieben des Paraffinblockes auch Änderungen der Koinzidenzen ergibt, u. nehmen an, daß durch die neutrale Komponente der Höhenstrahlung Mesonen oder sogar Protonen erzeugt werden können. (Physic. Rev. [2] 70. 229—30. 1/15. 8. 1946. Stellenbosch, Südafrika, Univ.; u. Potchefstroom, Südafrika.) 286.100

M. Conversi und O. Piccioni, *Über die mittlere Lebenszeit langsamer Mesonen*. Es wird der spontane Zerfall der Mesonen durch Auszählen der verzögerten Koinzidenzen zwischen den stoßenden Mesonen geringer Energie u. den Zerfallelektronen untersucht. Es werden 4 Punkte der Zerfallskurve für Verzögerungszeiten zwischen $-0,91$ u. $2,43 \mu\text{sec}$ erhalten. Die Resultate ergeben eine Exponentialkurve, die mit der Zerfallskurve übereinstimmt. Die mittlere Lebenszeit wird zu $2,33 \pm 6,5\%$ Sek. gefunden. Der Effekt verschwindet vollkommen, wenn das Vorzeichen der Verzögerung umgekehrt wird. (Physic. Rev. [2] 70. 859—73. 1/15. 12. 1946. Rom, Univ., Phys. Inst.) 286.100

G. Cocconi und V. Tongiorgi, *Die mittlere Lebensdauer des Mesons*. Es werden Messungen der Lebenszeit von Mesonen, die verschiedene große Luftwege durchquert haben, ausgeführt, u. gefunden, daß der Wert $r/\mu c^2$ konstant ist. Damit wird ein Spektrum der Lebenszeiten ausgeschlossen. Der wahrscheinlichste Wert ist $r/\mu c^2 = 2,6 \pm$

$0,3 \cdot 10^{-14}$ sec/eV, wobei τ die mittlere Lebenszeit des Mesons in Ruhe, μ die Ruhemasse ist. (Physic. Rev. [2] 70. 855—59. 1/15. 12. 1946. Mailand, Univ., Phys.Inst.) 286.100.

Anatole Rogozinski, Über das Problem der Existenz von Mesonen in Auger-Schauern. Es wurden Verss. mit Zählrohren in verschied. Aufstellung in Höhen von 610 bzw. 10618 ft. angestellt zum Nachw. der Existenz von Mesonen in AUGER-Schauern. Es wurde hierbei festgestellt, daß man durch Zählrohrverss. nicht mit Sicherheit die Ggw. von Mesonen in dem dichten Teil von AUGER-Schauern nachweisen kann. Gefunden wurden mit Teilchen einer sehr niedrigen D. assoziierte Mesonen, von denen man annehmen kann, daß sie entweder zu den Schauern gehören, oder aber, daß es sich um Zusammenstoßelektronen handelt, die von diesen Mesonen bei ihrem Weg durch die Luft herausgeschleudert wurden. Obwohl die Hypothese der von Zusammenstoßelektronen begleiteten Mesonen qualitativ mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt, liegen die experimentellen Werte doch beträchtlich höher als die für diesen Fall theoret. errechneten Werte. Es wird als sicher angenommen, daß wenigstens ein Teil der beobachteten Mesonen tatsächlich zu den AUGER-Schauern gehört. (Physic. Rev. [2] 65. 291—99. 15/6. 1944. Chicago, Ill., Univ., Ryerson Phys. Labor.) 110.100

Anatole Rogozinski, Theorie der Zählrohrversuche über in Luft durch Mesonen herausgeschleuderte Elektronen. (Vgl. vorst. Ref.) Es war experimentell gefunden worden, daß Mesonen zusammen mit Teilchen in einigen Metern Abstand von den Mesonenbahnen auftreten. Es war angenommen worden, daß wenigstens ein Teil dieser Teilchen Zusammenstoßelektronen sind, die durch diese Mesonen bei ihrem Weg durch die Luft ausgeschleudert worden waren. Bei der theoret. Behandlung dieser Frage konnte gezeigt werden, daß nur Mesonen mit Momenten $p > p_0 \sim 10^8$ eV/c in Luft Zusammenstoßelektronen ausschleudern können, welche genügend Energie besitzen, einen im Abstand von einigen Metern von der Mesonenbahn aufgestellten Zähler zu erreichen u. zu durchlaufen. Die Anzahl ν von Zusammenstoßelektronen, die von einem einzelnen Meson herrühren u. welche fähig sind, das Zählrohr zu entladen, ist prakt. unabhängig von dem Moment p , wenn der Einfl. des Spins des Elektrons vernachlässigt wird; sie wird gegeben durch die Gleichung $\nu_0 = (B S \pi D) \cdot \theta_{\max}(D, E_1)$. In dieser Formel ist, wenn man die Oberfläche des Zählrohrs in m^2 u. D in Metern ausdrückt $B = 10^{-2}$ für Luft. θ_{\max} ist eine Funktion von D u. von der geringsten Energie E_1 , welche notwendig ist für ein Elektron, die Wand des Zählrohrs zu durchdringen. Zieht man den Spin des Mesons (0 oder $\frac{1}{2}$) mit in Betracht, dann ist ν gleich ca. $\frac{1}{2} \nu_0$ für das niedrigste Mesonmoment, nähert sich aber asymptot. ν_0 bei Zunahme von p . Ein Teil dieser Zusammenstoßelektronen kann bei ihrer folgenden Kaskadenvervielfachung einen gewissen Beitrag zu der Zählgeschwindigkeit in dem Zählrohr zusätzlich zu ν geben. (Physic. Rev. [2] 65. 300—07. 347. 15/6. 1944. Chicago, Ill. Univ., Ryerson Phys. Labor.) 110.100

F. A. Benedetto, Einige Mesonenbeobachtungen bei gemeinsamer Registrierung zweier Stationen. Es wurden 2 Höhenstrahlenteleskope, die beide gegen die weiche, vertikale Komponente mit 20 cm Pb abgeschirmt sind, verwendet. Das eine stand 142 u. das andere 1125 Fuß über dem Meeresspiegel. Die Intensitäten wurden mit u. ohne Kompensation des 35 mb betragenden Druckunterschiedes der beiden Stationen gemessen. Die mittlere Reichweite der Mesonen betrug $9,7 \pm 3$ km. Weiter werden die mittels einer Radioisotope gemessenen Mesonenintensitäten zwischen 100 u. 1000 mb mitgeteilt. Bei 100 u. 500 mb werden Stellen der Mesonenerzeugung gefunden. Die Zerfallskoeffizienten sind mit $-0,0705 \text{ km}^{-1}$ für beide Niveaus die gleichen u. geben eine mittlere Reichweite von $14,2 \pm 1,4$ km, entsprechend einem wirksamen Mesonenspektr. von $2,37 \cdot 10^9$ eV unter Annahme einer Lebensdauer für das Meson von $2 \cdot 10^{-6}$ Sekunden. (Physic. Rev. [2] 70. 817—20. 1/15. 12. 1946. New York, Fordham Univ., Dep. of Phys.) 286.100

H. A. Bethe, Mehrfache Streuung und die Mesonenmasse. Es wird gezeigt, daß bei den Ausmessungen der Bahnen von Elementarteilchen in der Nebelkammer die Vielfachstreuung an den Gasatomen berücksichtigt werden muß, da bes. bei Verwendung von schwereren Gasen u. geringen magnet. Feldstärken (≤ 1000 Gauß) die Bahnkrümmung wesentlich durch die mehrfache Streuung der Teilchen bestimmt ist. Bei einem Magnetfeld von 1000 Gauß wird für ein Elektron mit einer Bahnlänge von 20 cm u. einer Geschwindigkeit nahe der Lichtgeschwindigkeit für Ar als Kammerfüllgas ein Fehler bis zu 10% errechnet. Als Anwendung werden einige Massenbestimmungen an Mesonen diskutiert, die eine von 200 Elektronenmassen unterschiedliche Mesonenmasse zu liefern schienen. Es wird gezeigt, daß bei Berücksichtigung des Fehlers, der durch Streuung entstanden sein kann, alle Messungen mit einem Massenwert von 200 Elektronenmassen verträglich sind. Der von LEPRINCE-RINGUET angegebene Massenwert von ca. 1000 Elektronenmassen

kann wegen seiner großen Fehlergrenze ohne weiteres für ein Proton gemessen worden sein. (Physic. Rev. [2] 70. 821—36. 1/15. 12. 1946. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., u. Schenectady, N. Y., General Electric Res. Labor.) 204.100

Victor H. Regener, *Vielfach-Hauptkoinzidenzmethode für Höhenstrahlstudien*. Die negativen Impulse eines einzelnen GEIGER-Zählers werden an das 1. Gitter einer Kleinröhre (1R5 oder 6BE6) geführt, während das 2. Gitter, das über einen großen Widerstand geteilt ist, über einen Kondensator einen positiven Hauptimpuls aus einer Hauptkoinzidenzeinheit erhält. Dadurch wird, mit Ausnahme bei Koinzidenzen mit dem Einzelzähler, der Anodenstrom kurz nach jedem Hauptimpuls unterbrochen. Die Auflösungszeit beträgt ca. 10^{-5} Sekunden. Die Unterbrechungszeit des Anodenstroms kann auf 0,5 Sek. gedehnt werden, so daß dann photographiert werden kann. (Physic. Rev. [2] 70. 449—50. 1/15. 9. 1946. New Mexico, Univ.) 286.100

L. Lasarewa, *Untersuchung der Augerschauer durch die Proportionalzählmethode*. An Hand zweier Figuren werden die durch eine Zählrohranordnung von 6 Zählern erhaltenen AUGER-Schauer diskutiert. (Physic. Rev. [2] 70. 439—40. 1/15. 9. 1946. Moskau, Lebedew-Inst. für Physik der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 286.100

D. M. Bose, Bibha Choudhuri und M. Sinha, *Mesonenspektren der kosmischen Strahlung*. Unter Bezugnahme auf die Theorie von HAMILTON, HEITLER u. PENG (C. 1945. II. 612) über den Ursprung der Mesonen der kosm. Strahlung berichten Vf. über eigene Unterss. über die Mesonenspektren der kosm. Strahlung. Die Spektren wurden erhalten durch Exponieren photograph. Platten in Höhen zwischen 7000—14500 ft., u. zwar ohne Bedeckung der Platten, u. durch Verwendung von W., Paraffin, Holz u. Pb als Absorbern. Die Frequenzverteilung der Vielfachspuren zeigte ein Hauptmaximum für $n = 1$ u. ein zweites für $n = 3$. Für $n > 7$ wurden Vielfachspuren nicht mehr beobachtet. Auf den Platten konnte in mehreren Fällen Kaskadenerzeugung von Mesonen beobachtet werden. (Physic. Rev. [2] 65. 341—43. 15/6. 1944. Calcutta, Bose Inst.) 110.100

Edward P. Ney, *Das Energiespektrum der Kaskadenkomponente der kosmischen Strahlung*. Durch theoret. Überlegungen wird gezeigt, daß bei Annahme eines prim. Potenzspektrums der kosm. Strahlung mit einem Exponenten von $-1,8$ das Kaskadenspektrum für Elektronen u. für Photonen einen Potenzexponenten $-s$ haben muß, wobei $1 < s < 2$ wird. Aus dem Experiment folgt $s = 1,8 \pm 0,17$. (Physic. Rev. [2] 70. 221—22. 1/15. 8. 1946. Charlottesville, Va., Univ. of Virginia, Rouss Physic. Labor.) 204.100

Ingram Bloch, *Mesonenerzeugung in der Stratosphäre*. Die Intensität vertikaler ionisierender Höhenstrahlen von großem Durchdringungsvermögen in der Stratosphäre wird berechnet als Funktion der Höhe, der magnet. Breite u. der Energie. Zweck der Unters. ist die Bestätigung der Grundannahmen: Alle Höhenstrahlenmesonen haben die gleiche Ruhelebensdauer von $2,15 \mu\text{Sek.}$ u. werden zu je 9 durch prim. Protonen im Feld der Luftkerne erzeugt; der Wirkungsquerschnitt eines Luftkernes für die Mesonenerzeugung durch ein Proton ist unabhängig von dessen Energie u. gleich $2,5 \cdot 10^{-25} \text{cm}^2$; die kinet. Energie eines prim. Protons verteilt sich gleichmäßig auf die Gesamtenergie der erzeugten Mesonen. Der Vgl. zwischen Experiment u. Theorie zeigt, daß die Anzahl der pro Proton erzeugten Mesonen für Energien oberhalb $7 \cdot 10^9 \text{eV}$ ungefähr 9 ist; für kleinere Protonenenergien ist sie kleiner, wobei das Kraftgesetz-Energiespektr. geändert wird. Um die weiche Komponente in der Stratosphäre zu erklären, müssen Mesonen mit einer Lebensdauer von wesentlich weniger als $2,15 \cdot 10^{-6} \text{Sek.}$ mittlerer Lebensdauer angenommen werden. Bei der Mesonenerzeugung erhalten die Kerne einen Vorwärtsimpuls, der einen kleinen Teil der verfügbaren Energie mit sich führt. (Physic. Rev. [2] 69. 575—85. 1/15. 6. 1946.) 194.100

Wayne E. Hazen, *Die mittlere Ionisation und der Energieverlust von Höhenstrahlenmesonen in Luft*. Mittels einer Nebelkammer wurde die mittlere spezif. Ionisation von Höhenstrahlenmesonen in Meereshöhe u. 100 ft. unter der Erde bestimmt, wobei die Wirksamkeit der Kondensation in der Kammer bekannt war. Die mittlere spezif. Ionisation ist, unter Ausschluß der Energieübertragungen, größer als 800 eV, 50 Ionenpaare pro cm Luft Normalbedingungen für beide Meßpunkte. Da eine 15%ige Zunahme für die Messungen unter der Erde erwartet wird, wird angenommen, daß die energiereichen Höhenstrahlen Mesonen sind. Berücksichtigt man alle Energieübertragungen $< 10^4 \text{eV}$, dann beträgt der mittlere Energieverlust $1,35 \cdot 10^4 \text{eV pro g/cm}^2$ Luft in guter Übereinstimmung mit der Theorie. Die beobachteten Wirkungsquerschnitte für Energieübertragungen zwischen 800 u. 3200 eV stimmen gut mit der RUTHERFORDSchen Formel überein, wenn die Elektronenbindung in Betracht gezogen wird. (Physic. Rev. [2] 65. 259—64. 1/15. 5. 1944. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Phys.) 110.100

W. Weksler, L. Groschew und L. Lasarewa, Durchdringende (atmosphärische) Schauer in der kosmischen Strahlung. Mit einer Zählordnung in horizontaler bzw. vertikaler Lage wird untersucht, welcher Teil der in den Einfachkammern beobachteten Explosionen durch schwere Teilchen verursacht wird. Es werden häufig durchdringende Schauer, die in der Atmosphäre ihren Ursprung haben u. aus mehr als 10 Teilchen zusammengesetzt sind, beobachtet. Diese Schauer sind ca. 2mal häufiger als die AUGER-Schauer. (Physic. Rev. [2] 70. 440—41. 1/15. 9. 1946. Moskau, Lebedew-Inst. für Physik der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 286.100

Mario Iona jr., Hohe Teilchendichte in Schauern kosmischer Strahlung. Mittels einer CARNEGIE C-Ionisationskammer konnten Schauer sehr hoher Teilchendichte studiert werden. Die Mehrzahl der sehr großen Explosionen mit einigen 100 Teilchen gaben noch Explosionskoinzidenzen in 2 Ionisationskammern, die 1 m voneinander entfernt waren. Dies deutet auf die Existenz großer atmosphär. Schauer hoher Teilchendichte über 1 m² Fläche. (Physic. Rev. [2] 70. 114. 1/15. 7. 1946. Denver, Univ.) 286.100

G. Cocconi, A. Loverdo und V. Tongiorgi, Das Dichtespektrum ausgedehnter Höhenstrahlungsschauer. Es werden Messungen in 2000 m Höhe zum Studium der D. ausgedehnter Luftschauer ausgeführt. Die Abhängigkeit der Zahl der Schauer von der D. kann innerhalb eines weiten Gebietes durch ein Exponentialgesetz ausgedrückt werden. (Physic. Rev. [2] 70. 841—46. 1/15. 12. 1946. Mailand, Univ., Phys. Inst.) 286.100

Giuseppe Cocconi, Das Dichtespektrum und der Ursprung der ausgedehnten atmosphärischen Höhenstrahlungsschauer. Vf. schließt im Gegensatz zu WOLFENSTEIN (Physic. Rev. [2] 67. [1945.] 238), daß die Kaskadentheorie den Ursprung der ausgedehnten Schauer wiedergibt. (Physic. Rev. [2] 70. 975. 1/15. 12. 1946. Catania, Univ., Phys. Inst.) 286.100

G. Cocconi, A. Loverdo und V. Tongiorgi, Experimentelle und theoretische Abschätzung des Dichtespektrums ausgedehnter Höhenstrahlungsschauer. Es wurden in 120 m Seehöhe Messungen des Dichtespektr. ausgedehnter Höhenstrahlungsschauer vorgenommen. Zusammen mit früheren Messungen in 2200 m Höhe bestätigten die Ergebnisse die elektr. Natur der Primärstrahlung, die die ausgedehnten Schauer verursacht. Die dichten Schauer werden schätzungsweise durch Elektronen von 10¹⁵—10¹⁶ eV, die weniger dichten durch Elektronen von 10¹² eV erzeugt. (Physic. Rev. [2] 70. 846—49. 1/15. 12. 1946. Mailand, Univ., Phys. Inst.) 286.100

G. Cocconi und V. Tongiorgi, Über die Feinstruktur der Zenithkurven der Höhenstrahlung. Differentielle Messungen der Pb-Absorption der Mesonenkomponente der Höhenstrahlung in 2200 m Seehöhe u. Messungen der Änderung der Mesonenkomponente mit dem Zenithwinkel bestätigen nicht die Existenz einer Feinstruktur des Intensitätsspektrums. Die Änderung der Mesonenkomponente mit dem Zenithwinkel erfolgt regelmäßig u. folgt roh einem cos-Gesetz. (Physic. Rev. [2] 70. 850—52. 1/15. 12. 1946. Mailand, Univ., Phys. Inst.) 286.100

G. Cocconi, A. Loverdo und V. Tongiorgi, Durchdringende Teilchen in Luftschauern. Es werden in 2200 m Seehöhe Unters. über die Natur der Teilchen, die die ausgedehnten Luftschauer bilden, ausgeführt. Sie bestehen sowohl aus Mesonen als auch aus Elektronen. (Physic. Rev. [2] 70. 852—54. 1/15. 12. 1946. Mailand, Univ., Phys. Inst.) 286.100

W. B. Fretter und W. E. Hazen, Aufeinanderfolgende Vielfacherzeugung durchdringender Teilchen. Mit einer durch Zähler gesteuerten Nebelkammer von 16 ft. Durchmesser u. 9 ft. Tiefe, die 8½ in. dicke Pb-Platten enthielt, wurde die Erzeugung von „Mesonen“ stereoskop. photographiert. Unter 2100 Aufnahmen zeigten 11 Schauer durchdringender Teilchen. Die Schauer traten auf, wenn ein 30 cm starker Pb-Block 1 m über der Kammer angeordnet war. 6 Bilder zeigten einen anscheinend im Pb-Block liegenden Ursprung. Die meisten der Schauer waren von Kaskaden mehr oder minder großen Ausmaßes begleitet. Ein Schauer zeigte 3 verschied. Zentren, von denen durchdringende Teilchen ausgeben. 3 Teilchen des 1. Zentrums durchdringen alle 8 Pb-Platten u. sind einem Mesonenschauer ähnlich. (Physic. Rev. [2] 70. 230—31. 1/15. 8. 1946. Berkeley, Univ.) 286.100

M. Conversi und O. Piccioni, Über die Zertrümmerung mit langsamen Mesonen. Die Mesonen wurden in einer Fe-Platte abgebremst. In Übereinstimmung mit den theoret. Voraussagen von TOMONAGA u. ARAKI (C. 1941. I. 863) wurde gefunden, daß nur die Hälfte der ionisierenden Teilchen, die die harte Komponente der Höhenstrahlung ausmachen u. die in Fe absorbiert werden, tatsächlich in Zerfallsprozessen verschwinden. Die mittlere Reichweite der Zerfallelektronen beträgt ca. 2,5 cm Fe mit einer wahrscheinlichen Genauigkeit von 20%. (Physic. Rev. [2] 70. 874—81. 1/15. 12. 1946. Rom, Univ., Phys. Inst.) 286.100

W. F. Libby, *Atmosphärisches ³He und Radiokohlenstoff, erzeugt durch Höhenstrahlung.* Aus kernphysikal. Daten ist zu schließen, daß Höhenstrahleneutronen ¹⁴C u. ³H aus atmosphär. Stickstoff erzeugen, wobei Radiokohlenstoff das Hauptprod. ist. Auf dieser Tatsache beruht eine Erklärungsöglichkeit für die zehnfach größere Häufigkeit von ³He (Zerfallsprod. von ³H) im atmosphär. Helium gegenüber dem aus Erdgasquellen stammenden. Es wird vermutet, daß Radiokohlenstoff in lebender Materie auftreten sollte, speziell in Verb. mit der Konz. von ¹³C. (Physic. Rev. [2] 69. 671—72. 1/15. 6. 1946. Chicago, Ill., Univ.) 194.100

Wayne E. Hazen, *Nebelkammer für Untersuchungen der kosmischen Strahlung in größeren Höhen.* Für die Unterss. der kosm. Strahlung in größeren Höhen werden zwei leichte transportable Nebelkammern (eine mit 3 Bleiplatten als Absorber, die andere im Magnetfeld von 1500 Gauß) angegeben, mit denen zufriedenstellende Probemessungen ausgeführt wurden. Keine näheren Angaben. (Physic. Rev. [2] 70. 445. 1/15. 9. 1946. Berkeley, Calif., Univ. of California.) 204.100

I. Estermann, S. N. Foner und O. Stern, *Die mittlere freie Weglänge von Cäsiumatomen in Helium, Stickstoff und Cäsiumdampf.* Mit einer Molekularstrahlmeth. wird mit einer Genauigkeit von 5 Bogensek. die Änderung der mittleren freien Weglänge mit der Geschwindigkeit des Atomstrahls direkt gemessen. Die Änderungen stimmen mit den aus der klass. Theorie berechneten Werten der elast. Streuung überein. Die Summe der effektiven Atomradien beträgt für Cs—He $12,0 \cdot 10^{-8}$ cm, Cs—N₂ $17,2 \cdot 10^{-8}$ cm u. Cs—Cs $27,3 \cdot 10^{-8}$ cm. Diesen Werten entsprechen mittlere freie Weglängen bei 10^{-6} mm Hg: in He 2,1 m, in N₂ 2,2 m u. in Cs-Dampf 1,36 m. (Physic. Rev. [2] 69. 256. 1/15. 3. 1946. Carnegie Inst. of Technol.) 286.105

J. A. Hipple, R. E. Fox und E. U. Condon, *Massenspektrometrische Untersuchung metastabiler Ionen.* In den Massenspektren von KW-stoffen erscheinen Linien, die Bruchstücken von Ionen zugeschrieben werden, die nach der Beschleunigung zerfallen. Auf diese Weise kann die Energie der Ionenbruchstücke aus den metastabilen Elternteilchen vorausgesagt werden. Es wurden untersucht: n-Butan, 1.2-Butadien u. Äthan. Die Energiemessungen stimmen in jedem Falle gut mit den Voraussagen überein. (Physic. Rev. [2] 69. 257. 1/15. 3. 1946. Westinghouse Res. Labor.) 286.105

Wallace F. Fuller und A. A. Bless, *Der Geigerzähler als ein Röntgenstrahlendosimeter.* Vff. haben die Möglichkeit der Verwendung des GEIGER-Zählers als Röntgenstrahlendosimeter untersucht. Bei der Bestätigung des reziproken quadrat. Gesetzes oder der Gesetze der Absorption kann man mit dem Zähler (bis auf wenige %) zuverlässige Werte erhalten. Wenn auch die Genauigkeit des Zählers nicht so groß ist wie bei kostspieligen Strahlungsmeßgeräten, z. B. FP—54, so reicht sie doch völlig aus für Messungen in der Biologie. Das Gerät spricht schon auf sehr schwache Strahlungsintensitäten an. (Physic. Rev. [2] 69. 545. 1/15. 5. 1946. Univ. of Florida.) 333.110

Marcel Schein, A. J. Hartzler und G. S. Klaiher, *Erzeugung stark ionisierender Teilchen durch mit dem 100-MeV-Betatron erzeugte Röntgenstrahlung.* Durch Röntgenstrahlung von 100-MeV-Spitzenenergie erzeugte stark ionisierende Teilchen werden in der Nebelkammer beobachtet, u. es wird versucht, ihre M. aus Reichweiten-, Krümmungs- u. Ionisationsmessungen zu bestimmen. Definitiv läßt sich über ihre MM. nichts aussagen, doch kommt die Annahme, daß es sich um Mesonen mit einer M. von ungefähr $200 m_e$ handelt, dem experimentellen Befund am nächsten. (Physic. Rev. [2] 70. 435—36. 1/15. 9. 1946. Schenectady, N. Y., General Electric Co., Res. Labor.) 387.110

Paul Kirkpatrick, *Theorie des Brennspektrums von dicken Antikathoden.* Aus SOMMERFELD's Theorie der Entstehung der kontinuierlichen Röntgenstrahlung in Verb. mit der Energieverlustformel für Elektronen von THOMSON u. WHIDDINGTON u. den Energieverlustmessungen von TERRIL folgt, daß für dicke Antikathoden die Gesamtstrahlungsenergie bei der Frequenz ν in einem Bereich $d\nu$ den Wert $8 \times 10^{-51} Z (\nu_{\max} - \nu) d\nu$ erg pro Elektron hat, wobei Z die Ordnungszahl ist. Dieser Ausdruck stimmt mit den Beobachtungen von WAGNER u. KULENKAMPFF bezüglich der Energieverteilung u. der Abhängigkeit von Z überein. Die Übereinstimmung mit der Erfahrung wird nicht besser, wenn eine verfeinerte Form der Theorie der Brennstrahlung u. eine genauere Elektronenverlusttheorie benutzt werden. (Physic. Rev. [2] 70. 446. 1/15. 9. 1946. Stanford, Stanford Univ.) 272.111

Frederick R. Hirsh jr., *Auger-Übergänge.* In der im Jahre 1944 von COOPER (Physic. Rev. 65. [1944.] 155; C. 1946. I. 149) veröffentlichten Übersicht über die AUGER-Übergänge fehlt infolge eines Versehens der Übergang $L_I \rightarrow L_{II} M_{IV}, \nu$, der die L_{β} -Nebenliniengruppe im Röntgenspektr. erzeugt. Insgesamt ergeben sich dann 27 statt 26 Übergangsgruppen. Von diesen gehorchen 15 der alten Auswahlregel: $\Delta_j = \pm 1,0$; $\Delta_k = \pm 1$;

Δn beliebig. Vier von diesen 15 erlaubten Übergängen erzeugen Nebenlinien im RÖNTGEN-spektr., die COSTER (COSTER u. KRONIG, *Physica* 2. [1935.] 13; C. 1935. I. 2135) als äußerst schwache Strahlung beobachtet hat. Die Zahl der Übergänge, die Nebenlinien erzeugen, muß also relativ gering sein. Vf. zeigt an Hand von Gleichungen, daß diese Tatsache nicht im Widerspruch zu dem FRANCK-CONDON-Prinzip: ${}_1E_2 \geq h\nu_0$ steht. (*Physic. Rev.* [2] 69. 32. 1/15. 1. 1946. Los Angeles, Calif., Univ. of Southern California.) 333.111

Gilbert W. King, *Berechnung der höheren Energieniveaus des asymmetrischen Rotators mittels des Korrespondenzprinzips*. Nach der alten Quantentheorie hängt die Energie eines Rotators mit 3 verschied. Trägheitsmomenten von ellipt. Integralen ab. Die Anwendung des Korrespondenzprinzips führt zu sehr guten Näherungswerten der Energie des asymm. Rotators bei $J \sim 12$, ausgenommen die Singularitätsstellen des Integrals. In deren Nähe kann größere Genauigkeit nur mittels der neuen Quantentheorie gewonnen werden. (*Physic. Rev.* [2] 70. 108. 1/15. 7. 1946. Arthur D. Little Inc.) 194.133

D. Ter Haar, *Die Schwingungsniveaus eines anharmonischen Oscillators*. Vf. zeigt, daß der MORSEsche Ausdruck für die Lage des Energieniveaus des anharmon. Oscillators nicht streng gültig ist, sondern eine Näherung darstellt. Durch Einführung anderer Randbedingungen erhält er eine geänderte MORSE-Funktion. Die so berechneten Werte $A \cdot D^{1/2}$ für verschied. Kernabstände werden tabuliert. — Auch für die Potentialfunktion von ROSEN u. MORSE (*Physic. Rev.* [2] 42. [1932.] 210) sind geänderte Randbedingungen einzuführen. (*Physic. Rev.* [2] 70. 222—23. 1/15. 8. 1946. Kopenhagen, Univ.) 194.133

William J. Taylor, *Obere und untere Grenzen für die Rayleighfrequenzen eines Schwingungssystems*. Die Variationsmeth. der Quantenmechanik ist von WEINSTEIN (*Proc. nat. Acad. Sci., India* 20. [1934.] 529) erweitert worden, um obere u. untere Grenzen der Eigenwerte von Wellenfunktionen zu bestimmen. Vf. wendet nun diese Meth. auf die Frequenzen eines Syst. gekoppelter harmon. Oscillatoren an. (*J. chem. Physics* 14. 570 bis 571. Sept. 1946.) 135.133

Harald H. Nielsen, *Eine Note, betreffend den Coriolisanteil an der Energie eines symmetrischen vielatomigen Moleküls*. Vf. hat mit Hilfe der Operatoren- u. Matrizenrechnung durch Berechnung eines Störungsgliedes dritter Ordnung gezeigt, daß der entartete CORIOLIS-Wechselwirkungsterm in der Energie der Schwingung u. Drehung eines symm. vielatomigen Mol. besser durch den Ausdruck: $\mp 2 \sum \xi_i l_i K C_e$ als durch $\mp 2 \sum \xi_i l_i K C_e$

wiedergegeben wird, wobei C_e der reziproke Wert des Trägheitsterms ($h/8\pi^2 J_{\text{rot}}^{(e)}$) u. $C_e = C_e - \sum (\tau_i + g_i/2) \Gamma_i$ sind. Γ_i ist eine Konstante, in der der CORIOLIS-Bindungs-faktor u. der übliche Korrelationsterm für das effektive reziproke Trägheitsmoment enthalten sind. (*Physic. Rev.* [2] 70. 184—86. 1/15. 8. 1946. Columbus, O., Ohio State Univ., Mendenhall Labor. of Phys.) 333.133

H. M. Foley, *Die Druckverbreiterung von Spektrallinien*. Der FOURIER-Integralausdruck für die Intensitätsverteilung in einer druckverbreiterten Spektrallinie wird aus der Quantentheorie der Strahlung mit adiabat. Näherung der Stöße abgeleitet. Die Phasenverschiebungen werden näherungsweise berücksichtigt. Im allg. existiert eine druckproportionale Verschiebung u. Verbreiterung der Linie. Das Verhältnis von Verschiebung zu Verbreiterung hängt nur von der Potenz ab, mit der die Wechselwrg. mit dem Molekül- abstand abnimmt. Die experimentellen Werte für Fremdgasverbreiterung sind mit der 6. Potenz verträglich. Die berechneten Linienbreiten sind etwas größer als bei WEISSKOPF. Gute Übereinstimmung mit der beobachteten Linienbreite besteht bei den meisten Absorptionslinien der Alkalimetalle. Es werden die berechneten Linienbreiten u. -verschiebungen für die Rotations-Schwingungslinien linearer, polarer Moll. angegeben. Es wird eine Meth. zur Behandlung nichtadiabat. Zusammenstöße entwickelt. Die Bedingung für den Übergang von der LORENTZschen zur MARGENAUschen Linienform wird aufgestellt. Die JABLONSKIsche wellenmech. Behandlung der Translationsbewegung führt zu der gleichen Linienform wie die FOURIER-Integralmethode. (*Physic. Rev.* [2] 69. 616—28. 1/15. 6. 1946. Ann Arbor, Mich., Univ.) 194.133

H. M. Foley, *Die Eigendruckverbreiterung in der 14- μ -Bande von HCN*. Die Intensitätsverteilung im positiven Zweig der 14- μ -Bande von HCN wurde bei Drucken von 2,5, 16, 40 u. 58 cm Hg gemessen. Wegen des großen permanenten Dipolmomentes des HCN-Mol. entsteht eine beträchtliche Linienverbreiterung. Unter Berücksichtigung der Linienüberlappung, der Spaltweite u. der endlichen Dicke der Absorptionsschicht werden die theoret. Linienbreiten mit der gemessenen Intensitätsverteilung verglichen. Es bestehen keine systemat. Unterschiede. Die Linienverschiebungen überschreiten eben die Beobachtbarkeitsgrenze. Es wird der Absolutwert der Dipolstärke des Schwingungsüberganges zu

$1,47 \cdot 10^{-19}$ E.S.E. bestimmt. (Physic. Rev. [2] 69, 628—31. 1/15. 6. 1946. Ann Arbor, Mich., Univ.) 194.133

Keith J. Laidler, *Der Mechanismus der durch angeregte Atome eingeleiteten Prozesse*. I. Mitt. *Auslöschungen angeregten Natriums*. Der Mechanismus der Auslöschr. wird in Termen der Potentialenergie diskutiert. Es werden betrachtet: Auslöschung durch Atome, durch H u. H₂, durch Halogenmoll. u. durch KW-stoffe. Die Energie wird hauptsächlich in Schwingungsenergie umgewandelt u. nur ein kleiner Teil wird für Translations- u. Rotationsanregung verbraucht. Gesätt. KW-stoffe wirken ähnlich wie H₂, jedoch mit einer geringen Aktivierungsenergie, während ungesätt. infolge der Wechselwirkung zwischen der ungesätt. Gruppe u. dem Na-Atom auslösch. (J. chem. Physics 10, 34—42. Jan. 1942. Ottawa, National Res. Labor.) 286.133

Keith J. Laidler, *Der Mechanismus der durch angeregte Atome eingeleiteten Prozesse*. II. Mitt. *Lichtempfindlichkeit von angeregtem Quecksilber und Cadmium*. (I. vgl. vorst. Ref.; III. vgl. C. 1948. II. 706.) Es werden die Rkk. des angeregten Hg u. Cd in ihren Triplett- u. Singulettzuständen betrachtet. Infolge der Erhaltung des Spinmoments ist bei den Triplettatomen die Auslöschung durch H₂ verboten. Bei den angeregten Singulettatomen erfolgt sofort Dissoziation. Die Atome reagieren mit gesätt. KW-stoffen, indem diese ein H abspalten. Ungesätt. KW-stoffe erhalten durch angeregte Singulettatome lediglich Schwingungsenergie, durch angeregte Triplettatome Triplettelktronenzustände. (J. chem. Physics 10, 43—50. Jan. 1942. Ottawa, National Res. Labor.) 286.133

Giulio Racah, *Theorie komplexer Spektren*. III. Mitt. (II. vgl. Physic. Rev. [2] 62. [1942.] 438.) Theoret. wird die Anwendung der Matrixmethoden zu Berechnungen innerhalb Konfigurationen mit mehr als zwei äquivalenten Elektronen behandelt. (Physic. Rev. [2] 63, 367—82. 1/15. 5. 1943. Jerusalem, Palestina, Hebrew Univ.) 110.133

Bernhard T. Feld, *Elektrisches Kernquadrupolmoment und die Radiofrequenzspektren gleichkerniger zweiatomiger Moleküle*. Der elektr. Quadrupolterm in der HAMILTON-Funktion gleichkerniger zweiatomiger Moll. des gesamten Kernspins I (vgl. C. 1945. II. 1709), wird auf verschiedenkernige Moll. vom Spin I u. der elektr. Wechselwirkungsenergie ae^2qQ zurückgeführt; $a(I, i)$ wird für alle I, von $i = 1$ bis $9/2$ berechnet. Die Faktoren werden für schwache u. starke Schwingungen berechnet. Aus den Werten von KUSCH, MILLMAN u. RABI (C. 1939. II. 2613) werden die Werte für e^2qQ für ²³Na u. ³⁹K zu $6 \cdot 10^{-22}$ u. $2 \cdot 10^{-22}$ erg ermittelt. (Physic. Rev. [2] 70, 112. 1/15. 7. 1946. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) 286.133

S. Chandrasekhar, *Der kontinuierliche Absorptionskoeffizient des negativen Wasserstoffions*. Die Absorptionsquerschnitte des Ions H⁻ für Strahlung verschied. Wellenlänge, die von Gebunden—frei- u. Frei—frei-Übergängen herrühren, wurden berechnet. Es wurde gezeigt, daß die Querschnitte für Gebunden—frei-Übergänge am besten mittels der Matrixelemente des Impulsoperators ausgewertet werden, während zur Berechnung der Frei—frei-Querschnitte eine genaue Betrachtung der Störung der Planwelle des Elektrons erforderlich ist. Die berechneten Querschnitte stimmen sehr gut mit Folgerungen aus astrophysikal. Beobachtungen überein. (Physic. Rev. [2] 70, 109—10. 1/15. 7. 1946. Chicago, Univ.) 194.133

M. Lindeman Phillips, *Die Ionosphäre als Maß der Sonnenaktivität*. Die krit. Frequenzen aller regulären Ionosphärenschichten zeigen einen täglichen u. jahreszeitlichen Gang, sie variieren mit der geograph. Länge u. Breite u. mit der Sonnenaktivität. Für eine gegebene Position u. Jahreszeit ist $f^0 = F_1(t) + F_2(t) \cdot S$, wobei f^0 die krit. Frequenz, F_1 u. F_2 Funktionen der Tageszeit t u. S die Sonnenfleckenzahl bedeutet. Im Falle gut ausgebildeter Schichten können Beobachtungen der krit. Frequenz zur Best. der Sonnenfleckenzahl dienen. Werden die krit. Frequenzen der F_2 -Schicht in der Nähe des örtlichen Mittags benutzt, so liegt die ionosphär. Sonnenfleckenzahl bedeutend näher am augenblicklichen Mittelwert. (Physic. Rev. [2] 70, 119. 1/15. 7. 1946. Washington, Nat. Bureau of Standards.) 194.134

Joseph Kaplan, *Das Nachglühen in der oberen Atmosphäre*. Es können im Labor. alle Erscheinungen des atomaren u. mol. Sauerstoffs u. Stickstoffs in der oberen Atmosphäre nachgebildet werden. (Physic. Rev. [2] 70, 448. 1/15. 9. 1946. Los Angeles, Univ.) 286.134

H. W. Wells, J. M. Watts und D. E. George, *Entdeckung von schnell sich bewegenden Wolken der Ionosphäre*. Schnell sich bewegende Wolken der Ionosphäre wurden während des magnet. Sturms am 25. März 1946 in dem CARNEGIE-Inst. in Washington entdeckt. Die maximale Höhe betrug 800—900 km. Aus den Aufnahmen ergaben sich Geschwindigkeiten von 15—200 km/sec. Wahrscheinlich beruhen diese Wolken auf dem Bombardement der Atmosphäre durch einfliegende Teilchen während magnet. Stürme. Es ist

zu erwarten, daß diese ersten quantitativen Beobachtungen von besonderer Bedeutung für das weitere Studium der Vorgänge in der Ionosphäre während magnet. Stürme sind. (Physic. Rev. [2] 69. 540. 1/15. 5. 1946. Washington, Carnegie-Inst., Dep. of Terrestrial Magnetism.) 333.134

Felix Ehrenhaft, *Astrophysikalische Phänomene und der magnetische Strom*. Nach dem Vf. können gewisse astrophysikal. Phänomene im Dunkelfeld des Mikroskops beobachtet werden. Vf. stellt weiter folgende Erklärungen zur Diskussion: Photographien der Spiralnebel scheinen photophoret. Bewegungen im Strahlungsfeld zu sein; die Trennung der SCHMIDT'schen Nebel (Physik. Z. 20. [1919.] 93) könnte als kleine positive u. negative photophoret. Bewegungen, die Bldg. kreisförmiger Ringe, z. B. beim Saturn, könnte durch elektr. Wrkg. auf magnet. Ströme erklärt werden, ebenso die gemeinsame direkte u. rückläufige Bewegung der Jupiter- u. Saturnmonde. (Physic. Rev. [2] 69. 702. New York City.) 286.134

J. B. Smyth und L. G. Trolese, *Reflexion von Radiowellen an troposphärischen Schichten*. Zur Unters. des Einfl. von Temp.- u. Druckgradientenänderungen auf die Ausbreitung von Hochfrequenz-Wellen werden Reflexionskoeffizienten berechnet, wenn trockene Warmluft über feuchter Kaltluft geschichtet ist. Bei Vernachlässigung der Erdnähe kann die Wellengleichung in geschlossener Form gelöst werden. Das Ergebnis wird mit Beobachtungen bei 52, 100 u. 547 MHz über eine Entfernung von 90 Meilen (außerhalb der opt. Sicht) verglichen. (Physic. Rev. [2] 70. 449. 1/15. 9. 1946. San Diego, U. S. Navy Electronics Labor.) 298.134

L. G. Mundie und K. W. Meissner, *Isotopenverschiebung in Magnesium*. Die von MEISSNER (C. 1939. I. 4285) angestellten Unters. über die Isotopenverschiebung in Mg wurden erweitert durch Verwendung einer verbesserten Atomstrahlenquelle u. eines PEROT-FABRY-Interferometers. Die von MEISSNER (vgl. l. c.) erhaltenen Werte wurden innerhalb der Fehlergrenzen bestätigt. Darüber hinaus wurden mehrere neue Linien aufgelöst u. ihre Isotopenverschiebungen bestimmt. Die Serie $3^1P - m^1D$ wurde aufgelöst von $m = 3$ bis $m = 11$. In dieser Serie scheinen die Werte von $\Delta\nu = (\nu_{35} - \nu_{25})$ nach einem Wert von ca. $0,068 \text{ cm}^{-1}$ hin zu konvergieren. Gemessen wurden die Isotopenverschiebungen der Glieder $m = 5$ u. $m = 6$ der Serie $3^1P - m^1S$. Die erhaltenen Ergebnisse wurden in Verb. mit den theoret. Unters. von VINTI (C. 1940. II. 304) diskutiert, welcher annahm, daß die Aufspaltung nur ein Masseneffekt sei. Die experimentellen u. theoret. Werte von $\Delta\nu$ stimmen im Vorzeichen überein, die experimentellen Werte sind jedoch gewöhnlich etwa um den Faktor 2 größer. Bei einer sorgfältigen Messung des $3^2D - 4^2F$ -Dubletts von Mg II bei 4481 \AA wurde der Abstand der beiden Komponenten zu $1,000 \pm 0,002 \text{ cm}^{-1}$ festgelegt. (Physic. Rev. [2] 65. 265-73. 1/15. 5. 1944. Lafayette, Ind., Purdue Univ.) 110.136

R. F. Schmid und L. Gerö, *Homogene Störungen im Bandenspektrum des AgH-Moleküls*. Mehr als 60 Banden des $1\Sigma^- \rightarrow 1\Sigma^+$ -Syst. von AgH wurden mit großer Dispersion spektrographiert u. die Rotationsanalyse durchgeführt. Die Analyse führt zu wesentlich höheren Rotationszuständen als die von BENGTSSON u. OLSSON (Z. Physik 121. [1943.] 459) u. ergibt ungewöhnlich starke Störungen in den oberen Zuständen. Sie sind vom homogenen Typ u. rühren von einem anderen $1\Sigma^-$ -Elektronenterm her, der einige Tausend Wellenzahlen oberhalb des gestörten Terms liegt u. wesentlich kleinere Rotationskonstanten hat. Die Folgen des Rotationsniveaus gehen in die Schwingungsniveaus beider Elektronenterme über. Die Ausgangs-Schwingungsquantenzahl ändert sich schrittweise mit wachsender Rotationsquantenzahl in jeder Rotationsfolge, desgleichen auch die Intensitäten u. Isotopverschiebungen. Die Rotationsniveaus $J = 0$ werden in der gleichen Weise gestört wie die übrigen. (Physic. Rev. [2] 70. 226-27. 1/15. 8. 1946. Budapest, Univ. für Techn. u. ökonom. Wiss.) 194.136

Robert Beringer, *Absorption in Sauerstoff bei $\frac{1}{2}$ cm*. Gemessen wurde die Absorption von elektromagnet. 0,5 cm-Wellen in O_2 u. O_2-N_2 -Gemischen in Abhängigkeit von der Wellenlänge u. vom Druck. Nach der Theorie von VAN VLECK ist eine Bande von Resonanzabsorptionslinien in dem Gebiet von $\frac{1}{2}$ cm-Wellenlängen zu erwarten. Obwohl diese Linien bei Atmosphärendruck nicht aufgelöst sind, so kann die Halbwertsbreite bei der halben Intensität der einzelnen Linien hergeleitet werden aus einem Vgl. mit den Beobachtungen. Bei Atmosphärendruck bringt eine Halbwertsbreite von $0,02-0,05 \text{ cm}^{-1}$ die theoret. u. beobachteten Absorptionskoeffizienten in gute Übereinstimmung. Die beobachtete Druckabhängigkeit der Absorptionskoeffizienten ist ebenfalls in guter Übereinstimmung mit der Theorie; es wurde empir. gefunden, daß die Absorption pro O_2 -Mol eine Funktion des Gasdrucks allein ist. (Physic. Rev. [2] 69. 693-94. 1/15. 6. 1946. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Radiation Labor.) 110.137

R. M. Hainer und Gilbert W. King, *Erwartete Absorption im Mikrowellengebiet bei Wasserdampf und ähnlichen Molekülen*. Die Absorption von Mikrowellen durch Molekül-

rotation ist abhängig von einem permanenten Dipolmoment, wie es sich meistens in asymm. Kreiselmoll. findet. In diesem Fall haben die Energieniveaus komplizierte Abstandsgesetze; die Lage erlaubter Übergänge im zugänglichen Gebiet ist ein Zufall. Um Mikrowellenabsorption vorauszuberechnen, muß man alle möglichen Übergänge zwischen den Niveaus des asymm. Kreisels bestimmen, die ca. 1 Wellenzahl Abstand haben. Da man sehr schwache Linien nachweisen kann, müssen die Quantenzahlen bis ca. $J = 12$ einbezogen werden. Vff. berechnen die exakten Werte der Energien u. der Übergangswahrscheinlichkeiten für das H_2O -Mol. u. daraus die Lage u. die Intensität der Absorptionslinien im Mikrowellengebiet. Die von KING, HAINER u. CROSS (J. chem. Physics 11. [1943.] 27. 12. [1944.] 210) berechneten Tabellen für den symm. Kreisell werden mit den Rechnungen verglichen; der Vgl. ermöglicht die Anwendung dieser Tabellen auf die Best. von Mikrowellenabsorption von D_2O , HDO, H_2S , D_2S , H_2Se u. D_2Se . (Physic. Rev. [2] 70. 108—09. 1/15. 7. 1946. Arthur D. Little Inc. u. Brown Univ.) 194.137

Gordon E. Becker und Stanley H. Autler, *Absorption von elektromagnetischer Strahlung im Zentimeterwellengebiet durch Wasserdampf*. Die Absorptionslinie des Wasserdampfml., die dem Rotationsübergang 5_1-6_2 entspricht ($\nu = 0,78 \text{ cm}^{-1}$) wurde mittels eines luftgefüllten Hohlraumresonators untersucht, in dem der Wasserdampfpartialdruck zwischen 1 u. 55 Torr variiert wurde. Es wurde ein Wellenlängenbereich von 0,7—1,7 cm erfaßt. Bei $0,744 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 1,34 \text{ cm}$) existiert ein Absorptionsmaximum, das mit wachsender Wasserdampfdichte verbreitert wird. Bei sehr geringer D. beträgt die Halbwertsbreite $0,087 \text{ cm}^{-1}$, die bei der D. 50 g/m^3 auf $0,107 \text{ cm}^{-1}$ anwächst. Der Stoßquerschnitt für Stöße zwischen 2 H_2O -Moll. muß 5 mal so groß sein wie der für Stöße zwischen H_2O - u. Luftmolekülen. Im Absorptionsmaximum beträgt die Schwächung $0,025 \text{ db}$ pro km für $1 \text{ g H}_2\text{O/m}^3$. (Physic. Rev. [2] 70. 300—07. 1/15. 9. 1946. New York, Columbia Univ.) 194.137

Fred P. Dickey und Harald H. Nielsen, *Das Ultrarotspektrum von schwerem Wasser*. Die Rotations-Schwingungsbanden ν_2 u. ν_3 von D_2O wurden ausgemessen. Für niedrige J -Werte wurde die Rotationsanalyse durchgeführt. Die Frequenz ν_2 beträgt $1178,3 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 2787,2 \text{ cm}^{-1}$. Für ν_2 sind die effektiven Trägheitsmomente $I_A = 1,685 \cdot 10^{-40}$; $I_B = 3,807 \cdot 10^{-40}$; $I_C = 5,775 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$. Für ν_3 ist $I_A = 3,877 \cdot 10^{-40}$; $I_B = 3,857 \cdot 10^{-40}$; $I_C = 5,718 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$. (Physic. Rev. [2] 70. 109. 1/15. 7. 1946. Ohio State Univ.) 194.137

R. T. Lagemann, *Die Ultrarotabsorption von $^{13}C^{16}O$ bei $4,66 \mu$* . Kurze Vorausmitt. erster Ergebnisse der in Physic. Rev. [2] 72. [1947.] 284 (C. 1948. I. 782) veröffentlichten ausführlichen Arbeit. (J. chem. Physics 10. 193—94. März 1942. Columbus, Ohio State Univ., Mendenhall Labor. of Phys.) 345.137

R. T. Lagemann, H. H. Nielsen und F. P. Dickey, *Neue Messungen am Ultrarotspektrum von $^{12}C^{16}O$ und $^{13}C^{16}O$* . Kurze Mitt. zu der in Physic. Rev. [2] 72. [1947.] 284 (C. 1948. I. 782) veröffentlichten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 69. 545. 1/15. 5. 1946. Columbus, Ohio State Univ., Mendenhall Labor. of Phys.) 345.137

Charles Hard Townes, *Auflösung und Druckverbreiterung im Ammoniakspektrum bei 1 cm Wellenlänge*. 12 Linien des Inversionsspekt. von NH_3 (vgl. CLEETON u. WILLIAMS, Physic. Rev. [2] 45. [1934.] 235) (Frequenzen 23,693—24,202 MHz) wurden aufgelöst u. bei Drucken unterhalb 1 Torr untersucht. Die Linienform des Überganges $J = 3$, $K = 3$ wurde bei 2 verschied. Drucken ermittelt. Sie stimmt mit der Theorie von VAN VLECK u. WEISSKOPF (Rev. mod. Physics 17. [1945.] 227) für eine Stoßzahl von $17 \cdot 10^7$ pro Sek. bei 1 Torr überein. (Physic. Rev. [2] 70. 109. 1/15. 7. 1946. Bell Telephone Laborr.) 194.137

William E. Good, *Das Inversionsspektrum von Ammoniak*. Gasförmiges NH_3 zeigt eine starke Absorption bei $0,8 \text{ cm}^{-1}$. Mittels eines kontinuierlichen Wellenosillators u. eines Wellenleitersyst., dessen einer Arm als Absorptionszelle ausgebildet ist, konnten 30 Linien der Feinstruktur gemäß der Vorhersage von DENNISON, BARKER u. SHENG (C. 1943. I. 486) beobachtet werden. Intensitäten u. Frequenzen wurden bei 2 verschied. Temp. gemessen. Es wurde ein empir. Ausdruck für die Linienfrequenzen als Funktion der Rotationsquantenzahl abgeleitet. Bei Drucken unterhalb $0,5 \text{ Torr}$ sind die Linien sehr gut aufgelöst. Unterhalb 10^{-2} Torr erscheint eine wohldefinierte Hyperfeinstruktur. Beim Anlegen einer Gleichspannung tritt eine STARK-Verschiebung der Linien auf. (Physic. Rev. [2] 70. 213—18. 1/15. 8. 1946. Westinghouse Res. Labor. u. Pittsburgh, Pa., Univ.) 194.137

William E. Good, *Das Inversionsspektrum von Ammoniak*. Kurze Mitt. zu der vorst. referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 70. 109. 1/15. 7. 1946. Westinghouse Res. Labor. u. Pittsburgh, Pa., Univ.) 194.137

George Glockler und H. T. Baker, *Ramanlinie des Cyanidions*. Die genaue Unters. des RAMAN-Spektrums von *Natriumcyanid* zeigt, daß nur eine Linie $2086,7 \pm 2,7 \text{ cm}^{-1}$ vorhanden ist. Die gelegentlich angegebene Linie 838 cm^{-1} gehört zu einer Verunreinigung durch Cyanat. (*J. chem. Physics* 10. 305—06. Mai 1942. Iowa City, State Univ., Dep. of Chem.) 238.137

Melvin L. Schultz, *Die Schwingungsstruktur der Elektronenübergänge einiger Komplexionen*. Verschied. Verb. der Elemente Fe, Co u. Ni zeigen in wss. Lsg. im nahen Ultrarot Absorptionsspektren, deren Banden zu Serien mit konstantem Abstand zusammengefaßt werden können. Die Abstände der Banden hängen nur vom Metallion u. der Art der Liganden des Komplexes ab. Z. B. haben CoCl_2 , CoBr_2 u. CoJ_2 bei $1,23 \mu$ 6 Banden mit 248 cm^{-1} Abstand. Die Frequenz 248 ist also charakterist. für das $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ -Ion. Vf. deutet die Ergebnisse mehrerer experimenteller Arbeiten der Literatur so, daß diese Banden Elektronenübergängen angehören, bei denen die Schwingungsstruktur des Komplexions aufgelöst ist. Er errechnet für die Kraftkonstanten der Bindung zwischen Metallion u. Liganden Werte von $0,3-1,0 \cdot 10^6 \text{ dyn/cm}$. Die aus den spektroskop. Daten berechnete Dissoziationsenergie von $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ im $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ -Kristall von 22 kcal stimmt mit thermochem. Daten überein. (*J. chem. Physics* 10. 194. März 1942. Chicago, Ill., Illinois Inst. of Technol., Dep. of Chem.) 345.137

Frank V. Dunderman und S. H. Bauer, *Die Raman- und Ultraviolettabsorptionsspektren des Dimethyläther-Bortrifluorid-Komplexes*. Untersucht wurden das RAMAN-Spekt. u. das ultraviolette Absorptionsspekt. des fl. Komplexes $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ zu dem Zweck, den Einfl. der Koordination auf die Schwingungsfrequenzen der aufbauenden Moll. sowie dessen Einfl. auf die Leichtigkeit der Anregung der mit der C—O-Bindung im Äther verbundenen Elektronen festzustellen. Bei dem Vgl. der RAMAN-Spektren von $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ u. BF_3 mit dem des Komplexes kann lediglich festgestellt werden, daß in der komplexen Fl. nur sehr wenige der undissoziierten Ausgangsmoll. anwesend sein können, da die stärksten RAMAN-Linien dieser Substanzen nicht in dem Spekt. der komplexen Verb. auftreten. Aus Elektronenbeugungsaufnahmen ergab sich, daß der Abstand B—F im Komplex $1,43 \pm 0,03 \text{ \AA}$ beträgt gegenüber $1,30 \pm 0,02 \text{ \AA}$ in BF_3 . Der Abstand C—O ist im Komplex $1,45 \pm 0,03 \text{ \AA}$, der in $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ $1,42 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Die Entfernung B—O in der komplexen Verb. beträgt $1,50 \pm 0,06 \text{ \AA}$. Auch die Winkelwerte im Komplex sind verschieden von denen in den beiden Ausgangsubstanzen: Im Komplex ist $\angle \text{FBF} = 110^\circ$, in BF_3 120° , $\angle \text{COC}$ ist im Komplex 110° , in $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ $111 \pm 4^\circ$. — Das ultraviolette Absorptionsspekt. wurde in dem Gebiet von $5000-2100 \text{ \AA}$ untersucht; BF_3 absorbiert in diesem Bereich nicht. Bei dem Vgl. der Spektren von $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ u. der komplexen Verb. wurde folgendes beobachtet: in dem Komplex beginnt eine schwache Absorption bei einer Wellenlänge, welche beträchtlich länger ist als in dem reinen Äther. Weiter ist die Intensität der Absorption durch den Komplex in dem Gebiet von 2300 \AA sehr viel geringer, wo der Äther stark zu absorbieren beginnt. Es wird eine Erklärung des Assoziationsprozesses vom Standpunkt der Molekularbahnen gegeben. (*J. phys. Chem.* 50. 32—39. Jan. 1946. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Baker Labor. of Chem.) 110.137

E. Briner, J. J. Kundig und M. Berenstein, *Notiz über Farbphotographien von Emissions-, Absorptions- und besonders von Ramanspektren*. Mit Hilfe eines Dreiprismenspektrographen „GH STEINHEIL“, einer Leica u. von „Agfacolor“-Film werden Farbaufnahmen verschied. Spektren durchgeführt. In Emission (He, Ne, Hg, Fe mit Belichtungszeiten von 15—60 Sek.) u. Absorption (KMnO_4 , Rhodamin, Malachitgrün; Belichtungszeiten 1—15 Min.) konnten sehr klare Spektren in den natürlichen Farben erzielt werden. Bei Aufnahmen von RAMAN-Spektren konnten die stärksten Linien von Bzl. nach 2 Stdn. erhalten werden. Dabei zeigten die Hg-Linien bereits Überbelichtungserscheinungen, sie erschienen weiß. Längere Belichtungszeiten liefern das vollständige RAMAN-Spektrum, wobei allerdings schon die stärksten RAMAN-Linien Überbelichtungserscheinungen aufweisen. (*Helv. chim. Acta* 28. 1612—14. 1/12. 1945. Genf, Univ., Labor. de Chim. techn. théor. et d'Electrochim.) 238.137

F. Joachim Weyl, *Numerische Anwendungsmöglichkeiten der quantitativen Interferometrie*. Kurzer Sitzungsbericht der American Physical Society über die quantitative Auswertung von Messungen mit dem MACH-ZEHNDER-Interferometer, dessen Meßgenauigkeit experimentelle Aussagen über gasdynam. Fragen ermöglicht. Hinweis auf die analyt. Lösung einer Integralgleichung, die die Wirkungsweise des Gerätes beschreibt. Diskussion der Fehlerquellen. (*Physic. Rev.* [2] 69. 677—78. 1/15. 6. 1946. Washington, Navy Dep., Bureau of Ordnance.) 251.138

Wilfried Heller, *Morphotrope Doppelbrechung in Gegenwart innerer Anisotropie eines dispersen Systems*. Die morpholog. Doppelbrechung in Dispersionen orientierter, in sich isotroper, ultramkr. Partikel verschwindet, wenn die Brechungsindices von Medium (n_m) u. Partikel (n_p) einander gleich werden. In dem kurzen vorliegenden Sitzungsbericht werden

Unters. an einem Syst. mit hoher innerer Anisotropie (Tartrazin, $n_o = 1,49$, $n_e > 1,8$) behandelt. Es wurde gefunden, daß die morphotrope Doppelbrechung in diesem Falle (magnet. Orientierung der Partikel) dann verschwindet, wenn n_m gleich n_e wird. Die Krystallachsen waren dabei senkrecht zur Feldrichtung des richtenden Magnetfeldes eingestellt, die Wellenlänge des Lichtes betrug bei der Unters. 5790 Å. (Physic. Rev. [2] 63. 62. 1/15. 1. 1943. Minnesota, Univ.) 251.138

John T. Edsall, Charles G. Gordon, John W. Mehl, Herbert Scheinberg und David W. Mann, *Untersuchungen über Strömungsdoppelbrechung. I. Mitt. Ein Apparat zur Untersuchung von Strömungsdoppelbrechung bei hohen Geschwindigkeitsgradienten*. Die Beobachtung im polarisierten Licht einer sich zwischen zwei konzent. Zylindern bewegenden Fl. mit einem Geschwindigkeitsgradienten, welche durch Rotation eines Zylinders erzeugt wird, erlaubt die Best. der Orientierung von asym. Moll. in der Flüssigkeit. In dem genau beschriebenen App. beträgt der Zwischenraum zwischen den Zylindern 0,25 mm; der innere Zylinder kann genau konzent. bis zu 3000 u. mehr Umdrehungen pro Min. ausführen. Die Umdrehungsgeschwindigkeit wird stroboskop. bestimmt. Kurz beschrieben werden das opt. Syst. sowie die Methoden zur Best. der Orientierung der opt. Achsen in der strömenden Fl. sowie die Größe der Doppelbrechung. (Rev. sci. Instruments 15. 243—52. Okt. 1944. Boston, Mass., Harvard Medical School, Dep. of Phys. Chem.; Cambridge, Mass., Harvard Univ., Jefferson Phys. Labor.) 110.138

Charles Kennedy Strobel, *Der Einfluß starker elektrostatischer Felder auf die Reflexionsfähigkeit von Wolfram*. Gemessen wurde die Reflexionsfähigkeit von glühendem W-Draht unter dem Einfl. verschied. starker elektrost. Felder. Es konnte keine Änderung der Reflexionsfähigkeit festgestellt werden mit Oberflächenspannungsgradienten bis zu ca. $6 \cdot 10^6$ V/cm. (Physic. Rev. [2] 65. 283—87. 1/15. 5. 1944. Pittsburgh, Pa., Univ., Dep. of Physic.) 110.138

C. L. Andrews, *Beugungsfigur einer Kreisöffnung bei kurzen Abständen*. Ebene Mikrowellen (von parabol. Reflektor, 120 cm Durchmesser, 730 cm entfernt) von 12,8 cm Wellenlänge fallen senkrecht auf eine Irisblende auf, deren Öffnungsdurchmesser von 12—80 cm variiert. Messung der Intensität hinter der beugenden Öffnung in Entfernungen von 0—5 Wellenlängen. Die FRESNELSche Zonentheorie erweist sich für rohe Abschätzungen als brauchbar sogar für das Zentrum der Öffnung. Vgl. mit der KIRCHHOFFSchen Theorie. (Physic. Rev. [2] 69. 684. 1/15. 6. 1946. General Electr. Res. Labor.) 292.138

P. H. Miller jr. und B. Goodman, *Optischer Mikrowellendetektor*. Die Möglichkeit, elektro-opt. u. magneto-opt. Effekte bei Mikrowellenfrequenzen zum Nachw. von Mikrowellen zu benutzen, wurde untersucht. Es wird eine Anordnung vorgeschlagen, bei der eine KERR-Zelle in den Teil eines Hohlraumresonators gesetzt wird, in dem das elektr. Wechselfeld am stärksten ist. Dieses wird dazu benutzt, die Intensität einer planpolarierten Lichtwelle zu modulieren, die durch eine KERR-Zelle mit angelegter Wechselspannung u. durch einen Analysator hindurchgeht. Bei einer monochromat. Lichtfrequenz entstehen durch die Modulation Seitenbanden, die mit einem Interferometer nachgewiesen werden können. Die Empfindlichkeit dürfte 10^{-7} W erreichen. (Physic. Rev. [2] 70. 110. 1/15. 7. 1946.) 194.139

Francis Perrin, *Die Polarisation von durch isotrope, opaleszierende Medien gestreutem Licht*. (Vgl. C. 1943. I. 930.) In einer theoret. Unters. beschäftigt sich Vt. mit der Polarisation des an isotropen Medien gestreuten Lichtes, wobei die Dimensionen der streuenden Zentren mit der Wellenlänge des Lichtes vergleichbar sind. In älteren Unters. wurde diese Frage bisher nur für streuende Partikel sphär. Struktur geprüft. In Erweiterung einer theoret. Meth. von KRISHNAN werden die Koeff. herausgearbeitet, die die Intensität u. die Polarisation des durch das isotrope Medium gestreuten Lichtes für einen gegebenen Streuwinkel u. für eine bestimmte Wellenlänge beschreiben. Gegenüber den älteren Ansätzen werden einige neue Koeff. eingeführt. Die Meth. ist universell anwendbar auf Systeme wie Rauch, Nebel, Emulsionen, koll. Lsgg., Lsgg. großer Moll. usw. (J. chem. Physics 10. 415—24. Juli 1942. Paris, Univ., u. New York, Columbia Univ., Dep. of Chem.) 251.139

W. Shockley, *Atompolarisierbarkeit und elektrostatisches Feld in Alkalihalidkristallen*. Verwendung der aus der Refraktion von Ionen in Lsg. u. aus der Theorie stammenden Werte der Polarisierbarkeiten bei Alkalihaliden birgt Fehler von 10—20% in sich, wenn man diese Werte für Kristalle verwendet. Der Grund wird in Verzerrung der Ionen u. Fehlen des LORENZ-LORENTZ-Feldes gesucht. Es wurden experimentell ermittelte Molekularpolarisierbarkeiten auf große Wellenlängen extrapoliert u. theoret. Atompolarisierbarkeiten gesucht, die geringste Abweichungen mit jenen ergaben. Differenzen gegenüber PAULINGs theoret. Werten sind festzustellen. (Physic. Rev. [2] 70. 105. 1/15. 7. 1946. Bell Telephone Laborr.) 224.139

J. M. Richardson und W. Shockley, *Elektrostat. Potentiale und Felder in Ionen-gittern*. Abschätzung des elektrostat. Potentials u. seiner Folgerungen bei Zugrundelegung von positiven Punktladungen an den Ecken eines einfachen kub. Gitters, das in eine gleich-mäßige Verteilung von negativer Ladung eingebettet ist. Für eine große Anzahl von ein-fachen Ionenkristall-n konnten so die MADELUNGschen Gitterenergien u. elektrostat. Felder angenähert bestimmt werden. Solche Werte wurden zur Schätzung von Brechungs-indices in Fällen verwandt, in denen die CLAUSSIUS-MOSOTTI-Gleichung nicht gilt. (Physic. Rev. [2] 70. 105. 1/15. 7. 1946. Bell Telephone Labor.) 224.139

S. Breen, J. N. Humphrey und L. R. Ingersoll, *Magnetisches Drehungsvermögen von kristallinem Nickelsulfat im kurzen Infrarotspektrum*. Gemessen wurde die magnetoopt. Aktivität von dünnen Kristallen von Nickelsulfat- α -hexahydrat im Gebiet zwischen 0,7—1,9 μ bei Zimmertemp. u. bei -125° . Trägt man die gefundene Drehung graph. gegen die Wellenlänge auf, so zeigen sich starke Anomalien der Dispersion der Drehung im Gebiet von 0,69 μ u. bes. von 1,16 μ , in welchem Gebiet auch eine opt. Anomalie vor-kommt. Ebenfalls anomal ist das Verhältnis der Drehungen bei -125° u. Zimmertemp. Qualitativ lassen sich die beobachteten Effekte durch einen inversen ZEEMAN-Effekt deuten. (Physic. Rev. [2] 64. 75—77. 1/15. 8. 1943. Madison, Wis, Univ. Dep. of Physics.) 110.139

Fitz-Hugh Marshall, *Mikrosekunden-Phosphoreszenzabfall von Röntgenfluoreszenz-schirmen*. Kurze Mitt. zu der C. 1948. I. 1276 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 70. 114. 1/15. 7. 1946. Westinghouse Res. Labor.) 110.140

R. T. Ellickson und W. L. Parker, *Helligkeitsabfall von ultrarotempfindlichen Phosphoren*. (vgl. C. 1946. I. 583.) Es wird eine Gleichung abgeleitet für den Helligkeitsabfall von ultrarotempfindlichen Phosphoren unter konstanter Ultrarotbestrahlung. Sie beruht auf einem Prozeß 2. Ordnung u. berücksichtigt die Absorption des ausleuchtenden Ultrarots u. die Emission des sichtbaren Lichtes. Die berechneten Kurven unterscheiden sich merklich von der gewöhnlichen Abklingkurve 2. Ordnung, vor allem, wenn die Ultrarotabsorption größer ist als die im Sichtbaren. Die Gleichung enthält 3 willkürliche Konstanten, die von der Quantenausbeute, der Zahl der aktivierten Zentren u. von den Absorptionskoeffizienten des Phosphors für sichtbares u. ultrarotes Licht abhängen. Sie gibt die Abklingkurve eines Se-aktivierten SrSe-Phosphors für einen effektiven Helligkeitsabfall von 10^5 wieder. — Die Theorien, in die eine Verteilung der Elektronenfänger, mit oder ohne Wechselwrg., eingeht, führen auf Widersprüche mit den Experimenten. Die Beobachtungen sprechen dafür, daß mit der Abklingung des Phosphors keine Änderung in der Verteilung der Anlagerungsstellen eintritt. Die offensichtliche Vertiefung der Anlagerungsterme während des Abklingens beruht auf der Ultrarotabsorption. (Physic. Rev. [2] 70. 290—99. 1/15. 9. 1946. Brooklyn, N. Y., Polytechnic. Inst.) 194.140

R. Eisenschitz, *Konfiguration eines binären Mischkristalls*. Vf. nimmt Bezug auf eine Arbeit von ASHKIN u. LAMB (C. 1945. II. 1292), in der diese Autoren die Matrixmeth. der statist. Mechanik auf Mischkristalle, speziell auf das Gleichgewicht geordnet — ungeordnet angewandt hatten. Vf. zeigt, wie man auf einem ähnlichen Wege zu den gleichen Ergebnissen kommen kann. (Physic. Rev. [2] 65. 204—05. 1/15.3. 1944. London, Davy Faraday Labor. of the Royal Institution.) 110.144

T. A. Hoffmann, *Über die Dynamik des RbJ-Kristalls*. Vf. beschreibt kurz einige Er-weiterungen, welche er an den Berechnungen von JENSEN (C. 1936. II. 1674) über die Dynamik der Alkalihalogenidreihe eingefügt hat. Die von dem Vf. an RbJ-Kristallen durchgeführten Rechnungen ergaben bei einem Vgl. mit den entsprechenden Werten von JENSEN eine bessere Übereinstimmung mit den experimentell bekannten Daten. (Physic. Rev. [2] 70. 981—82. 1/15. 12. 1946. Budapest, Univ. for Technical and Economic Sci., Phys. Inst.) 110.144

D. D'Eustachio und S. Greenwald, *Thermische Rekrystallisation von Quarz*. D'EU-STACHIO hatte zusammen mit BROADY festgestellt, daß dünne, aus Einkristallen aus Quarz hergestellte Blättchen keine Einkristalle mehr sind. Vf. setzten diese Unterss. fort. Die benutzten Blättchen hatten eine Dicke von 25—30 μ . Sie waren so geschnitten, daß die Blättchenebene einen Winkel von $12^{\circ} \pm 20'$ mit der $10\bar{1}1$ -Ebene des Quarzes bildeten. Die herausgeschnittenen Blättchen wurden zuerst auf eine Dicke von ca. 40 μ abgeschliffen u. hierauf auf die gewünschte Dicke geätzt. Die Röntgenunterss. ergaben, daß die Blättchen zusammengesetzt sind aus polykristallinem Material, wobei jeder Kristall wenig in bezug auf seinen Nachbarn desorientiert ist. Aus den Röntgenunterss. ergab sich, daß nur einer kleiner Teil der bestrahlten Fläche (10—30%) monochromat. Strahlung reflektiert. Wurde der Quarz erhitzt, so gleichen die Röntgenreflexionen denen von n. dicken Einkristallen. Bei 500° trat Rekrystallisation nach 100 Stdn., bei 600°

nach 40 Std.n., bei 700° nach 20 Std.n. u. bei 800° nach weniger als 9 Std.n. ein. Bog man eine rekristallisierte Platte mehrmals um einen Zylinder mit einem Durchmesser von 3—4 cm, so ging der Quarz wieder in den polykristallinen Zustand über. Durch erneutes Erhitzen wurde wieder ein Einkristall erhalten. (Physic. Rev. [2] 69, 532—33. 1/15. 5. 1946. Erie, Pa., Biley Mfg. Corp.) 110.144

Clifford Frondel, *Elastizitätsverlust und Farbe von natürlichem Rauchquarz*. Es ist bekannt, daß sich die elast. Eigv. von Quarz ändern bei Bestrahlung, einschließlich Bestrahlung mit Elektronenstrahlen, Deutonen, α -Strahlen u. Röntgenstrahlen bis zu einer Wellenlänge von 2,23 Å. Dieser Effekt läßt sich am besten untersuchen mittels piezoelekt. Quarzoscillatorplatten. Diese stellen ein gekoppeltes elektromechan. Syst. dar, welches empfindlich ist gegenüber kleinen Änderungen in der D. u. Elastizität des Mediums. Während der Bestrahlung einer Quarzoscillatorplatte nimmt die Schwingungsfrequenz nach einem Exponentialgesetz ab, bis ein Sättigungswert erreicht wird. Gleichzeitig nimmt der Quarz die Farbe von Rauchquarz an, wobei die Tiefe der Farbe proportional der Frequenzänderung ist. Erhitzt man die gefärbten Platten auf 180°, dann tritt wieder Entfärbung ein, u. die Platte zeigt wieder die alte Frequenz. — Es wurde nun gefunden, daß natürlicher Rauchquarz ein elast. Dazit besitzt analog den künstlich gefärbten Platten. Erhitzt man eine Oscillatorplatte aus natürlichem Rauchquarz, so nimmt die Schwingungsfrequenz zu, bei einer Platte aus schwarzem u. fast undurchsichtigem Quarz um 1000 Hz unter gleichzeitiger Entfärbung. Wurde natürlicher Rauchquarz vor dem Erhitzen bestrahlt, so vertiefte sich die Farbe etwas, u. die Frequenz nahm um 800 Hz ab; nach dem Erhitzen wurde eine Frequenzzunahme von 1300 Hz festgestellt. Diese Beobachtungen sind von Interesse in Verb. mit der allg. angenommenen Theorie, daß natürlicher Rauchquarz seine Färbung Strahlungen radioakt. Ursprungs verdankt. Es bestehen jedoch zwischen natürlichem u. künstlichem Rauchquarz ziemliche Unterschiede; während z. B. künstlicher Rauchquarz beim Erhitzen auf 180° farblos wird, tritt bei natürlichem Rauchquarz Entfärbung bei 250° nur sehr langsam ein, schneller erst bei höheren Temperaturen. (Physic. Rev. [2] 69, 543—44. 1/15. 5. 1946. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Dep. of Mineralogy.) 110.144

G. F. Drukarew, *Zur Theorie der Krystallfärbung durch Röntgenstrahlen*. In einer theoret. Abhandlung zeigt Vt., daß harte Röntgenstrahlen bei ihrem Eintritt in ein Krystallgitter Löcher in diesem zu erzeugen vermögen. Die durch Photoeffekt ausgelösten Elektronen hinterlassen Ionen, welche einen Rückstoß erfahren, wobei Impuls u. Energie erhalten bleiben. Überschreitet die Rückstoßenergie die Aktivierungsenergie, dann bewegt sich das Ion von seinem Platz im Gitter u. hinterläßt ein Loch. Die Anzahl dieser Löcher ist temperaturunabhängig, die durch sie verursachten Potentialverzerrungen sind für die selektive Farbdurchlässigkeit der Krystalle verantwortlich. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 52, 215—17. 30/4. 1946. Leningrad, Phys.-Techn. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 251.144

A. Neuhaus, *Über orientierte Aufwachsungen von Thioharnstoff und Harnstoff auf anorganischen Trägergittern. (Partiell-isomorphe Systeme. VII Mitt.)* (Vgl. C. 1945. L 877.) Erhalten u. untersucht wurden orientierte Aufwachsungen von Thioharnstoff auf (001)-Steinsalze, auf (001)-Glimmer, auf Zinkblende, auf Antimonglanz u. auf (001)-Bleiglanz sowie von Harnstoff auf Glimmer. Die verschied. Verwachsungsgesetze werden ausführlich erörtert. Ganz allg. ergab sich, daß Thioharnstoff ausgeprägte, energet. Beziehungen zu sulfid. Gitterträgern zeigt, Harnstoff im Gegensatz hierzu zu oxydischen. Die Orientierung des einzelnen chem. Mol. der aufgewachsenen organ. Komponente zur Trägerebene kann sehr wechseln. Und zwar kann die Verknüpfung sowohl über einen als auch über beide Pole der aufwachsenden Dipolmoll. erfolgen. Ersteres ist vornehmlich bei den sulfid. Trägern, letzteres bei den oxyd. bzw. halogenid. der Fall. In allen Fällen verwächst die Fremdkomponente über eine Netzebene mit sehr kleinen Indices, also dichtester Packung. (Naturwiss. 32, 34—36. Jan. 1944. Darmstadt, TH, Mineralog. Inst.) 110.144

A. Neuhaus und W. Noll, *Über orientierte Aufwachsungen von organischen Substanzen auf typischen Metallen (Silber, Kupfer). (Partiell-isomorphe Systeme. VIII Mitt.)* (VII. vgl. vorst. Ref.) Orientierte Aufwachsungen wurden erhalten von Bromanil (I) ($C_6Br_4O_2$) auf (100)-Silber, $C_6H_5NH_2$ (II) u. C_6Br_5OH (III) auf (100)-Silber sowie von C_6Cl_5OH (III) auf (100)-Kupfer. I bildet auf (100)-Ag tiefgelbe Blättchen bzw. Täfelchen vom gleichen Habitus wie im freien Zustand. Morpholog. Verwachsungsgesetz: (001)-I/(100)-Ag u. b I/ den zwei gleichwertigen [100]-Richtungen der Trägerfläche. Die Verwachsungsgesetze von II u. III sind zeichner. wiedergegeben. Bei III ist die morpholog. Nadelachse der Krystallite (= b-Achse) parallel [110]-Cu orientiert. (Naturwiss. 32, 76—77. Febr./März 1944. Darmstadt, TH, Mineralog. Inst.) 110.144

T. C. Baker und F. W. Preston, Apparat zur Prüfung der statischen Festigkeit von Glasstäben mit weitem Bereich. Es wird eine apparative Anordnung beschrieben zur Prüfung der Festigkeit von Glasstäben im Biegeversuch. (J. appl. Physics 17. 162—70. März 1946. Butler, Pa., Preston Laborr.) 110.145

T. C. Baker und F. W. Preston, Ermüdung von Glas unter statischer Belastung. Unter Benutzung des im vorst. Ref. angegebenen App. wurden Festigkeitsprüfungen durchgeführt an Glas- u. Porzellanstäben u. Belastungszeiten von 0,01 Sek. u. 24 Stunden. Es wurde gefunden, daß Glas für 0,01 Sek. eine ca. dreimal so hohe Belastung aushalten kann, bei welcher es in 24 Stdn. brechen würde. Bei Porzellan war dieser Effekt nicht so ausgesprochen wie bei Glas. (J. appl. Physics 17. 170—78. März 1946. Butler, Pa., Preston Laborr.) 110.145

T. C. Baker und F. W. Preston, Der Einfluß von Wasser auf die Festigkeit von Glas. Untersucht wurde die Festigkeit von Glas (Ca-Na-Glas, Pyrexglas, SiO₂-Glas u. Porzellan) unter verschied. äußeren Bedingungen, u. zwar im Vakuum, bei gewöhnlichem Druck, in trockener u. feuchter Luft, nach Einw. von W., von mit CO₂ gesätt. W. sowie nach Einw. von n-NaOH-Lösung. Gefunden wurde, daß im Hochvakuum vollkommen ausgeheiztes Glas eine Zugfestigkeit besitzt, die ziemlich unabhängig ist von der Belastungszeit, zum wenigsten für kürzere Belastungszeiten. Wird Glas feuchter Luft ausgesetzt, dann nimmt die Festigkeit unter Beanspruchung sehr schnell ab. Sie kann in 10 Sek. auf $\frac{1}{2}$ oder $\frac{2}{3}$ der Vakuumfestigkeit abfallen. Dieser Abfall wird wahrscheinlich verursacht durch chem. Angriff in den Rissen des Glases durch W. oder vielleicht durch einige Gase wie CO₂. Für sehr kurze Beanspruchungszeiten erreicht die Festigkeit von frisch angekratzttem Glas annähernd die Festigkeit des Hochvakuums. Für mäßig lange Beanspruchungszeiten von 0,01 Sek. bis zu mehreren Tagen gehorcht die Festigkeit von feuchtem Glas oder von Glas unter feuchten Bedingungen angenähert der Beziehung $S = [C_1 \log C_2 t] + C_3$. In dieser Gleichung bedeuten S die Bruchfestigkeit, t die Zeit u. C₁, C₂ u. C₃ willkürliche Konstanten. Für längere Beanspruchungszeiten ist die chem. Zus. der bestimmende Faktor. Es besteht jedoch Grund zu der Annahme, daß bei niedrigen Beanspruchungen die Risse ausheilen können u. das Glas tatsächlich fester wird. (J. appl. Physics 17. 179—88. März 1946. Butler, Pa., Preston Laborr.) 110.145

J. L. Glathart und F. W. Preston, Der Ermüdungsmodul von Glas. (Vgl. vorst. Ref.) Es ist bekannt, daß die Bruchfestigkeit von GLAS mit zunehmender Beanspruchungszeit abnimmt. Unter Zugrundelegung der von BAKER u. PRESTON (vgl. vorst. Ref.) erhaltenen experimentellen Ergebnisse wurde von Vf. eine empir. Gleichung der Form $f_{et_0}/f = \ln(t/t_0)$ hergeleitet. Aus dieser Gleichung ergibt sich, daß die Festigkeit f keine Materialkonstante ist, sondern daß sie abhängig ist von einer Variablen, der Zeit t, u. zwei Materialkonstanten. Eine von ihnen ist t₀, welche der maximalen Dauer der Beanspruchung entspricht, für die die Festigkeit theoret. unendlich ist; die andere f_{et₀} entspricht der Festigkeit von Glas für eine Beanspruchungsdauer et₀, wo e = 2,718 die Basis des natürlichen Logarithmus ist. Die obige Gleichung, welche nur eine Gleichheit von Verhältnissen ausdrückt, sagt nichts über die Festigkeit selbst aus, sie bezeichnet nur die „Ermüdung“. Differenziert man die obige Gleichung u. setzt $1/f \equiv w$ u. $1/f_{et_0} \equiv w_{et_0}$, so erhält man nach einigen Umformungen eine Gleichung der folgenden Form $1/t \cdot (dt/dw) = 1/w_{et_0} = f_{et_0}$. Diese Gleichung besagt, daß der relative Gewinn an „Dauerhaftigkeit“, bezogen auf die Einheit der Zunahme bei bestimmter Fläche, eine Materialkonstante ist. Nach weiteren Überlegungen kommen Vf. zu dem Ergebnis, daß Ermüdung diejenige Anzahl von sq.in. ist, die man einer bestimmten Fläche bei der Beanspruchung durch die Einheit (1 lb.) zufügen muß, um die Lebensdauer der Probe zu verdoppeln. (J. appl. Physics 17. 189—95. März 1946. Butler, Pa., Preston Laborr.) 110.145

Clarence Zener, Ein thermodynamisches Kriterium für den Bruch von Metallen. — Eine Kritik. Das vorgeschlagene Kriterium ist $U = L$, wobei U die „Spannungsenergie“ u. L eine Funktion gewisser thermodynam. Variablen ist, deren Form für das Kriterium bedeutungslos ist. Gemäß dem vorgeschlagenen Kriterium ist das linke Glied der Formel eine Funktion des Zustandes der Probe, während das rechte Glied unabhängig von dieser Bedingung ist. Widersprüche zur Formel ergeben sich dadurch, daß einmal bei den meisten Metallen die bis zum Bruch aufgenommene Energie von Druck, Temp. u. Deformationsgrad der Probe abhängt u. daß sie zum anderen bei sonst konstanter Bedingung strukturempfindlich ist. (Physic. Rev. [2] 70. 225—26. 1/15. 8. 1946. Chicago, Univ., Inst. for the Study of Metals.) 222.145

Edward Saibel, Ein thermodynamisches Kriterium für den Bruch von Metallen. Antwort des Vf. auf die vorst. referierte Kritik von ZENER an einer in C. 1948. I. 876 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 70. 779. 1/15. 11. 1946. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technol.) 224.145

Ting-Sui K6, *Unelastische Effekte in polykrystallinem Aluminium bei hohen Temperaturen*. Mit Hilfe einer dynam. Torsionsmeth. wurde der Temperaturkoeff. des Elastizitätsmoduls von getemperten Al-Drähten bei Raumtemp. bis 450° gemessen. Um 200° ist ein plötzlicher Sturz des Moduls zu beobachten, der bei Einkristallen nicht zu beobachten ist. Er wird als ein Gleiten der Einzelkristallite längs ihrer Grenzen gedeutet, worauf auch noch andere Tatsachen hinweisen. (Physic. Rev. [2] 70. 105. 1/15. 7. 1946. Chicago, Ill., Univ.) 224.145

J. C. M. Brentano und H. Froula, *Die Bestimmung von Linienintensitäten durch Aufnahme auf bewegtem Film bei Anwendung auf die Messung von Röntgenintensitäten*. Zur Best. der Intensität von Röntgen-„Linien“ mit sehr unregelmäßig verteilter Dichte (Schwärzung) im Abfallbereich Kopf-Fuß wird auf die Möglichkeit einer mechan. Mittelung hingewiesen, die sich durch Schüttelbewegung des Films quer zur Linie während der Aufnahme ermöglichen läßt. Die Anwendbarkeit ist natürlich beschränkt durch enge Nachbarschaft von Linien. (Physic. Rev. [2]. 65. 254. 1/15. 4. 1944. Northwest. Univ.) 277.146

M. H. Jellinek und I. Fankuchen, *Röntgenstreuung unter kleinen Winkeln*. Um die kontinuierliche Streuung mit Intensitätsvariation 1000:1 bei kleinen Winkeln zu messen, wurden mit Vorteil Zählrohr u. Verstärker anstatt photograph. Aufnahme verwendet. (Physic. Rev. [2]. 67. 201. 1/15. 3. 1945. M. W. Kellogg Co. u. Brooklyn, Polytechn. Inst.) 277.146

I. Fankuchen und M. H. Jellinek, *Röntgenstreuung unter kleinen Winkeln*. An Stelle von scharf begrenztem, sehr monochromat. Strahl u. großer Strahlänge wurde eine hoffnungsvolle Meth. angewendet, bei der die Probe im Strahlengang zwischen 2 guten Einkristallen, als Monochromator u. Analysator, steht, letzterer in Antiparallel- oder Parallelstellung. Mit einer Zählrohranordnung wurde die Intensität in Abhängigkeit von der Neigung des Analysatorkrystals gemessen. (Physic. Rev. [2]. 67. 201. 1/15. 3. 1945. Brooklyn, Polytechn. Inst., u. M. W. Kellogg Co.) 277.146

I. Fankuchen, *Technische Kunstgriffe bei der Züchtung und Präparation von Mikroproben für Röntgeninterferenzuntersuchungen*. Kurzer Sitzungsbericht, der ohne Angabe von Einzelheiten hinweist auf eine Mitt. über Kunstgriffe für das Auskristallisieren aus Lsgg. u. Schmelzen, für die freie Aufbringung u. das Einschmelzen von Proben in Capillarröhren, bei denen alle Handgriffe unter dem Mikroskop gemacht werden. (Physic. Rev. [2]. 67. 197. 1/15. 3. 1945.) 277.146

I. Fankuchen, *Die Orientierung von Einkristallen mit Hilfe von zwei gleichzeitigen Braggreflexionen*. Die Meth. besteht darin, den Einkristall so zu justieren, daß eine der Ebenen senkrecht zu einer Drehungsachse liegt u. der Röntgenstrahl so einfällt, daß er mit diesem Ebenensatz den BRAGG-Winkel bildet. Drehung ändert dann nichts an der Konstanz dieser Reflexion. Während der Drehung treten noch viele andere Reflexionen auf, u. es genügt nun, eine geeignete zweite Reflexion auszuwählen. Die Orientierung des Krystals ist danach festgelegt. (Physic. Rev. [2] 69. 256. 1/15. 3. 1946. Brooklyn, Polytechnic. Inst.) 110.146

A. Eisenstein, *Eine Röntgenmethode zur Messung der Dicke von dünnen kristallinen Filmen*. Werden Röntgenstrahlen von einem dünnen kristallinen Oberflächenfilm gebeugt, der auf einer kristallinen Unterlage liegt, so treten Interferenzen von beiden Komponenten gleichzeitig auf. Es wurden Gleichungen abgeleitet für den allg. Fall einer flachen u. einer zylindr. Probe, in denen das Verhältnis der Linienintensitäten der beiden Materialien in Abhängigkeit von der Filmdicke ausgedrückt ist. Eine experimentelle Bestätigung ergab sich für einen Bereich der Filmdicke von 10^{-4} bis $6 \cdot 10^{-3}$ cm. (Physic. Rev. [2] 69. 252. 1/15. 3. 1946. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.) 110.146

B. E. Warren, *Die Absorptionsverschiebung durch zylindrische Proben bei der Röntgenbeugung*. Bei der Präzisionsbest. von Gitterkonstanten aus Rückstrahl-DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen rührt einer der systemat. Fehler aus dem Absorptionseffekt in der Probe her. Berechnet wurden die Größe u. die Form des Fehlers für eine zylindr. Probe für parallele u. divergierende Primärstrahlen sowie für eine größere Anzahl von Werten des Absorptionskoeffizienten. (J. appl. Physics 16. 614—20. Okt. 1945. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Dep. of Phys.) 110.146

G. L. Simard, Charles J. Burton und R. Bowling Barnes, *Elektronenbeugungsbilder hoher Dispersion durch primäre Vergrößerung*. Die Unters. der Vff. bezieht sich auf die Verbesserung der Dispersion von Elektronenbeugungsbildern. Es wird ein Syst. beschrieben, bei dem die hohe Dispersion durch Anwendung einer elektronenopt. Vergrößerung erzielt wird, der das Beugungsbild unterworfen wird, bevor die Elektronen die photograph. Platte erreichen. Erzielt werden kann dies sowohl durch eine elektrostat. wie durch eine magnet. Linse. Durch Variation der Linsenspannung bzw. des Linsenstromes kann der

Dispersionsgrad kontinuierlich verändert werden. An verschied. Beugungsbildern von Al, Kupferphthalocyanin, Melanin, Sulfadiazin u. Eisenoxyd ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) kann die Wirksamkeit der beschriebenen Anordnung bestätigt werden. (J. appl. Physics 16. 832—40. Dez. 1945. Stamford, Conn., American Cyanamid Co., Stamford Res. Labor.) 251.146

D. G. Brubaker und M. L. Fuller, *Die elektrische Aufladung von Elektronenbeugungsproben*. Bei Elektronenbeugungsaufnahmen an ZnS u. TiO_2 bei streifendem Einfall wurde eine Verbreiterung der Interferenzlinien u. eine Verschiebung der Interferenzen beobachtet, die auf die elektr. Aufladung der Proben zurückgeführt werden kann. Aus der Richtung der Verschiebung mit Bezug auf den einfallenden Strahl ergab sich, daß gewöhnlich die Probe positiv aufgeladen worden war. Die Aufladung kann verhindert werden, wenn man die Probe bei der Aufnahme senkrecht mit 400-V-Elektronen bestrahlt. (J. appl. Physics 16. 128—30. März 1945. Palmerton, Pa., New Jersey Zinc Co., Technical Dep., Res. Div.) 110.146

H. J. Yearian und W. M. Barss, *Mechanisches Auswertgerät für Beugungsaufnahmen an Gasen*. Es wird über einen „Rechneschieber“, bestehend aus 2 aneinanderliegenden koaxialen Zylindern, berichtet, der die Berechnung von Produktsummen der Form $\sum A_{ij}(s) \cdot F(s \cdot r_{ij})$ erleichtert. (Physic. Rev. [2]. 70. 108. 1/15. 7. 1946. Purdue Univ. and Nat. Res. Council of Canada.) 277.146

H. J. Wallbaum, *Über intermetallische Germaniumverbindungen*. Röntgenograph. untersucht wurde eine Reihe von Ge-Verbb. mit Übergangsmetallen, z. B. Ca, Ti, V u. Cr sowie deren Homologen. Gefunden wurde eine weitgehende Übereinstimmung der Krystallstrukturen mit den entsprechenden Si-Verbindungen. Die Reihe der Ge-Verbb. von Mo, W, Mn, Fe usw. zeigte dagegen Abweichungen von den Si-Verbb. bzgl. Zus. u. Gitterstruktur mit Ausnahme der isomorphen Verbb. EuGe_2 u. OsGe_2 , die beide den Verbb. RuSi_2 u. OsSi_2 entsprechen. Ergebnisse: Im Cr_2Si -Typ kryst. V_2Ge mit $a = 4,759 \text{ \AA}$, Cr_2Ge mit $a = 4,614 \text{ \AA}$. Im CaSi_2 -Typ kryst. CaGe_2 mit $a = 10,49 \text{ \AA}$, $\alpha = 21^\circ 42'$, im TiSi_2 -Typ TiGe_2 mit $a = 8,577$, $b = 5,020$, $c = 8,846 \text{ \AA}$, im ZrSi_2 -Typ ZrGe_2 mit $a = 3,804$, $b = 15,01$, $c = 3,764 \text{ \AA}$, im CrSi_2 -Typ NbGe_2 mit $a = 4,957$, $c = 6,770 \text{ \AA}$ u. TaGe_2 mit $a = 4,948$, $c = 6,737 \text{ \AA}$, im FeSi -Typ CrGe mit $4,780 \text{ \AA}$. Isomorph mit Cr_2Si_2 ist Cr_2Ge_2 , doch wurde der Gittertyp noch nicht bestimmt. (Naturwiss. 32. 76. Febr./März 1944. Göttingen, Univ., Inst. für allg. Metallkunde.) 110.147

R. L. Griffith, *Krystallstruktur des Silberoxalats*. Ag-Oxalat kryst. monoklin in der Raumgruppe $C_{2h} - P 2_1/c$. Die 2 Moll. enthaltende Elementarzelle hat folgende Gitterkonstanten: $a = 3,46 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $b = 6,16 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $c = 9,47 \pm 0,04 \text{ \AA}$; $\beta = 76 \pm 1^\circ$; $d_{001} = 5,029$. Die Parameter, bes. der Ag-Atome, werden mittels „trial and error“ u. mittels zweidimensionaler FOURIER-Synthesen bestimmt. Die in 4zähligen Punktlagen angeordneten Atome des Mol. haben folgende Parameter: Ag: 0,145; 0,495; 0,156; C: —0,070; 0,115; —0,012; O₁: 0,163; 0,216; —0,110; O₂: —0,163; 0,187; 0,100. Die Genauigkeit der Ag-Lagen ist größer als die der übrigen Atome (für Ag: $\pm 0,02 \text{ \AA}$). (J. chem. Physics 11. 499—505. Nov. 1943. Rochester, N. Y., Eastman Kodak Co.) 135.147

W. O. Milligan und L. Merten, *Röntgenographische Untersuchungen im System NiO-Al₂O₃*. Mischungen verschied. Voll. von Ni-Nitrat (0,5 mol. mit Bezug auf NiO) u. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (0,5 mol. mit Bezug auf Al_2O_3) wurden durch äquivalente Mengen NaOH-Lsg. gefällt. Die Zus. der Mischungen waren so bemessen, daß die Fällungen 0,10 . . . 100% NiO enthielten. Die erhaltenen Gele wurden an der Luft getrocknet u. je 2 Stdn. auf 500, 700 u. 1000° erhitzt u. von den einzelnen Proben Pulveraufnahmen hergestellt. Die luftgetrockneten Proben erwiesen sich als röntgenamorph. Die Diagramme der auf 500° erhitzten Oxyde zeigten, daß jedes Oxyd die Krystallisation des anderen Oxyds verzögert oder verhindert. Die Proben mit 0—20% Al_2O_3 zeigten nur die Interferenzen des NiO, u. zwar werden die Linien mit zunehmendem Al_2O_3 -Geh. immer breiter. Die 30—50% Al_2O_3 enthaltenden Gemische erwiesen sich als röntgenamorph, die 60—100% Al_2O_3 enthaltenden Gemische lieferten nur die Interferenzen von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, u. zwar wurden die Linien mit abnehmendem NiO-Geh. immer schärfer. Die auf 700° erhitzten Proben waren alle krystallin, doch waren die Interferenzen noch ziemlich breit. Auf den Diagrammen der auf 1000° erhitzten Gemische zeigt sich, daß feste Lsgg. entstanden sind u. daß die Netzebenenabstände sich in regelmäßiger Weise ändern. Aus den Diagrammen ergibt sich, daß sich bei äquimol. Gemischen von NiO u. Al_2O_3 die Verb. $\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ gebildet hat u. daß andererseits sowohl NiO als auch Al_2O_3 feste Lsgg. mit dem Nickelaluminat bilden. (J. physic. Chem. 50. 465—70. Nov. 1946. Houston, Tex., Rice Inst., Dep. of Chem.) 110.147

David Harker, *Die Krystallstruktur von Ni₂Mo*. Röntgenograph. untersucht wurde eine Legierung mit 18,7 Atom-% Mo. Aufnahmen an einer von 1200° abgeschreckten Probe ergab eine flächenzentriert-kub. feste Lsg. mit $a = 3,612 \text{ \AA}$ u. 4 Atomen in der Elementar-

zelle. Nach Alterung zwischen 700 u. 825° bildet sich eine tetragonale Überstruktur aus, deren Vol. 2,5mal größer ist als die kub. Zelle. Die Dimensionen der tetragonalen Zelle sind $a = 5,720 \text{ \AA}$ u. $c = 3,564 \text{ \AA}$, $c/a = 0,6231$. Diese Zelle enthält 10 Atome, u. zwar 2 Mo- u. 8 Ni-Atome. Raumgruppe ist $C_{4h}^6 - I4/m$. 2 Mo-Atome liegen in der zwei-zähligen Lage (2a), 8 Ni in (8h) mit den Parametern $x = 0,200$ u. $y = 0,400$. Die Atom-anordnung ist sehr ähnlich der einer kub.-dichtest gepackten, in der jedes Atom 12 nächste Nachbarn in nahezu gleichen Abständen hat. Die 12 nächsten Nachbarn eines Mo-Atoms sind alle Ni-Atome, während jedes Ni-Atom 9 Ni-Atome u. 3 Mo-Atome als nächste Nachbarn besitzt. Ni hat 3 Ni- u. 1 Mo-Atom in einem Abstand von $2,554 \text{ \AA}$ sowie 6 Ni- u. 2 Mo-Atome in einem Abstand von $2,538 \text{ \AA}$. — Die gefundene Ni₄Mo-Struktur ist die fünfte Überstruktur des flächenzentriert-kub. Gitters. (J. chem. Physics 12. 315—17. Juli 1944. Schenectady, N. Y., General Electric Co., Res. Labor.) 110.147

W. H. Zachariasen, *Krystalstrukturuntersuchungen von Plutonium- und Neptuniumverbindungen*. Kurze Mitt. über Strukturunters. an 32 Plutonium- u. 13 Neptuniumverbindungen. Bestimmt wurden die Krystalradien von Plutonium u. Neptunium für die verschied. n. Valenzzustände u. für die unternormalen Valenzzustände, die in Verbb. mit metallähnlichem Bindungstyp wie PuO u. NpO beobachtet wurden. Aus den Strukturunters. ergab sich, daß bei den Verbb. mit n. Valenz die Elektronen in die 5f-Schale gehen; hierdurch wird die alte Hypothese bestätigt, daß eine neue Reihe von seltenen Erden nach dem Ende des Period. Syst. zu beginnt. In der Ionenreihe (UO₂)²⁺, (NpO₂)²⁺, (PuO₂)²⁺ oder Th⁴⁺, U⁴⁺, Np⁴⁺, Pu⁴⁺ oder U³⁺, Np³⁺, Pu³⁺ tritt Kontraktion mit zunehmender Atomzahl auf analog der Lanthanidenkontraktion. (Physic. Rev. [2] 70. 116. 1/15. 7. 1946.) 110.147

R. Smoluchowski, C. M. Lucht und M. Mann, *Röntgenmikroradiographie von gestörten Krystallen*. (Vgl. C. 1947. 641.) Nach der l. c. beschriebenen Meth. wurden an verschied. Cu-Proben die durch innere Spannungen bedingten Deformationen untersucht. Ein störungsfreies Bild wurde erhalten durch elektrolyt. Red. einer gut angelassenen Cu-Scheibe u. Polieren auf beiden Seiten. (Physic. Rev. [2] 70. 318—22. 1/15. 9. 1946. Schenectady, N. Y., General Electric Co., Res. Labor.) 110.147

Henri D. Rathgeber, *Der Einfluß der interkrystallinen Kräfte auf die β -Absorption*. Weder durch Absorptionsmessungen mittels β -Strahlen (aus Radium D + E) noch durch Streumessungen mit Röntgenstrahlen konnte zwischen kaltgewalztem u. bei 350° im Vakuum behandelten Al unterschieden werden. (Physic. Rev. [2] 69. 239—40. 1/15. 3. 1946. Melbourne, Univ.) 286.148

Paul Lacombe, *Über die Existenz einer gefällten intermediären Phase bei der Umwandlung der festen Lösung Aluminium-Magnesium*. Bei allen Umwandlungen, bei denen keine einfachen krystallinen Beziehungen zwischen der festen Lsg. u. der gefällten Phase bestehen, sind intermediäre Phasen wahrscheinlich. Ein solcher Fall liegt im Syst. Al-Mg zwischen der kub. flächenzentrierten festen u. der gefällten Phase Al₂Mg₃ vor. — Führt man einen isothermen Erhitzungsvers. bei niederer Temp. (unter 280°) durch u. verfolgt man die Wiederauflsg. der gefällten Phase durch langsame Temperaturerhöhung (therm. Analyse) mittels Dilatometrie oder Messung der Leitfähigkeit, dann stellt man auf der Kontraktionskurve, die durch Auflsg. der Fällung hervorgerufen wird, in der Gegend von 280° eine Anomalie fest. Bei längerer Einw. verschwindet die Anomalie; sie fehlt auch bei Temp. über 280°. Vf. untersuchte diese anomale Phase mittels Röntgenanalyse nach GUINIER. Er stellte an einer Legierung mit 13% Mg folgende, vom n. Gleichgewicht abweichende Linien fest: intensive bei $2,546$ (λ bestimmt auf $\pm 0,0025 \text{ \AA}$), $2,490$, $2,309$, mittlere bei $2,728$, $2,424$, $2,390$, $2,240$, $1,476$, $1,465$, schwache bei $2,205$, $1,395$, $1,363$. Mikrophotometr. Bestimmungen eines Teiles des Diagrammes bestätigten die Anomalie (Diagramme). Die bei niederer Temp. gefällte Phase β' ist eine instabile Form, deren Umwandlung in die Gleichgewichtsphase β ein Maximum bei 280° besitzt. Es ist sicher eine instabile Phase, weil die Umwandlung irreversibel ist. (Métaux 18 (19). 140—41. Aug. 1943.) 259.148

J. Bardeen, W. H. Brattain und W. Shockley, *Untersuchung der Oxydation von Kupfer mit Hilfe von radioaktiven Cu-Spuren*. Kurze Mitt. zu der C. 1945. I. 1082 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 70. 105—06. 1/15. 7. 1946. Bell Telephone Labor.) 110.148

Louis de Broglie, *Théorie générale des particules à spin. Méthodes de Fusion*. Paris: Gauthier-Villars. 1943. (210 S.) fr. 420,—.

Werner Heisenberg, *Das Plancksche Wirkungsquantum*. Berlin: de Gruyter. 1945. (19 S.) 8° = Preuß. Akad. d. Wissenschaften. Vorträge und Schriften. H. 21. RM —, 70.

E. J. Routh, *Dynamics of a Particle*. New York: G. E. Stechert and Co. 1945. (417 S. m. Fig.) \$ 5,—.

Karl-Erik Zimens, *Über die Messung radioaktiver Isotope*. Göteborg: Gumpert. 1946. (58 S. m. Abb.) gr. 8° = Chalmers Tekniska Högskolas Handlingar. Nr. 54. skr. 4.50.

A₂. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

L. Grant Hector und Donald L. Woernley, *Die Dielektrizitätskonstanten von acht Gasen*. Es wurden von den folgenden Gasen bei einer Versuchstemp. von ca. 25° die DEE. bestimmt: *He* 1,0000684, *Ne* 1,0001274, *Ar* 1,0005451, *H₂* 1,0002724, *O₂* 1,0005233, *N₂* 1,0005796, *CO₂* 1,0009875 u. *Luft* (*CO₂*-frei) 1,0005669. Die Versuchstechnik wird genau beschrieben. (Physic. Rev. [2] 69. 101—05. 1/15. 2. 1946. Buffalo, N. Y., Univ., Dep. of Phys.) 110.161

D. Q. Posin, *Erniedrigung der elektrischen Durchschlagfeldstärke bei Kurzwellenfrequenzen als Folge äußerer Magnetfelder*. Unterss. der Durchschlagsspannungen an 3-cm-Kurzwellenströmen in Luftspalten führten zu folgenden Ergebnissen: Wenn die Spannung nahe der Überschlagespannung liegt, bewirkt ein dem Luftspalt genäherter Permanentmagnet den Durchschlag. Dabei kann bei geeigneter Wahl der Feldstärke u. der Polschuhform des Magneten die Überschlagespannung um 20% erniedrigt werden. Der größte Effekt tritt ein, wenn das Magnetfeld in Richtung des Vektors des elektr. Feldes einwirkt, in den senkrechten Richtungen ist der Einfl. Null. Die Erscheinung kann weder durch Magnetostriktion des Spaltmaterials noch durch Resonanzerscheinungen der LABOR-Präzision ausreichend erklärt werden. (Physic. Rev. [2] 69. 541. 1/15. 5. 1946. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Radiation Labor.) 319.162

T. Holstein, *Energieverteilung der Elektronen in Hochfrequenzgasentladungen*. Die Berücksichtigung unelast. Stoßprozesse bei Hochfrequenzgasentladungen führt auf eine Integro-Differentialgleichung für die Energieverteilung der Elektronen, die nicht ohne weiteres diskutiert werden kann. Vf. versucht zunächst empir. einige Lösungen: Wenn die D. der ungeladenen Teilchen ist, wenn die D. der geladenen Teilchen sehr klein gegenüber der D. der ungeladenen Teilchen ist, wenn der Wirkungsquerschnitt für elast. Stöße groß gegen den für unelast. Stöße ist, wenn die geometr. Abmessungen der Entladung groß gegen die mittlere freie Weglänge sind u. wenn bestimmte Bedingungen für Gasdruck u. Feldstärke eingehalten werden. Auch die Energieverteilung für Gleichstromentladungen kann auf diesem Wege abgeleitet werden in Übereinstimmung mit älteren Arbeiten. Gleichstrom- u. Hochfrequenz-Entladung werden miteinander verglichen u. in Beziehung zueinander gesetzt. (Physic. Rev. [2] 70. 367—84. 1/15. 9. 1946. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Res. Labor.) 298.163

Paul L. Morton, *Ionisierungsströme in inhomogenen elektrischen Feldern*. Die ursprüngliche TOWNSEND-Gleichung beschreibt die Vorgänge in Gasentladungen nur, wenn die elektr. Felder gleichförmig sind. Auch die abgeänderte Gleichung, bei der der TOWNSEND-Koeff. unter einem Integral im Exponenten steht, gilt ersichtlich nur, wenn sich das Feld über die mittlere freie Weglänge der Elektronen nicht wesentlich ändert. Um den Geltungsbereich der TOWNSEND-Gleichung abzuschätzen, werden sehr sorgfältige Messungen an einer Gasentladung angestellt, die in einem mit *H₂* gefüllten Zylinderkondensator genau nachrechenbarer Feldverteilung brennt; der innere Zylinder ist Kathode u. wird durch UV-Bestrahlung zum Emittieren gebracht. Es zeigt sich, daß die Abweichungen von der TOWNSEND-Gleichung bereits größer als 25% sind, wenn sich das Feld um nur 2,5% längs der mittleren freien Weglänge der mit Ionisierungsenergie behafteten Elektronen ändert. Die theoret. Behandlung dieses Problems führt auf eine Differenzen-Differentialgleichung, die zwar nicht allg. lösbar ist, die aber für die vorliegende Anordnung schrittweise integriert werden kann u. gute Übereinstimmung mit den Messungen liefert. (Physic. Rev. [2] 70. 358—66. 1/15. 9. 1946. Berkeley, Calif., Univ. of California, Dep. of Engng.) 298.163

Paul Copeland und W. H. Sparing, *Stabilität von Hg-Lichtbögen bei niedrigem Druck als Funktion des Stromes*. Zur Unters. der Stabilität von Lichtbögen wurde die Brenndauer von Hg-Lichtbögen in Funktion von Strom u. Dampfdruck gemessen. Jeder Kurvenpunkt wurde als Mittelwert aus ca. 100 Einzelmessungen bei konstant gehaltenen Versuchsbedingungen gewonnen. Es zeigt sich, daß die Lebensdauer des Lichtbogens, gemessen vom Zündzeitpunkt bis zu dem durch Instabilität erfolgenden selbsttätigen Erlöschen eine exponentielle Funktion der Stromstärke ist u. bei einem bestimmten Dampfdruck ein Optimum erreicht. Die Stabilität wird ganz beträchtlich erhöht, wenn der Bogen mit einem definierten Kathodenfußpunkt brennt; dieser Zustand wurde bei den Verss. durch einen W-Nd. auf der Innenseite des Entladungsglasgefäßes in Kathodennähe herbeigeführt. (J. appl. Physics 16. 302—08. Mai 1945.) 225.163

J. R. Haynes, *Dampfstrahlen hoher Geschwindigkeit in Funken an Quecksilberelektroden*. Läßt man Funken von μsec -Dauer in *H₂* auf eine Hg-Oberfläche überschlagen, so wird von dem Hg ein Dampfstrahl mit hoher Geschwindigkeit ausgestoßen, u. zwar ohne Rücksicht auf die Polarität. Die Messungen ergaben, daß der Strahl von einer

Hg-Kathode eine anfängliche Geschwindigkeit von $1,9 \cdot 10^5$ cm/sec. hat, der von einer Hg-Anode $1,5 \cdot 10^5$ cm/sec. Die Geschwindigkeiten sind unabhängig vom Strom u. vom Gasdruck, nehmen jedoch linear mit dem Abstand von den Elektroden ab. Diese Geschwindigkeiten lassen sich erklären unter der Annahme, daß das Moment des Anodenstrahls durch positive Ionen in dem Anodentropfen erworben wird, das das Kathodenstrahl durch negative u. positive Ionen in Kathodentropfen. (Physic. Rev. [2] 69. 693. 1/15. 6. 1946. Bell Telephone Laborr., Inc.) 110.163

S. A. Korff und R. D. Present, *Über die Rolle mehratomiger Gase in schnellen Zählern.* Die mehratomigen Gase in schnellen Zählern haben einen doppelten Zweck, u. zwar sollen sie die ultravioletten Photonen unterdrücken, u. ferner sollen sie die Sekundäremission, die durch das Erreichen der Kathode durch die positiven Ionen ausgelöst wird, ebenfalls unterdrücken. Die charakterist. Eig. eines mehratomigen Mol. ist die große Prädissoziationswahrscheinlichkeit der angeregten elektron. Zustände. Die Unterdrückung der ultravioletten Photonen in der Anfangslawine geschieht durch Photozers. des mehratomigen Gases. Die positiven Ionen machen 10^5 Zusammenstöße beim Durchqueren des Zählrohrs, u. die Elektronenübertragungswahrscheinlichkeit macht es gewiß, daß die die Kathode erreichenden positiven Ionen hauptsächlich aus mehratomigen Ionen zusammengesetzt sind. Diese werden ca. 10^{-7} cm von der Wand neutralisiert, u. die angeregten neutralen Moll. prädissoziieren in 10^{-13} Sek., bevor sie ein Sekundärelektron durch einen nicht-elast. Zusammenstoß mit der Wand in Freiheit setzen können. Ohne zusätzliche Sekundärelektronen endet die Entladung. (Physic. Rev. [2] 65. 274—82. 1/15. 5. 1944. New York, N. Y., Univ.) 110.163

H. Ekstein, *Erzwungene Schwingungen von piezoelektrischen Krystallen.* Die Schwingungen anisotroper Körper unter dem Einfl. sinusförmiger Vol.- u. Randkräfte werden untersucht. Näherungslsgg. werden abgeleitet, welche sich für den Fall freier Schwingungen noch weiter vereinfachen. Wenn die äußeren Kräfte piezoelekt. Natur sind, sind die Kräfte nicht mehr explizit gegeben, weil die (elekt.) Feldverteilung nur bekannt ist, sind gleichzeitig die MAXWELLSchen Gleichungen gelöst werden. Sind jedoch die betreffenden piezoelekt. Konstanten klein, so kann das Feld angenähert so berechnet werden, als ob der Krystall nicht schwinde. Die Lsgg. der Schwingungsgleichungen ergeben sich dann nach der vom Vf. entwickelten Methode. Auch die elekt. Rückwrgg. des Krystalls kann bestimmt werden. Als Beispiel werden die erzwungenen Schwingungen dünner Quarzplatten zwischen parallelen Elektroden behandelt. (Physic. Rev. [2] 70. 76—84. 1/15. 7. 1946. Chicago, Ill., Armour Res. Found.) 283.165

Glen D. Camp, *Eine Variationsmethode für linear energieverstreuende anisotrope elastische Systeme.* Möglichkeiten der Anwendung dieses Verf. in der Piezoelektrizität. (Physic. Rev. [2] 69. 502—07. 1/15. 5. 1946. San Diego, Calif., Univ. Div. of War Res.) 135.165

J. B. Johnson, *Erhöhte Thermionenemission von Oxydkathoden.* Bombardiert man eine oxydbedeckte Kathode in dem Temperaturbereich der Thermionenemission kurzzeitig mit Elektronen, dann werden drei Arten von Strömen emittiert, u. zwar der gewöhnliche Thermionenstrom, der relativ konstante Sekundärstrom u. ein Strom, welcher mit abnehmender Geschwindigkeit während der Elektroneneinwirkung ansteigt u. mit abnehmender Amplitude nach dem Ende der Einw. bestehen bleibt. Dieser letztere Strom kann größer oder kleiner als der eigentliche Thermionenstrom sein; er hängt ab von dem Bombardierstrom u. der Spannung, von der Länge der Einw. u. dem Zustand der Kathode. Die erhöhte Emission folgt roh nach dem Gesetz von RICHARDSON mit dem gleichen b -Wert wie die gewöhnliche Emission. Betreffs der Entstehung wird angenommen, daß die Beschießung zeitlich die Thermionenaktivität der oxydbedeckten Kathode erhöht. (Physic. Rev. [2] 69. 702. 1/15. 6. 1946. Bell Telephone Laborr.) 110.165

Martin A. Pomerantz, *Die Temperaturabhängigkeit der Sekundärelektronenemission von Oxydkathoden.* Die Sekundärelektronenemission von Erdalkalioxydkathoden wird mit drei Typen von Apparaturen untersucht. Betrachtet man die Abhängigkeit der Ausbeute von der Energie, so findet man δ -Werte von 4—7 bei Zimmertemp., mit einem mehr oder minder flachen Maximum bei annähernd 1000 V Primärenergie. Die Ausbeute wächst exponentiell mit der Temp.; durch Extrapolation werden für 850° Ausbeuten über 100 abgeleitet. Der Einfl. des Aktivierungsgrades auf die Sekundäremission wird verfolgt. Schwankungen des Sekundärstromes nach dem Einsetzen des Primärbeschusses oder Andauern des Stromes nach Aufhören des Beschusses werden nicht beobachtet. Die Ausbeutewerte bei kontinuierlichem u. bei pulsierendem Beschuß sind in Übereinstimmung. Die Bedeutung von Raumladungseffekten unter gewissen experimentellen Bedingungen wird hervorgehoben. Eine Reihe von Messungen gilt der Energieverteilung

der Sekundärelektronen als Funktion der Primärspannung u. Temperatur. Dabei ergibt sich, daß die mittlere Energie der Sekundärelektronen stärker mit der Temp. abnimmt, als dem Anwachsen der Zahl der Sekundärelektronen entspricht, die je einfallendes Primärelektron emittiert werden. Der Mechanismus der beobachteten Abhängigkeit der Ausbeute von der Temp. ist schwer verständlich. Verschied. Erklärungsmöglichkeiten werden diskutiert, die alle nach dem heutigen Stand der Erkenntnis als unbefriedigend angesehen werden müssen. (Physic. Rev. [2] 70. 33—40. 1/15. 7. 1946. Swarthmore, Pa., Franklin Inst.) 283.165

A. Cobas und W. E. Lamb, *Über das Herauslösen von Elektronen aus einer Metalloberfläche durch Ionen und metastabile Atome*. Theoret. behandelt wird der Prozeß des Herauslösen eines Elektrons aus einer Metalloberfläche durch ein He-Ion oder ein ²S-metastabiles He-Atom. Das Herauslösen durch He⁺ läßt sich erklären als das Ergebnis zweier getrennter Prozesse. Zuerst wird das Ion neutralisiert u. wird ein ²S-metastabiles Atom; wenn dieses metastabile Atom sich der Metalloberfläche weiter nähern kann als dem Übergangsabstand δ_{met} entspricht, dann besteht große Wahrscheinlichkeit dafür, daß es in den Grundzustand übergeht. Die dabei freiwerdende Energie wird durch das ausgelöste L-Schalenelektron weggeführt. Berechnet wurde der mittlere Übergangsabstand δ für He⁺ u. das ²S-metastabile He-Atom für verschied. Geschwindigkeiten. Für $v = 10^5$ cm/sec ist $\delta_{met} = 2 a$ u. $\delta_{ion} = 11,5 a$, wo $a = 528 \cdot 10^{-8}$ cm ist. Für $v = 3 \cdot 10^7$ cm/sec wird δ_{met} kleiner als $0,1 a$ u. $\delta_{ion} = 6,0 a$. (Physic. Rev. [2] 65. 327—37. 15/6. 1944. New York, N. Y., Columbia Univ. u. Rio Piedras, Puerto Rico, Univ.) 110.165

Harold Jacobs, *Bestimmung der Dissoziationsenergien von Oberflächenfilmen verschiedener Oxyde durch Emissionsmessungen von oxydbedeckten Kathoden*. Kurze Wiedergabe der C. 1947. I. 318 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 69. 692. 1/15. 6. 1946.) 110.165

G. A. Jarvis, *Positive Ionen bei thoriertem Wolfram*. Wenn thoriertes W über 2600° erhitzt wird, so erfolgt wahrnehmbare Red. von ThO₂, begleitet von einer Emission von positiven ThO-, Th- u. W-Ionen. Wenn die Heizung des Drahtes lange genug erfolgt u. damit die Oberfläche an red. Thoroxyd angereichert ist, so ist die Temperaturabhängigkeit der Emission ähnlich der bei einem reinen Metall (RICHARDSON). Durch einen magnet. Analysator konnten emittierte Th- u. W-Ionen analysiert u. Austrittsarbeiten ermittelt werden. Das Wachsen der red. ThO₂ enthaltenden Oberflächenschicht konnte erforscht werden. (Physic. Rev. [2] 70. 106. 1/15. 7. 1946. Univ. of Wisconsin.) 224.165

S. Benzer, *Charakteristika für Photodiode und Widerstandsphotozelle in Germanium*. Zwei lichtempfindliche Charakteristika sind in gewissen Ge-Kristallen bei Berührung mit einer Metallspitze zu beobachten. Als Photozelle (Photodiode) zeigt der Sättigungsstrom Abhängigkeit von Temp. u. Beleuchtung. Angaben über spektrale Empfindlichkeitsverteilung. Die Abhängigkeit des Sättigungsstromes von der Temp. ist exponentiell mit einer Aktivierungsenergie von ca. 0,8 eV. Bei Aufnahme der Stromspannungskurve zeigt sich in einem Gebiet eine Spannungsspitze als Folge eines negativen Widerstands. Diese Spitze ist abhängig von Temp. u. Belichtung; die Kristalle sind daher zur Verwendung als Widerstandsphotozelle geeignet. (Physic. Rev. [2] 70. 105. 1/15. 7. 1946. Purdue Univ.) 224.165

K. Lark-Horowitz, A. E. Middleton, E. P. Miller und I. Walerstein, *Elektrische Eigenschaften von Germaniumlegierungen. I. Mitt. Elektrische Leitfähigkeit und Halleffekt*. An im Hochvakuum gereinigten Ge-Proben, die durch Zusatz von 0,001—1% metall. Verunreinigungen legiert worden waren, wurde die elektr. Leitfähigkeit u. der transversale HALL-Effekt in dem Temperaturbereich von -180 bis 650° gemessen. Trägt man $\log \rho$ (Widerstand) u. $\log R$ (HALL-Konstante) graph. gegen $1/T$ auf, so zeigt sich, daß der Widerstand bei tiefen Temp. mit zunehmender Temp. abnimmt, bei etwa Zimmertemp. größer wird u. dann bei den verschied. Proben in ident. Weise scharf absinkt. Aus den HALL-Kurven ergibt sich je nach dem Typ der Verunreinigung Elektronen- (N-Typ) oder Löcherleitung (P-Typ). Die Proben vom P-Typ zeigen Umkehr des HALL-Effektes, der Kurvenverlauf bei hohen Temp. ist für alle Proben (P- u. N-Typ) ident., woraus hervorgeht, daß sich Ge bei tiefen Temp. wie ein Verunreinigungshalbleiter, bei hohen Temp. wie ein wirklicher Halbleiter verhält mit einem Energieniveauabstand von ca. 0,76 Volt. Aus den HALL-Werten ergab sich weiter, daß die Anzahl der Leitungsträger pro cm³ zwischen 10^{15} u. 10^{19} liegt. Das temperaturmäßige Verh. der Beweglichkeit, ausgedrückt durch $R \rho$, kann nicht durch die Gitterstreuung allein erklärt werden, sondern deutet, speziell bei tiefen Temp., auf die Existenz eines anderen Streumechanismus hin. (Physic. Rev. [2] 69. 258. 1/15. 3. 1946. Purdue Univ.) 110.165

K. Lark-Horowitz und V. A. Johnson, *Theorie des Widerstandes in Germaniumlegierungen*. Behandelt wird die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von Ge-

Legierungen in drei Gebieten: 1. das Verunreinigungsgebiet von tiefen Temp. mit durch Verunreinigungsselektronen oder -löcher bedingter Leitung, 2. das Übergangsgebiet mit Beiträgen von Verunreinigungs- u. wirklichen Elektronen oder Löchern u. 3. dasjenige Gebiet hoher Temp., in dem die Anzahl von Elektronen u. Löcher gleich ist. Der Widerstand im ersten Gebiet entspricht der Summe des durch Gitterstreuung bedingten Widerstandes u. dem durch Verunreinigungsstreuung bedingten Widerstande. Berechnungen der mittleren freien Weglänge ergaben, daß die mittlere freie Weglänge der Verunreinigung bei steigender Temp. zunimmt, die mittlere freie Weglänge des Gitters dagegen abnimmt. Mit einer gegebenen Temp. ist die mittlere freie Weglänge des Gitters für alle Ge-Proben dieselbe, die der Verunreinigung schwankt dagegen in weiten Grenzen mit dem Geh. an Verunreinigung. In dem zweiten u. dritten Gebiet entspricht die Leitfähigkeit der Summe der Leitfähigkeiten von Elektronen u. Löchern; ihre Werte beruhen auf den Werten der HALL-Konstanten. (Physic. Rev. [2] 69. 258—59. 1/15. 3. 1946. Purdue Univ.) 110.165

K. Lark-Horovitz, A. E. Middleton, E. P. Miller, W. W. Scanlon und I. Walerstein, Elektrische Eigenschaften von Germaniumlegierungen. II. Mitt. Thermoelektrische Kraft. (I. vgl. vorst. Ref.) Untersucht wurde die thermoelektr. Kraft Q von Ge, welches mit verschied. metall. Verunreinigungen legiert worden war, in dem Temperaturbereich von -180 bis 650° . Gefunden wurde, daß das thermoelektr. Verh. dem des HALL-Effektes R parallel verläuft, u. zwar sind R u. Q positiv für Proben vom P -Typ bei tiefen Temp. u. wechseln ihr Vorzeichen bei hohen Temperaturen. Q wird Null bei einer Temp., die nahe bei der Temp. liegt, bei der R Null wird. In den meisten Fällen nimmt bei tiefen Temp. Q als Funktion der Temp. zu, geht durch ein Maximum u. nimmt bei Zimmertemp. ab. Die Lage u. die Höhe des Maximums sind abhängig von der Menge u. der Art der benutzten Verunreinigung. Die Temperaturabhängigkeit von Q für Proben, welche denselben Typ von Verunreinigungen in wechselnden Mengen enthalten, wird durch ähnliche Kurven wiedergegeben, u. zwar verschiebt sich die Lage des Maximums mit zunehmendem Geh. an Verunreinigung nach höheren Temp. u. niedrigeren Werten zu. (Physic. Rev. [2] 69. 259. 1/15. 3. 1946. Purdue Univ.) 110.165

V. A. Johnson und K. Lark-Horovitz, Theorie der thermoelektrischen Kraft in Germanium. Es wurde eine Gleichung abgeleitet für die thermoelektr. Kraft in Halbleitern. Die mittels dieser Gleichung für Ge berechneten Werte standen in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten innerhalb des gesamten untersuchten Temperaturbereichs. (Physic. Rev. [2] 69. 259. 1/15. 3. 1946. Purdue Univ.) 110.165

Alfred H. Weber und Lawrence W. Friedrich, Die Photoleitfähigkeit von aufgedampften Wismutfilmen. Untersucht wurde die Leitfähigkeit von im Hochvakuum auf Pyrex aufgedampften Bi-Filmen, u. zwar ohne u. mit Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 2537 Å. Bei allen Filmen, deren Dicke geringer ist als ca. 292 Atome, wurde ein Photoleitfähigkeitseffekt beobachtet, gleichgültig, ob der Film bei Zimmertemp. oder bei der Temp. der fl. Luft niedergeschlagen worden war. Der Effekt verschwindet bei zunehmender Filmdicke sehr viel schneller für Filme, die bei der Temp. der fl. Luft untersucht wurden, als für solche, bei denen die Messungen bei Zimmertemp. durchgeführt worden waren. Bei diskontinuierlich dargestellten Filmen, bei denen aufeinanderfolgende Lagen altern konnten, verschwindet der Effekt bei einer Dicke von ca. 11 Atomlagen für bei fl. Luft niedergeschlagenen Filmen u. bei einer Dicke von ca. 172 Atomlagen für bei Zimmertemp. erhaltene Filme. Aus den Verss. wird geschlossen, daß es sich bei dem beobachteten Photoleitfähigkeitseffekt nicht um eine wahre Photoleitfähigkeit handelt. Es wird vielmehr angenommen, daß es sich hierbei um eine photoelektr. Emission zwischen bei der Darst. der Filme gebildeten Teilchen handelt, die ihre Entstehung Sprüngen im Film verdanken. Die beobachtete Temperaturabhängigkeit läßt sich dadurch erklären, daß die Aggregation bei tiefen Temp. infolge der begrenzten therm. Beweglichkeit der Atome wesentlich geringer ist als bei Zimmertemperatur. Daß nach einer bestimmten Filmdicke der Effekt nicht mehr zu beobachten ist, läßt sich dadurch erklären, daß bei diesen stärkeren Filmdicken die Sprünge verschwinden u. das Metall sich kontinuierlich auf der Unterlage abscheidet. (Physic. Rev. [2] 66. 248—74. 1/15. 11. 1944. St. Louis, Mo., Univ., Dep. of Phys.) 110.165

A. von Hippel, F. G. Chesley, H. S. Denmark, P. B. Ulin und E. S. Rittner, Der photoelektrische Mechanismus der Thaltosulfid-Photoleitfähigkeitselemente. Inhaltlich ident. mit den C. 1948. I. 1083 referierten Arbeiten. (Physic. Rev. [2] 69. 685. 1/15. 6. 1946. Cambridge Mass., Inst. of Technol., Labor. for Insulation Res.) 110.165

R. I. Jaffee, Einfluß von Ordnung—Unordnung auf die thermoelektrischen Eigenschaften von Ni_3Mn . Aus Messungen der elektr. Eigg. der Legierung Ni_3Mn war gefunden worden, daß die Verb. bei ca. 500° eine Umwandlung vom geordneten in den ungeordneten Zustand

erleidet. Die geordnete Struktur erhält man durch Anlassen unterhalb 500° oder durch langsame Abkühlung durch den Umwandlungsbereich; sie besitzt einen CURIE-Punkt bei ca. 450°. In der vorliegenden Arbeit berichtet Vf. über die thermoelekt. Eig. des geordneten u. ungeordneten Zustandes zwischen 300 u. 530°. Gefunden wurde, daß die Erhitzungskurve der ungeordneten Legierung geradlinig verläuft mit einer mittleren thermoelekt. Kraft von 0,0125 mV pro Grad C. Die Abkühlungskurve fällt bis 490° mit der Erhitzungskurve zusammen; von dieser Temp. an divergiert sie allmählich, wahrscheinlich wegen beginnender Ordnung. Eine kleine Diskontinuität in der Abkühlungskurve bei 430—440° rührt wahrscheinlich von dem CURIE-Punkt her, der bei dieser Temp. auftritt. (Physic. Rev. [2] 66. 288—89. 1/15. 11. 1944. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Mining and Metallurgy.) 110.165

W. E. Meyerhof, *Unterschied der Kontaktpotentiale in Kristallgleichrichtern*. Die Gleichrichterwrkg. der hier betrachteten Silicium-Metallgleichrichter hängt nur vom Unterschied der Austrittsarbeiten Metall/Halbleiter ab. Messungen auf zwei verschied. Wegen, nämlich einmal durch Widerstandsmessung in Abhängigkeit von der Temp. im Kontakt u. zweitens nach der KELVIN-Meth., wo Halbleiter u. Metall nicht im Kontakt sind, zeigen keine Beziehung zwischen den auf beiden Wegen gewonnenen Werten. Dies wird damit erklärt, daß auf Halbleiter u. Metall Schichten existieren, die bei Bldg. des Kontaktes Änderungen unterliegen. (Physic. Rev. [2] 70. 106. 1/15. 7. 1946. Univ. of Pennsylvania.) 224.165

E. Conwell und V. F. Weisskopf, *Theorie der Verunreinigungsstreuung in Halbleitern*. Unters. über den HALL-Effekt u. den Widerstand von Ge-Halbleitern hatten gezeigt, daß die Theorie der Gitterstreuung allein nicht die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeiten erklären kann. Eine andere Ursache des Widerstandes ist Streuung durch die Verunreinigungszentren, wie die RUTHERFORD-Streuung von Elektronen oder Löchern durch eine regellose Verteilung der Verunreinigungen. Wegen der großen Wellenlänge dieser therm. Elektronen kann ihre Bewegung als frei angesehen werden, u. ihre Streuung durch die Verunreinigungen kann durch den klass. Ausdruck wiedergegeben werden unter der Annahme vollkommen elast. Zusammenstöße u. effektiv unendlicher M. für die Streuzentren. Es wird eine Gleichung für den durch solche Verunreinigungsstreuung bedingten Widerstand gegeben. (Physic. Rev. [2] 69. 258. 1/15. 3. 1946. Univ. of Rochester.) 110.165

Richard A. Ogg jr., *Experimenteller Nachweis von elektrischer Supraleitfähigkeit in Metallammoniaklösungen*. (Physic. Rev. [2] 70. 446. 1/15.9. 1946. Stanford Univ.) 110.166

Henry A. Fairbank, *Der elektrische Widerstand von Kupfer-Zink- und Kupfer-Zinn-Legierungen bei tiefen Temperaturen*. Gemessen wurden die Widerstände der α -Phasen der Systeme Cu-Zn u. Cu-Sn nach Anlassen u. nach Kaltziehen im Temperaturbereich von 14,3° K bis Zimmertemperatur. Für die angelassenen Legierungen besteht oberhalb 70° K eine lineare Beziehung zur Temp., während bei tieferen Temp. der temperaturabhängige Teil des Widerstandes proportional einer höheren Potenz der absol. Temp. verläuft. Der Restwiderstand nimmt bei beiden Legierungen u. dem Prozentgeh. der gelösten Komponente zu. Dies ist mit der NORDHEIMSchen Theorie jedoch nur dann in Übereinstimmung, wenn man annimmt, daß die effektive Anzahl freier Elektronen pro Atom mit den zugefügten gelösten Atomen zunimmt oder aber, daß die Proben keine wahren ungeordneten festen Lsgg. sind. Bei den kaltgezogenen Proben des Systems Cu-Zn nahm der Widerstand gegenüber den angegebenen Legierungen, wie erwartet, zu, wobei die Zunahme für die Proben mit höherem Zn-Geh. größer war. Bei den kaltgezogenen Cu-Sn-Legierungen war bei den Proben mit höherem Sn-Geh. ebenfalls eine Zunahme des Widerstandes gegenüber den angelassenen Legierungen festzustellen; in dem Gebiet zwischen 0—3% Sn jedoch zeigten die angelassenen Proben einen größeren Widerstand als die kaltgezogenen Legierungen. Die möglichen Gründe für diese Beobachtungen werden besprochen. (Physic. Rev. [2] 66. 274—80. 1/15. 11. 1944. New Haven, Conn., Yale Univ., Sloane Physics Labor.) 110.166

William Band, *Supraleitfähigkeit und magnetische Energie zwischen Strömen*. Die Hypothese von FRENKEL, daß Elektronen infolge der klass. magnet. Anziehung zwischen Strömen bei hinreichend tiefen Temp. zu Verbänden zusammenfrieren könnten, welche in ihrer Wechselwrkg. mit dem Atomgitter suprafl. wären, wurde von BETHE u. FRÖHLICH widerlegt. Vf. versucht daher einen anderen Ansatz für die Wechselwirkungsenergie. Wenn der mittlere Beitrag eines Elektrons zur magnet. Energie dem Prod. aus dem Gesamtstrom innerhalb eines definierten Bereichs u. der Geschwindigkeit des Elektrons in der Richtung des Gesamtstroms proportional ist, kann beim Abkühlen bei einer bestimmten Temp. der Widerstand verschwinden. Eine Abschätzung der Konstanten wird gegeben. Der gewählte Ansatz einer dem Gesamtstrom proportionalen Energie eines Elektrons ermöglicht

das Auftreten eines spontanen Stromes ohne elektr. Feld, analog wie die der Magnetisierung proportionale STONERSche Spinaustauschennergie spontane Magnetisierung ohne magnetisierendes Feld verbürgt. (Physic. Rev. [2] 69. 241. 1/15. 3. 1946. Peiping, China, Yenching Univ.) 283.166

William Band, *Diamagnetismus und Supraleitfähigkeit*. Das in der vorst. Notiz (vgl. vorst. Ref.) skizzierte Modell eines Supraleiters wird durch die Hypothese ergänzt, daß zweidimensionale Resonanzzustände der äußeren u. inneren Leiteroberflächen mit den gewöhnlichen dreidimensionalen Resonanzzuständen im Metall im Gleichgewicht stehen. Der Übergang zur Supraleitung erfolgt, wenn bei der krit. Temp. der effektive Widerstand der Oberflächen entsprechend der Modellvorstellung verschwindet. Bei der gleichen krit. Temp. gehen gerade so viele Elektronen in die Oberflächenzustände über, daß das gesamte Metall ideale diamagnet. Suszeptibilität zeigt. Die Bedingungen des statist. Gleichgewichts werden durch ein Magnetfeld so gestört, daß sich die richtige Feldabhängigkeit der Übergangtemp. ergibt. Im Übergangszustand ist die Zahl der Elektronen in den supraleitenden Oberflächenzuständen durch ein (veränderliches) resultierendes Magnetfeld eingeschränkt, so daß kein vollkommener Diamagnetismus entstehen kann. Das Modell bedarf noch einer strengeren Rechtfertigung seiner Grundannahmen durch die Quantenmechanik. (Physic. Rev. [2] 69. 241. 1/15. 3. 1946. Peiping, China, Yenching Univ.) 283.166

Sidney Siegel und Robert McCreary, *Anomales Verhalten des elektrischen Widerstandes einiger Eisen-Kobalt-Legierungen*. 42%ig. Fe-Co-Legierungen u. solche mit zusätzlichem Geh. von 2% V (30 u. 42% Co) werden auf Änderungen des elektr. Widerstandes zwischen 20 u. 1100° untersucht. Dabei zeigt sich, daß mit wachsender Temp. der Widerstand stetig bis 950° ansteigt, dort unstetig springt u. mit weiter wachsender Temp., allerdings mit geringerem Temperaturkoeff. wieder weiter stetig ansteigt. Beim Umwandlungspunkt bei 950° werden keine Anzeichen von Ordnungsvorgängen gefunden. Die V-haltigen Legierungen zeigten auch eine Abhängigkeit des elektr. Widerstandes vom Behandlungszustand. Dabei besitzt der Kaltwalzzustand den geringsten Widerstand, gefolgt von dem abgeschreckten Zustand. Der geglühte Zustand besitzt den höchsten Widerstand. (Physic. Rev. [2] 65. 347. 15/6. 1944. Westinghouse Res. Labor.) 319.166

C. F. Kettering und G. G. Scott, *Die Trägheit der Träger elektrischer Ladungen bei Kupfer und Aluminium*. Die Arbeit beschreibt sehr eingehend die experimentellen Vorsichtsmaßregeln, um das Erdfeld, therm. Störungen, Erschütterungen usw. abzuhalten. Berücksichtigt wurde auch, daß beim Umschalten des Stromes in aufgehängten Systemen in diesen stets Verbiegungen auftreten. Es wurde das Masse/Ladungs-Verhältnis des elektr. Stromes sehr genau bestimmt durch Messen der Amplitudenänderung, die durch das Umkehren des Stromes in einer Spule, aufgehängt an einem Torsionspendel, verursacht wird. Die Spulen bestanden aus Cu oder Al. Die Ergebnisse waren für beide Metalle fast gleich, als Mittel wurde für $m/e = 5,69 \cdot 10^{-9}$ g/Coulomb gemessen. Allg. wird mit $5,68 \cdot 10^{-9}$ gerechnet. (Physic. Rev. [2] 66. 257-67. 1/15. 11. 1944. Detroit, Mich., General Motors Corp., Res. Laborr. Div.) 287.166

William Vail Lovell, *Ein Elektromagnet für nichtmagnetische Stoffe*. Vf. beschreibt einen mit Wechselstrom gespeisten Elektromagneten, der auch unmagnet., allerdings elektr. gut leitende Metallstücke tragen kann. Er ist auf dem Prinzip aufgebaut, daß in diesen Metallstücken elektr. Ströme induziert werden, die ihrerseits magnet. Pole zur Folge haben, so daß bei einer geeigneten Konstruktion eine Anziehungskraft resultiert. (Physic. Rev. [2] 69. 251. 1/15. 3. 1946. Sanford, Fla.) 319.167

Eugène C. Crittenden jr., Charles S. Smith jr. und Leonard O. Olsen, *Ein Instrument zur Messung der magnetischen Eigenschaften von Proben kleinen Querschnitts*. Zwei gleiche Magnetisierungsspulen u. zwei Induktionsspulen, letztere gegeneinander geschaltet, bilden den App., der es gestattet, den Fluß außerhalb der Proben zu eliminieren. Fluß u. Feld können durch Impulse auf die beiden Achsen eines Kathodenstrahloszillographen übertragen werden, der eine Aufzeichnung von Hystereseschleifen übernimmt. Mit diesem Gerät können noch Proben mit Querschnitten von 10^{-5} qcm untersucht werden. (Physic. Rev. [2] 69. 703. 1/15. 6. 1946. Cleveland, O., Case School of Applied Sci.) 319.167

S. J. Barnett, *Ein rotierender Ring als Sinuswellengenerator, besonders geeignet zur Messung der magnetischen Intensitäten und ihrer Änderungen*. Ein dicker, gut leitender Ring rotiert um eine Achse zu einem Magnetfeld u. erzeugt in einer konzentriert. HELMHOLTZ-Spule eine sinusförmige Spannung der doppelten Frequenz der Ringrotation. Die Vorr. läßt sich zur Messung der Vertikalintensität des Erdfeldes verwenden. (Physic. Rev. [2] 69. 133-34. 1/15. 2. 1946. Los Angeles, Calif., Univ.; Pasadena, California Inst. of Technol.) 319.167

S. J. Barnett, *Ein rotierender magnetischer Stabgenerator, geeignet zur Messung kleiner magnetischer Intensitäten und ihrer Änderungen und für andere Zwecke.* Die vorst. beschriebene Einrichtung wird dahingehend abgeändert, daß der rotierende Ring durch ein Stabbündel aus Permalloy (Stabachse senkrecht zur Rotationsachse) ersetzt wird. In starken Feldern kann das Instrument als Impulsgenerator, in schwachen Feldern als Variometer dienen. (Physic. Rev. [2] 69. 135. 1/15. 2. 1946. Los Angeles, Calif., Univ.; Pasadena, California Inst. of Technol.) 319.167

Stanley B. Jones, *Die Stärken einiger Modellmagnete.* Zur Unters. der kosm. Strahlung in Flugzeugen mit WILSON-Kammern werden vier Magnetmodelle aus permanentem Al-Ni-Co-Stahl (Würfel mit 1 in. Kantenlänge) entworfen, die bei angegebenen Luftspaltlängen Magnetfelder zwischen $1,51$ u. $3,35 \times 10^3$ Oe geben. (Physic. Rev. [2] 70. 450. 1/15. 9. 1946. Berkeley, Calif., Univ. of California.) 319.167

Charles Kittel, *Theorie der langperiodischen magnetischen Nachwirkungen.* Theoret. Behandlung u. Deutung der in einem Marine-Inst. gewonnenen experimentellen Daten, die je nach Versuchsbedingungen eine Periode von 3 Monaten bzw. 5 Jahren für die magnet. Erschlaffung eines Werkstücks in einem schwachen magnet. Feld bei wechselnden mechan. Beanspruchungen erkennen lassen. Bezug auf SNOEK (C. 1938. II. 3215). (Physic. Rev. [2] 69. 640—44. 1/15. 6. 1946. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Dep. of Phys.) 224.167

Felix Ehrenhaft, *Die Zersetzung von Wasser durch den sogenannten permanenten Magnet und Messung der Intensität des magnetischen Stroms.* Vf. hatte bereits früher gezeigt, daß W. zwischen den Polen eines Elektromagneten in O_2 u. H_2 zersetzt wird. Da W. auch durch einen permanenten Magneten zersetzt wird u. dieser außerdem während dieses magnetolyt. Prozesses einen Teil der Polstärke verliert, besteht die Möglichkeit, die Intensität des magnet. Stromes, den man annehmen muß, zu messen. In der vorliegenden Arbeit berichtet Vf. auf Grund neuer Unters. über den Verlust der Polstärken während des magnetolyt. Prozesses. Aus den beobachteten Verlusten in Maxwell kann man leicht den Verlust in Gauß pro Sek. berechnen. Die mittlere Intensität des magnet. Stromes, der zwischen den beiden Polen fließt, ist hierdurch gegeben. Definiert man die Einheit wie bei elektr. Messungen, d. h. $3 \cdot 10^9$ größer, dann erhält man für die Intensität der magnet. Ströme, gemessen in prakt. Einheiten in den einzelnen Messungen $9,4 \cdot 10^{-13}$, $2,2 \cdot 10^{-12}$ bzw. $1,0 \cdot 10^{-12}$. (Physic. Rev. [2] 65. 287—89. 1/15. 5. 1944. New York.) 110.167

Felix Ehrenhaft, *Der konstante magnetische Strom und Heinrich Hertz.* Hinsichtlich der unipolaren Induktion kann man mit dem gleichen Recht vom konstanten magnet. Strom wie vom konstanten elektr. Strom sprechen; mechan. bewegte Magnetpole üben im umgebenden Raum eine elektrostat. Wrkg. aus. Vf. weist auf Grund dieser HERTZschen Gedankengänge u. eigener Vers. über diese Wrkg. u. über die Existenz einzelner magnet. Pole (Ladungen) auf die Möglichkeit hin, daß z. B. β -Teilchen neben ihrer elektr. Ladung gleichzeitig eine magnet. Ladung tragen. Somit ist e/m fraglich. (Physic. Rev. [2] 69. 260. 1/15. 3. 1946. New York City.) 283.167

R. M. Bozorth und H. J. Williams, *Die Wirkung geringer Spannungen auf die magnetischen Eigenschaften.* Es wird über Messungen der Magnetisierungsänderungen von reversiblen Fe-Ni-Legierungen unter sehr kleinen mechan. Spannungen berichtet. Kleine Spannungen $\Delta \sigma$ sind dadurch definiert, daß der Differenzenquotient $A = \Delta B / \Delta \sigma$ noch konstant bleibt. In Abhängigkeit von der Vormagnetisierung wird dieser Wert A ungefähr bei der halben Sättigung ein Maximum. Die Messungen wurden sowohl stat. als auch dynam. ausgeführt. Die Materialabhängigkeit von A ist durch die Sättigungsmagnetostraktion λ_s , die Sättigungsinduktion B_s u. die Anisotropiekonstante K in der Theorie der ferromagnet. Elementarbereiche gegeben. Der Maximalwert A_m ist $0,77 \cdot \lambda_s \cdot B_s / K$ in Übereinstimmung mit den Messungen bei den Fe-Ni-Legierungen. (Rev. mod. Physics 17. 72—80. Jan. 1945. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Laborr.) 319.167

Klaus Sixtus, *Erhöhung der Anfangspermeabilität durch elastische Beanspruchung.* Gemessen wurde die Permeabilität an Bündeln von Blechen aus siliziiertem Eisen mit ca. 3% Si in schwachen 50-Hz-Wechselfeldern, u. zwar unbehandelt, gebogen, entmagnetisiert sowie gebogen u. entmagnetisiert. Hierbei wurde beobachtet, daß die Feldabhängigkeit der Permeabilität in schwachen Feldern nicht durch eine gerade Linie dargestellt wird. Durch den Entmagnetisierungsprozeß wird die Permeabilität im unbelasteten wie auch im belasteten Zustand beträchtlich gesteigert. Unerwartet war eine Erhöhung des Kurvenniveaus durch Aufsetzen eines Gewichtes, welches die leicht gekrümmten Bleche eben biegt. Dieser Effekt wird durch Biegespannungen, also durch Druck- oder Zugspannungen parallel zur Blechebene u. nicht durch Druckspannungen senkrecht dazu hervorgerufen. (Naturwiss. 32. 73—74. Febr./März 1944. Berlin-Reinickendorf, AEG-Forschungsinst.) 110.167

H. L. Glick und Sidney Siegel, *Die magnetische Permeabilität bei sehr schnellen Induktionswechseln*. An dünnen Streifen ($< 0,075$ mm) verschied. ferromagnet. Werkstoffe wird mit dem Kathodenstrahlscillographen die Permeabilität bei schnellen Induktionswechseln von 10^{10} Gauß/Sek. gemessen. Dabei würde sich die BLOCH-Wand zwischen den Elementarbereichen ungefähr um 10^6 cm/Sek. bewegen. Die beobachteten Hystereseschleifen stehen zwar in qualitativer Übereinstimmung mit den Berechnungen auf der Grundlage der Gleichstromwerte, doch liegen die Permeabilitätswerte quantitativ um 30—50% niedriger als die errechneten Werte, so daß daraus zu schließen ist, daß der Magnetisierungsmechanismus bei diesen raschen Änderungen ein anderer als bei den langsamen Wechseln ist. (Physic. Rev. [2] 65. 348. 15/6. 1944. Westinghouse Res. Labor.)

319.167

J. H. Van Vleck, *Ein Überblick über die Theorie des Ferromagnetismus*. Vf. gibt eine Beschreibung der verschied. ferromagnet. Theorien, angefangen von der klass. WEISSschen Theorie über die des HEISENBERG'schen Austauschintegrals, des BETHE-PRIERLS-Modells, der BLOCH'schen Spinwellen zu der Theorie von STONER. Die Theorie des Ferromagnetismus hat manches gemeinsam mit der Theorie der chem. Valenz. In beiden Fällen ist die Quantentheorie nur teilweise befriedigend, indem sie zwar ein qualitatives Verständnis für die inneren ablaufenden Vorgänge übermittelt, in quantitativer Hinsicht aber viele Wünsche offen läßt u. eine Vorhersage magnet. Eig. bestimmter Legierungen noch nicht zuläßt. (Rev. mod. Physics 17. 27—47. Jan. 1945. Cambridge, Mass., Harvard Univ.)

319.167

Charles Kittel, *Theorie der Struktur der ferromagnetischen Gebiete in Filmen und kleinen Teilchen*. Es wurde eine Theorie entwickelt der Gebietsstruktur ferromagnet. Körper, deren kleinste Dimension vergleichbar ist mit der Dicke der WEISS'schen Gebiete, wie sie in Kristallen gewöhnlicher Größe gefunden wurde. Berechnungen wurden angestellt über die Gebietsgrenze, die magnet. u. anisotropen Energien verschied. Gebietskonfigurationen für dünne Filme, kleine Teilchen u. lange Nadeln von ferromagnet. Material. Für genügend kleine Dimensionen besteht die optimale Struktur aus einem einzelnen Bezirk, welcher bis zur Sättigung in einer Richtung magnetisiert ist. Die auf G und dieser theoret. Betrachtungen auftretenden ungewöhnlichen magnet. Charakteristiken sind jedoch von einer Reihe von Forschern experimentell nachgewiesen worden. Die krit. Dimensionen für den Übergang von einer Konfiguration mit Gebietsstruktur zu einer gesätt. Konfiguration wurden abgeschätzt zu $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ in Filmen u. $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ in kleinen Teilchen. (Physic. Rev. [2] 70. 965—71. 1/15. 12. 1946. Cambridge, Mass., Inst. of Technol. Res. Labor. of Electronics.)

110.167

R. M. Bozorth, *Magnetowiderstand und Gebietstheorie für Eisen-Nickel-Legierungen*. Es ist seit langem bekannt, daß fast alle ferromagnet. Substanzen bei Magnetisierung eine Zunahme des elektr. Widerstandes zeigen. Eng verwandt mit dieser Widerstandsänderung infolge Magnetisierung ist eine Änderung — eine Zunahme oder eine Abnahme —, welche durch Zugspannung innerhalb der elast. Grenze des betreffenden Materials hervorgerufen wird. MCKOCHAN (Physic. Rev. [2] 36. [1930.] 948), welcher beide Effekte an flächenzentriert kub. Fe-Ni-Legierungen untersuchte, nannte sie Magnetowiderstand u. Elastowiderstand. Die engen Beziehungen zwischen beiden wurden von ihm nachgewiesen. Vf. stellte Verss. mit Fe-Ni-Legierungen mit 40—100% Ni an, um einerseits die Anwendung der Gebietstheorie auf diese Legierungen auszudehnen u. andererseits die Magnetowiderstände der Ni-Fe-Legierungen zu messen. Gemessen wurde die Widerstandsänderung, wenn eine Probe zuerst in einem longitudinalen Feld u. dann in einem transversalen Feld angeordnet war. Es wurden außerdem an verschied. vorherbehandelten Proben Messungen durchgeführt, bei denen außer der Magnetisierung an die Proben eine Zugspannung gelegt worden war. Gefunden wurde, daß, wenn die Magnetostriktion negativ ist (81 bis 100% Ni), die Zugspannung den Widerstand herabsetzt u. das magnet. Feld ihn vergrößert. Aus der Gebietstheorie kann man das Verhältnis Zugspannung/magnet. Feld bestimmen, bei dem der Widerstand gleich ist dem der nichtmagnetisierten Probe. Die Theorie wurde durch die experimentellen Ergebnisse vollauf bestätigt. Die Differenz des Widerstandes im transversalen u. longitudinalen Feld erwies sich als unabhängig von der Verteilung der Gebiete im nichtmagnetisierten Zustand. Ist die Magnetostriktion positiv, dann sind die Änderungen des Widerstandes mit dem Feld u. der Zugspannung zuweilen verschied. Es konnte gezeigt werden, daß dies verursacht wird durch die Änderungen der Magnetostriktion mit der kristallograph. Richtung. (Physic. Rev. [2] 70. 923—32. 1/15. 12. 1946. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Laborr.)

110.167

W. R. Ham und Howard S. Coleman, *Curieübergänge in ferromagnetischen Legierungen und Nickel enthaltenden Gläsern*. Mit verbesserten Hilfsmitteln wird ein älterer Befund von BENNET u. HAM bestätigt, wonach bei bin. ferromagnet. Legierungen in der Temp.-

Magnetisierungskurve nicht nur die CURIE-Punkte der Legierungen, sondern auch diejenigen der beiden reinen Legierungspartner (allerdings in sehr viel geringerem Ausmaße) ausgezeichnet sind. Diese Seigerungserscheinungen scheinen viel verbreiteter zu sein, als man bisher annahm, da Vff. zeigen konnten, daß bei Gläsern mit verschied. Gehh. an Ni-Oxyd stets der CURIE-Punkt des Ni bei 360° in der Temp.-Magnetisierungskurve deutlich zu erkennen ist, selbst wenn der Ni-Oxyd-Geh. im Glas unter 1% liegt. (Physic. Rev. [2] 65. 348. 15/6. 1944. Pennsylvania State Coll.) 319.167

A. R. Kaufmann, S. T. Pan und J. R. Clark, Die Magnetisierung von festen Gold-Eisen- und Nickel-Lösungen. Unter H₂ im Tonerdetiegel geschmolzene Legierungen von Au mit bis zu 20% Ni bzw. Fe wurden von 900° in W. abgeschreckt u. die Suszeptibilität dieser Legierungen im übersätt. Zustande gemessen. Mit steigendem Fe- bzw. Ni-Geh. steigt die Suszeptibilität mehr als linear an. Bei Fe-Au-Legierungen befolgt die Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temp. bis herunter zu 77° K das CURIE-WEISSsche Gesetz, wobei der paramagnet. CURIE-Punkt mit zunehmendem Fe-Geh. zunimmt. Bei sehr tiefen Temp. werden Abweichungen vom dem Gesetz gefunden. Das Sättigungsmoment 0 ist bei 2,5% Fe vorhanden, wo im Mittel irgendein Fe-Atom gerade kein Fe-Atom als nächsten Nachbarn besitzt. Bei Ni-Au-Legierungen muß das CURIE-WEISSsche Gesetz durch ein Gesetz der Form: $\chi = aT + b + c/T$ mit drei Konstanten ersetzt werden, so daß ein bemerkenswerter Unterschied im Verh. von Fe u. Ni als Lösungspartner in Au besteht. Dagegen zeigt ein Vgl. mit früheren Ergebnissen an Fe-Cu- bzw. Ni-Cu-Legierungen, daß Au u. Cu sich in erster Näherung ähnlich verhalten. (Rev. mod. Physics 17. 87-92. Jan. 1945. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) 319.167

F. W. Constant, Ferromagnetische Verunreinigungen in Metallen. Ferromagnet. Verunreinigungen in Metallen von 1 Millionstel des Gesamtgeh. an sind noch magnet. nachweisbar u. versprechen, Auskunft über die Natur der Verunreinigungen u. des Muttermetalls zu geben, da die Eigg. stark abhängig sind von der Zus. (Lsg. oder Ausscheidung), dem Spannungszustand u. eng damit zusammenhängend von dem Wärmebehandlungszustand. Eigene Unterss. des Vf. an handelsüblichem Cu, Messing, Ag u. Al werden beschrieben, die zeigen, daß das Problem der ferromagnet. Verunreinigungen, von den genannten drei Gesichtspunkten aus gesehen, ein sehr verwickeltes ist. (Rev. mod. Physics 17. 81-86. Jan. 1945. Durham, N. C., Duke Univ.) 319.167

Robert L. Cummerow und David Halliday, Paramagnetische Verluste in Manganosalzen. Untersucht wurden $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ u. $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ bei Zimmertemp., $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ außerdem noch bei -65°. Unter der Annahme, daß die Absorptionskurve einem einfachen magnet. Resonanzphänomen entspricht, errechnet sich für das zu erwartende Maximum 1046 Oe. Experimentell wurde das Maximum bei 1100 ± 20 Oe beobachtet. Aus dieser Differenz von 54 Oe erhält man eine Relaxationszeit von der Größenordnung von $1 \cdot 10^{-9}$ Sekunden. Bei -65° war das Absorptionsmaximum auf ca. die Hälfte reduziert. Es trat auf bei einem Feld von 1070 ± 20 Oe; die Relaxationszeit ist demnach gegenüber Zimmertemp. etwas größer geworden. Vorläufige Messungen an $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ergaben gegenüber dem Sulfat ein sehr viel breiteres Maximum, das außerdem bei einem etwas größeren Feld auftritt. Aus den Beobachtungen folgt für das Chlorid eine kürzere Relaxationszeit gegenüber dem Sulfat. (Physic. Rev. [2] 70. 433. 1/15. 9. 1946. Pittsburgh, Pn., Univ., Dep. of Physics.) 110.167

Hugh F. Henry, Geschwindigkeit des in $CuSO_4$ -Lösungen erzeugten Funkens durch Anwendung eines Stoßpotentials. Stellt man zwei Elektroden, die in eine leitende Fl. tauchen, stoßweise unter hohe Spannung, so tritt an einer oder beiden Elektroden ein Funke auf, welcher durch den Raum zwischen den Elektroden fortschreitet. Es wurde ein 0,5- μ F-Kondensator auf 20 kV aufgeladen u. zwei punktförmigen Elektroden in der Lsg. zugeführt. Bestimmt wurde die Geschwindigkeit des Funkens. Zur Unters. gelangte eine $CuSO_4$ -Lsg. mit 1-5 g $CuSO_4$ pro Liter u. Elektrodenabständen von 10-50 mm. In keinem Fall wurden Funken beobachtet, die kürzer als ca. 5 mm waren, wenn Zeitintervallunterschiede von 0,5 μ sec benutzt wurden. Oberhalb dieses Abstandes war die Funkengeschwindigkeit unabhängig von dem Elektrodenabstand für Konz. < 2,5 g/Liter; bei höheren Konz. wurde eine Abhängigkeit der Geschwindigkeit gefunden für Elektrodenabstände > 30 mm. Für eine Konz. von 2,5 g/Liter betrug die Geschwindigkeit 450 m/sec. für 1 g/Liter 600 m/sec. u. für 5 g/Liter 1400 m/sec. (Physic. Rev. [2] 69. 693. 1/15. 6. 1946. Univ. of Georgia.) 110.168

S. G. Chaudhury, Über die Leitfähigkeit starker Elektrolyte. Es wird zunächst theoret. gezeigt, daß die von SHEDLOVSKY (J. Amer. chem. Soc. 54. [1932.] 1411) modifizierte bekannte Gleichung von ONSAGER über die Beziehung zwischen Leitfähigkeit u. Konz. relativ gut mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt. Bei allen bisherigen

theoret. Überlegungen war jedoch der Einfl. der Änderung in den Ionenkonz. nahe der Elektrodenoberfläche zu der der Gesamtlsg. auf die Leitfähigkeiten oder die Ionenbeweglichkeiten nicht berücksichtigt worden. Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, leitet Vf. eine neue Gleichung für die Leitfähigkeit starker Elektrolyte ab. (J. physie. Chem. 50. 477—85. Nov. 1946. Calcutta, Univ., Coll. of Sci. and Technol., Dep. of Chem.)

110.168

H. D. Crockford und S. A. Wideman, *Aktivitätskoeffizienten von Schwefelsäure in wässrigen alkoholischen Lösungen bei 25°*. Zur Best. der Aktivitätskoeff. von H₂SO₄ in wss. A. in einem größeren Konzentrationsbereich wurde die EK. der Zelle M₂H₂SO₄, A/Hg, Hg₂SO₄/Hg bei 25° gemessen. Die Molaritäten der Säure schwankten zwischen 0,05 u. 8,0, die Konz. des A. von 10—80 Gew.-%. Aus den erhaltenen Werten der EKK. wurden die Aktivitäten der Säure berechnet. Die Versuchsergebnisse sind tabellar. zusammengestellt. (J. physie. Chem. 50. 418—22. Sept. 1946. Chapel Hill, N. C., Univ., Venable Chem. Labor.)

110.169

L. J. Anderson, C. H. Freres, J. P. Day und A. P. D. Stokes, *Dämpfung von 1,24-cm-Wellen durch Regen*. Beobachtungen über eine opt. sichtbare Strecke von ca. 20 km bei zwischengeschalteten künstlichen Regenfällen ergaben für 1,24-cm-Wellen keine eindeutige Abhängigkeit der Dämpfung von der Größe der Regentropfen u. eine mittlere Dämpfung von 0,37 db/Meile je mm Regenhöhe pro Stunde. Die Diskrepanz zwischen diesem Wert u. theoret. Erwägungen wird auf die Möglichkeit des Vorhandenseins einer kohärenten Streukomponente (Streuung der einfallenden Strahlung an den Regentropfen) zurückgeführt. (Physic. Rev. [2] 70. 449. 1/15. 9. 1946. San Diego, U. S. Navy Electronics Labor.)

298.176

A₃. Thermodynamik. Thermochemie.

John M. Richardson und William Shoekley, *Eine Lösung der Gleichung für die Fortpflanzung von Wellen endlicher Amplitude in einer Dimension*. Die eindimensionale Bewegung eines Gasvol. mit dem Anfangsdruck p₀ u. der Anfangsdichte ρ₀ ist durch folgende

Gleichung: $\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} - \frac{\gamma p_0}{\rho_0} \left(\frac{\partial x}{\partial x_0} \right)^{\gamma-1} \frac{\partial^2 x}{\partial x_0^2} = 0$, unter der Voraussetzung verschwin-

dender Wärmeleitung u. des adiab. Gesetzes $p = p_0 (\rho/\rho_0)^\gamma$ gegeben. Wenn die Anfangsbedingungen keine besondere Längenangabe enthalten, kann man zeigen, daß die Lösung von der Form: $x = f(x_0/t)$ sein muß. In diesem Fall zerfällt die Bewegungsgleichung in zwei Faktoren. Während der eine Faktor eine nichttriviale Lösung liefert, gibt der andere eine triviale Lösung, die der Bewegung mit konstanter Geschwindigkeit bei gleichförmiger Ausdehnung des Gases entspricht. Diese Lösungen können so gestaltet werden, daß sie zusammen die Anfangs- u. Randbedingungen für mehrere bestimmte Fälle (z. B. ein anfangs sich gleichmäßig in ein Vakuum oder in ein solches geringeren Druckes ausdehnendes Gas) befriedigen. (Physic. Rev. [2] 69. 250. 1/15. 3. 1946. Bell Telephone Labpr.)

333.179

J. R. Roebuck, *Eine neue Art von Kühlmaschine*. Läßt man Gas durch ein Rohr strömen, das eine U-förmige Biegung aufweist, u. sorgt gleichzeitig für kräftige Rotation mit der Richtung des Rohres als Achse, so wird das Gas infolge der Fliehkraft im absteigenden Teil der U-Biegung komprimiert, im aufsteigenden dilatiert. Dies bildet die Grundlage der neuen Kühlmaschine, die thermodynam. ausführlich berechnet u. deren Ausführung eingehend beschrieben ist. Auf die Möglichkeit, die Maschine auch als Heizapp. zur Gebäudeheizung zu verwenden, wird hingewiesen. (J. appl. Physics 16. 285—95. Mai 1945. Madison, Wis., Univ., Dep. of Phys.)

224.179

K. Liefmann und H. W. Liefmann, *Ein Taupunktmesser mit Kühlung durch sich ausdehnende Kohlensäure*. Es werden zwei einfache Ausführungsformen beschrieben, bei denen die Kühlung zur Taubldg. mittels des JOULE-THOMPSON-Effektes durch CO₂ erfolgt; in beiden Fällen strömt das einer Bombe entnommene Gas durch ein feines Loch eines Kupfer- oder Messingrohres in ein weiteres koaxiales Eisenrohr. (Rev. sci. Instruments 16. 36—37. Febr. 1945. Pasadena, Calif., Inst. of Technol.)

116.179

John G. Kirkwood und Elizabeth M. Poggis, *Bemerkung zur Theorie des Schmelzens*. Kurzer Zusatz zu der ursprünglichen Theorie von KIRKWOOD u. MONROE (vgl. C. 1942. I. 973). (J. chem. Physics 10. 307. Mai 1942. Ithaca, N. Y., Univ.)

205.179

O. K. Rite, *Die thermodynamischen Eigenschaften und die Potentialenergie von festem Argon*. I. Mitt. (Vgl. C. 1948. I. 668.) Vf. hatte früher (C. 1941. II. 2180) versucht, das interatomare Potential für ein Paar Ar-Atome zu erhalten unter Verwendung der bekannten Daten für die spezif. Wärme bei tiefen Temp. u. einer Theorie, in welcher die ERBYE'sche charakterist. Temp. Θ in Zusammenhang stand mit dem Kurvenverlauf der interatomaren Potentialenergiekurve. Diskrepanzen, welche hierbei bei der Erklärung anderer

experimenteller Angaben aufgetreten waren, wurden dadurch erklärt, daß eine gewisse Unordnung in der festen Substanz unterhalb des Schmelzpunktes auftritt. Da gegen diese Auffassung Bedenken bestehen, wurden in der vorliegenden Arbeit neue Rechnungen durchgeführt, um Θ u. die Potentialenergie unabhängig voneinander zu berechnen, u. zwar aus den verfügbaren experimentellen Daten über die spezif. Wärme bei tiefen Temp. u. über die Zustandsgleichung bei hohen Drucken. Auf diese Weise wurde ein Bild für die thermodynam. Eig. des festen Ar erhalten; die interatomare Potentialkurve für ein Paar Atome weicht beträchtlich von der ab, die nach der früheren Meth. erhalten worden war. Die neu erhaltene Kurve zeigt eine extreme Änderung in ihrer Form nahe dem Minimum. Diese Änderung in der Kurvenform ist so groß, daß, wenn das Ergebnis richtig ist, die Theorie der kleinen Schwingungen nicht anwendbar ist; ebenso ist es nicht möglich, Θ mit dieser Kurve in Einklang zu bringen. (J. chem. Physics 12, 289—95. Juli 1944. Chapel Hill, N. C., Univ.) 110.182

C. Howard Shomate, *Hochtemperaturwärmeinhalte von Magnesiumnitrat, Calciumnitrat und Bariumnitrat*. Bestimmt wurden die Wärmeinhalte von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ u. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ von ca. 100° an bis zur beginnenden therm. Zers. der einzelnen Verbindungen. Für die spezif. Wärmen C_p ergaben sich die folgenden Beziehungen. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2: C_p = 10,68 + 0,07120 T + 179000 T^2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2: C_p = 29,37 + 0,03680 T - 413000 T^2$ u. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2: C_p = 30,05 + 0,03570 T - 401000 T^2$. Die spezif. Wärmen für die drei Verbb. (in der obigen Reihenfolge) bei $298,16^\circ \text{K}$ sind 33,92, 35,69 bzw. 36,1 Seal pro Mol. (J. Amer. chem. Soc. 66, 928—29. Juni 1944. Berkeley, Calif., U. S. Dep. of the Interior, Bur. of Mines, Western Region.) 110.182

W. F. Libby und Cyril A. Barter, *Dampfdrucke von Tritium-Wasserstoff-Flüssigkeiten. Abhängigkeit des Wasserstoffdampfdrucks von der Molekülmasse*. Die Konstanten des HENRY'schen Gesetzes für HT werden von 10^{-9} mol. Lsgg. in n. H_2 u. für DT in D_2 durch Dest. u. Messungen der Radioaktivität des dest. Gases bestimmt. Bei $20,4^\circ \text{K}$ beträgt der Dampfdruck von T_2 45 ± 10 mm Hg. (J. chem. Physics 10, 184—186. März 1942. Berkeley, Dep. of Chem.) 286.183

Isidor Kirshenbaum und Harold C. Urey, *Die Unterschiede in den Dampfdrücken, Verdampfungswärmen und Tripelpunkten von ^{14}N und ^{15}N und von Ammoniak und Triätheriumammoniak*. Mit einem zur Best. geringer Dampfdruckunterschiede geeigneten Gerät werden von einem 34,6% ^{15}N enthaltenden Stickstoffgemisch sowie gewöhnlichem N_2 die Dampfdruckunterschiede bestimmt u. durch die Gleichung $\log P_1/P_2 = 0,2474/T - 0,001994$ wiedergegeben, wobei der Index 2 sich auf die schwere Probe bezieht. Das ^{15}N -Gemisch hat eine um 1,14 cal höhere Verdampfungswärme, der Tripelpunkt-Druck beträgt 9,378 cm gegenüber 9,386 cm Hg bei gewöhnlichem N_2 . Der Unterschied in der Verdampfungsenthalpie der reinen Isotope ist $\Delta H_{15} - \Delta H_{14} = 3,33$ cal, wobei die Gültigkeit des RAULT'schen Gesetzes angenommen ist. Tripelpunkt u. Kp. bei reinem ^{15}N liegen um $0,058^\circ$ bzw. $0,052^\circ$ höher als bei ^{14}N . Für die Verbb. NH_3 u. ND_3 werden die gleichen Größen bestimmt. Die Brauchbarkeit der fraktionierten Dest. zur Isotopentrennung wird einer Betrachtung unterzogen. (J. chem. Physics 10, 706—17. Dez. 1942. New York, N. Y., Columbia Univ.) 205.183

Isidor Kirshenbaum, *Die Unterschiede in den Dampfdrücken und Entropien der flüssigen Stickstoffe*. Die Unterschiede in den thermodynam. Eig. von fl. ^{14}N u. ^{15}N werden auf Grund mehrerer DEBYE-ähnlicher Modelle besprochen. Die quantenmechan. Effekte sind größer als beim harmon. Oscillator, weitere Einflüsse werden berücksichtigt. (J. chem. Physics 10, 717—22. Dez. 1942. New York, N. Y., Columbia Univ.) 205.183

E. Abel, *Die Dampfphase über dem System Schwefelsäure-Wasser*. Von thermodynam. Gesichtspunkten ausgehend, wurde eine Gleichung abgeleitet für den partiellen Dampfdruck der H_2SO_4 (p_x) in der Dampfphase über dem fl. Syst. $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ($x = \% \text{H}_2\text{SO}_4$). Sie hat die Form $\log p_x = A_x + B_x T + D_x \log T + E_x T$. Die Koeff. dieser Gleichung wurden errechnet aus der Aktivität der H_2SO_4 -Komponente bei einer gegebenen Temp. (298°K) in ihrer Abhängigkeit von der Konz. (x), aus der Dissoziationskonstanten K_f des H_2SO_4 -Dampfes in Abhängigkeit von der Temp. sowie aus den aus der Literatur zugänglichen therm. Daten. Aus den Literaturdaten über den Dampfdruck der H_2SO_4 über dem Syst. $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ wurde eine Konstante erhalten, deren Wert in Übereinstimmung war mit dem der Bildungsentropie. Oberhalb der azotropen Konz. scheinen Bedingungen bei relativ mäßigen Temp. zu bestehen, unter denen, vom thermodynam. Standpunkt aus, die H_2SO_4 „überhitzt“ zu sein scheint. Aus der Abhängigkeit des Wasserdampfdrucks von der Zus. des fl. Syst. wurde die Aktivität der H_2SO_4 -Komponente im Gebiet höherer Konz. berechnet. (J. phys. Chem. 50, 260—83. Mai 1946. London, N. W. 8, 63 Hamilton Terrace.) 110.183

Leonard O. Olsen, Charles S. Smith und E. C. Crittenden jr., *Technik für die Verdampfung von Metallen*. Für eine Reihe von Metallen wurden die techn. günstigsten Bedingungen für ihre Verdampfung festgestellt. Die folgenden Metalle wurden untersucht: Al, Sb, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Nb, Cu, Ge, In, Fe, Pb, Mg, Mn, Mo, Ni, Pd, P (rot), Pt, Se, Si, Ag, Sr, Te, Th, Sn, U, V, Zn u. Zr. Verdampfungsverss. mit C verliefen erfolglos. Die jeweils angewandten Techniken sind tabellar. übersichtlich zusammengestellt. (J. appl. Physics 16. 425—34. Juli 1945. Cleveland, O., Case School of Appl. Sci.)

110.184

C. C. Stephenson, *Die Dissoziation von Ammoniumchlorid*. Berechnet wurde die freie Dissoziationsenergie von NH_4Cl in NH_3 u. HCl auf zwei verschied. Wegen zu 21860 bzw. 21780 cal bei 298,1° K. Die entsprechenden Werte für ΔH bei 298,1° K errechnen sich hieraus zu 42160 bzw. 42260 cal. Aus den erhaltenen Werten erhält man für die Entropie des wss. Ammoniums bei 298,1° K 26,5 u. 27,1 calMol⁻¹ Grad⁻¹. (J. chem. Physics 12. 318—19. Juli 1944. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Res. Labor. of Phys. Chem.)

110.188

G. Herzberg, *Über die Sublimationswärme des Kohlenstoffs*. Der von KYNCH u. PENNEY (vgl. C. 1942. I. 2634) angenommene Wert der Sublimationswärme des Kohlenstoffs von 170 kcal/mol wird einer krit. Betrachtung unterzogen. Es wird gezeigt, daß der Wert kleiner als 135 ist, als wahrscheinlichster Wert werden 124,8 kcal/mol angegeben. (J. chem. Physics 10. 306—07. Mai 1942. Saskatoon, Sask., Canada, Univ.)

205.188

Maurice DeKay Thompson, *The Total and Free Energies of Formation of the Oxides of Thirty-two Metals*. New York: Electrochemical Society. 1942. (89 S.) \$ 1,—.

A₄. Grenzschiehtforschung. Kolloidchemie.

S. Levine, *Die Wechselwirkung kolloider Teilchen*. I. Mitt. *Spezielle Anwendung auf parallele Plättchen*. Unter Benutzung der Meth. der statist. Mechanik wird eine allg. Formel für die freie Energie bei der Einw. von zwei parallelen, plättchenförmigen Teilchen abgeleitet. Diese gilt nur für sehr verd. Sole u. liefert eine Theorie über die Entstehung sogenannter Schillerschichten in thixotropen Solen. Die Theorie besitzt Ähnlichkeit mit der von VERWEY aufgestellten, unterscheidet sich aber in der Art, wie das thermodynam. Gleichgewicht zwischen den an der Oberfläche der Plättchen adsorbierten Ionen u. denen in der Lsg. berücksichtigt wird. Dabei wird die Bedingung gestellt, daß die wechselseitige freie Energie in bezug auf die Oberflächendichte der adsorbierten Ionen ein Minimum ist. Die Ergebnisse unterscheiden sich von denen nach der Theorie von VERWEY, LANGMUIR u. DERJAGIN im Nachweis des Vorhandenseins eines Minimums in der reziproken freien Energie zwischen zwei geladenen Kolloidteilchen ohne Einführung LONDONScher Anziehungskräfte. Für den Fall paralleler Plättchen liefert die Berechnung für dieses Minimum weit kleinere Abstände, als man sie bei Schillerschichten beobachtet. Zur Erklärung dieser Unstimmigkeit wird auf die nicht zulässige Anwendung der POISSON-BOLTZMANNschen Gleichung, die Vernachlässigung der Abbildungseffekte sowie die endliche Ausdehnung der koll. Plättchen hingewiesen. Man erhält dann ein allg. Theorem für die reziproke freie Energie, das von der POISSON-BOLTZMANNschen Gleichung unabhängig u. mit VERWEYs Ansicht über die abstoßende Natur der zwischen Kolloidteilchen für beliebige Abstände wirksamen Kräfte nicht vereinbar ist. (Trans. Faraday Soc. 42B. 102—17. 1946.)

116.192

E. J. W. Verwey und J. Th. G. Overbeek, *Weitreichende Kraftwirkungen zwischen kolloiden Teilchen*. Theoret. Betrachtungen über das Auftreten weitreichender Kraftwirkungen zwischen den Teilchen in koll. Lsgg., bes. solchen mit elektr. Doppelschichten. Es zeigt sich, daß neben dem tiefen Potentialminimum in großer Nähe der Teilchen, das zu der allg. VAN DER WAALS-LONDONSchen Anziehung zwischen den auf diese kurzen Abstände sich nähernden Teilchen Anlaß gibt, noch in einer weiteren Entfernung Anziehung auftritt auf Grund der Tatsache, daß das Anziehungspotential wohl im Bereich kurzer Abstände schneller als das Abstoßungspotential abnimmt, bei größeren Entfernungen jedoch wieder langsamer abfällt, so daß nach einem Maximum bei mittleren Abständen, in größeren ein schwaches Minimum erscheint. Normalerweise macht sich dieses schwache entferntere Potentialminimum kaum bemerkbar. Unter besonderen Umständen kann es sich jedoch stärker auswirken u. zu kolloidchem. Effekten Anlaß geben. So ist z. B. bei blattförmigen, parallel orientierten Teilchen dieses 2. Minimum in ca. 1000 Å Abstand ca. 10fach tiefer als bei entsprechenden kugelförmigen Teilchen u. damit stark genug, um solche parallel orientierte blatt- oder scheibenförmigen Teilchen zumindest für eine gewisse Zeitspanne zusammenzuhalten, wobei solche Paare auch noch weitere Teilchen einfangen u. zu größeren Gruppen zusammenhalten können. Die Tiefe des Minimums ist dabei proportional dem Quadrat des Radius u. daher größer

für größere Scheiben. Für fadenförmige Teilchen von Gestalt dünner Zylinder führen die Rechnungen zu dem überschlagsmäßigen Ergebnis, daß bei Partikellängen von 5000 Å u. Abständen von 500 Å das tiefste 2. Minimum auftritt, wenn auch beträchtlich schwächer als bei den scheibenförmigen Partikelpaaren. Entsprechende Effekte sind in der Tat bei Fe₂O₃- u. V₂O₅-Solen sowie bei Tabakmosaikviruslsgg. beobachtet worden u. werden in längeren Diskussionen eingehend erörtert, wobei festgestellt wird, daß man trotz allem zur Zeit noch weit entfernt ist von einem grundsätzlichen Verständnis der Struktur der weitreichenden Kraftwirkungen zwischen koll. Teilchen. (Trans. Faraday Soc. **42B**. 117—31. 1946. Eindhoven, Holland, N. V. Philips Gloeilampenfabrieken.) 300.192

S. E. Sheppard und P. T. Newsome, *Elektrische Anisotropie von Xerogelen hydrophiler Kolloide*. I. Mitt. Aus gedehnten (100% u. mehr) Folien von Gelatine, Celluloseestern, Polystyrol u. Polyvinylkunstharzen werden Scheibchen geschnitten u. ihre Orientierung wird in einem Wechselstromfeld (bis zu 25000 Volt) gemessen. Zwischen Dicke der Scheibchen u. elektr. Anisotropie φ besteht Proportionalität, ebenso zwischen φ u. dem Quadrat der Feldstärke. Die durch Dehnen hervorgerufene induzierte elektr. Anisotropie ist nicht bei allen natürlichen u. synthet. Koll. zu beobachten, sondern nur bei solchen mit einer größeren Zahl OH-Gruppen sowie solchen mit einem erheblichen Bindungsvermögen für Wasser. Während bei Gelatine u. Celluloseacetat φ sich deutlich mit dem Geh. an absorbiertem W. ändert, ist die elektr. Anisotropie bei Polyvinylalkohol trotz dessen starken Absorptionsvermögens vom Wassergeh. unabhängig. (J. chem. Physics **12**. 244—48. Juni 1944. Rochester, N. Y., Eastman Kodak Co.) 116.194

S. E. Sheppard und P. T. Newsome, *Elektrische Anisotropie der Xerogele hydrophiler Kolloide*. II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Für die elektr. Anisotropie (E.A.) wird ein verbesserter, aber immer noch auf speziellen Voraussetzungen beruhender analyt. Ausdruck abgeleitet. Die E.A. ist eine lineare Funktion der bis zu einer bestimmten Grenze vorgenommenen Dehnung, wie dies auch für die opt. Doppelbrechung gilt. Die Beziehungen zwischen elektr. u. opt. Anisotropie werden genauer erörtert. Für die Annahme, daß die E.A. in den untersuchten Stoffen auf die Bldg. zusammenhängender paralleler Ketten mit Wasserstoffbrücken, die Elektronenleitvermögen zeigen, zurückzuführen ist, wird eine eingehendere Unters. auf Grund von Atommodellen gegeben. Als Stoffe für die experimentellen Unters. dienen Polyvinylacetat u. seine Hydrolysestufen bis zum Polyvinylalkohol u. Celluloseacetat mit seinen Abbaustufen bis zur (hydratisierten) Cellulose. (J. chem. Physics **12**. 513—19. Dez. 1944. Rochester, N. Y.) 116.194

Robert D. Vold und Joseph M. Philipson, *Das Verhalten von Natriumstearat mit Cetan und Wasser*. Untersucht wurden die Systeme Na-Stearat-Cetan (I) u. Na-Stearat-Cetan-W. (II). Bei I wurde beobachtet, daß Cetan das Na-Stearat leicht bei Zimmertemp. benetzt u. daß Quellung zu einem festen weißen Gel eintritt. Systeme mit weniger als 30% Seife bestanden aus einem lockeren Gel mit überschüssigem Cetan. Zwischen 30 u. 60% Na-Stearat wurde das Cetan vollkommen durch die Seife absorbiert, während oberhalb 60% Klumpen von offensichtlich trockenem Na-Stearat beobachtet wurden. Bei genügendem Erwärmen bildete sich bei allen Seifenkonz. eine einphasige isotope Lösung. Die Löslichkeitskurve von I zeigt eine Anzahl von Knickpunkten, die wahrscheinlich von Phasenänderungen der wasserfreien Seife herrühren. Bei II bildet sich bei niedrigen Seifenkonz. zunächst eine Emulsion; bei höheren Temp. bilden sich zwei unmischbare fl. Schichten. Bei Erhöhung der Seifenkonz. tritt auch hier eine einzelne isotope fl. Phase auf. Eine Erhöhung des Verhältnisses Cetan:W. erniedrigt die zur Bldg. einer isotropen Fl. notwendige Menge Seife. So tritt z. B. beim Schmelzen Bldg. zweier nichtmischbarer Phasen ein bei 21,2% Na-Stearat u. einem Verhältnis von Cetan zu W. von 1:3, während sich bei der Seifenkonz. von 22,1% eine homogene Phase bildet bei einem Cetan:Wasser-Verhältnis von 3:1. Weitere Erhöhung des Cetan:Wasser-Verhältnisses bei gleichbleibender Seifenkonz. bewirkt eine Erhöhung der Stabilität der bei Zimmertemp. auftretenden Gele. Die in I in der Löslichkeitskurve beobachteten Knickpunkte treten in II nicht auf. Es hat den Anschein, als ob das W. die Zahl der Übergänge stark vermindert hat. (J. phys. Chem. **50**. 39—53. Jan. 1946. Los Angeles, Calif., Univ., Dep. of Chem.) 110.196

David M. Gans, *Seltenheit des Kontaktwinkels Null*. Vf. weist darauf hin, daß die Ausdrücke „kein Kontaktwinkel“ u. „Kontaktwinkel 0°“ nicht synonym sind. (J. phys. Chem. **49**. 165—66. März 1945. New York, N. Y., Interchem. Corp.) 110.198

Daniel C. Pease, *Die Bedeutung des Kontaktwinkels in Beziehung zu der festen Oberfläche*. Nach YOUNG läßt sich die Adhäsionsarbeit bekanntlich aus dem Kontaktwinkel berechnen nach der Formel $W_{SL} = \gamma_{LA} (1 + \cos \delta)$, wo W_{SL} die Adhäsionsarbeit zwischen dem festen Körper u. der Fl., γ_{LA} die Oberflächenspannung an der Grenzfläche Flüssigkeit-Luft u. δ den Kontaktwinkel zwischen der Fl. u. dem festen Körper bedeutet. Nun existieren jedoch drei verschied. meßbare Kontaktwinkel, u. zwar der fortschreitende (advancing),

der zurückgehende (receding) u. der Gleichgewichtskontaktwinkel. Da man die Adhäsionsarbeit aus allen drei Kontaktwinkeln berechnen kann, ist es notwendig festzustellen, was diese Werte tatsächlich bezeichnen. Es wird betont, daß die Verb. der Grenzfläche Luft-Fl. mit der festen Oberfläche ein eindimensionales Syst. ist. Die Verbindungslinie kann verschied. mögliche parallele Stellungen auf der Ebene der festen Oberfläche be-
setzen, u. verschied. Stellungen erlauben verschied. mittlere Adhäsionsarbeiten, die ab-
hängig sind von der Konfiguration der verschied. auf der festen Oberfläche vorhandenen
Gruppen. Der Gleichgewichtskontaktwinkel ist direkt abhängig von der Linie möglichst
kleiner mittlerer Adhäsionsarbeit, die die Dreiphasenverb. annehmen kann. Der zurück-
gehende Kontaktwinkel entspricht direkt der Linie möglichst großer mittlerer Adhäsions-
arbeit, u. der fortschreitende Kontaktwinkel hängt ab von dem möglichst großen Aus-
maß der Arbeit, welche notwendig ist, um die feste Oberfläche zu benetzen. Dies ist um-
gekehrt verwandt mit der möglichst kleinen mittleren Adhäsionsarbeit. (J. phys. Chem. 49. 107—10. März 1945. Pacific Grove, Calif., Stanford Univ., Hopkins Marine
Stat.) 110.198

Gilbert D. Miles, *Minima in den Oberflächenspannungs- und Grenzflächenspannungs-
kurven.* (Vgl. C. 1945. I. 992.) Gemessen wurde zuerst die Grenzflächenspannung von
Legg. von reinem Na-Laurylsulfat verschied. Konz. gegen Benzol. Trägt man die gefunde-
nen Werte graph. gegen die Konz. auf, so zeigt die erhaltene Kurve kein Minimum. Setzt
man zu der Legg. des Na-Laurylsulfats reines Na-Heptadecan-2-sulfat (100 Mol: 1 Mol),
so erhält man auf der Grenzflächenspannungskonzentrationskurve ein ausgesprochenes
Minimum. Dieses Minimum kann der Ggw. von zwei oberflächenakt. Substanzen in der
gleichen Lsg. zugeschrieben werden. Es konnte gezeigt werden, daß bei den Konz.,
welche den Minima in dieser Kurve entsprechen, die relative Konz. einer der Komponen-
ten bei einem Maximum liegt. Es bestätigt dies die früher (vgl. I. c.) angegebene Deutung,
in der diese „Anomalien“ in der Oberflächenspannung für Legg. von gemischten ober-
flächenakt. Elektrolyten erklärt worden waren als Spezialfälle des allg. Phänomens der
„Salzeffekte“. Von anderer Seite war die Übereinstimmung eines Knicks in der Kurve
spezif. elektrolyt. Leitfähigkeit gegen Konz. mit der Konz. für die minimale Oberflächen-
oder Grenzflächenspannung als ein Beweis für die Erklärung dieser Minima als einer
„krit. Konz. für Micellenbildg.“ angesehen worden. Für Na-Laurylsulfatlgg. konnte kein
Unterschied festgestellt werden für Legg. mit oder ohne Zusatz von Laurylalkohol in dem
Konzentrationsbereich, in dem das Minimum in der Oberflächenspannungskonzentrations-
Kurve auftrat. Diese Verss. ergeben einwandfrei, daß gewisse Lsgg. zwei oberflächenakt.
Komponenten enthalten. (J. phys. Chem. 49. 71—76. März 1945. Jersey City, N. J.,
Colgate-Palmolive-Peet Co.) 110.198

H. L. Cupples, *Oberflächenspannung von Aluminiumsulfatlösungen.* Bestimmt wurden
die Oberflächenspannungen von 0,0287—1,063 mol. wss. Lsgg. von $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ bei
25°. Gefunden wurde, daß die Geschwindigkeit der Änderung der Oberflächenspannung
bei Konz. bis 0,6 mol. linear, bei höheren Konz. dagegen stärker mit der Konz. ansteigt.
Die lineare Änderung der Oberflächenspannung bis zu 0,636 mol. läßt sich wiedergeben
durch die Gleichung $\gamma = 71,725 + 5,9634 m$, wo m die Konz. in Mol pro 1000 g W. ist.
(J. phys. Chem. 50. 256—60. Mai 1946. Washington, U. S. Dep. of Agriculture, Agri-
cultural Res. Admin., Bureau of Entomology and Plant Quarantine.) 110.198

Hans M. Cassel, *Oberflächenspannung von Micellen bildenden Lösungen.* Vf. diskutiert
die Gründe für das Auftreten eines Minimums bei den Capillarkurven von Seifen u. wss.
Legg. langkettiger Moll.; bei relativ geringer Konz. (weniger als 0,01 mol.) nimmt die
Oberflächenspannung einen Wert an, der kleiner als der halbe Wert des W. ist. Manche
Autoren nehmen an, daß die Zus. der Oberflächenschichten den Lösungsschichten ent-
spricht. Es kann jedoch durch Oberflächenviscositätsmessungen u. direkte Verss. bewiesen
werden, daß verschied. dichte Oberflächenschichten bei derselben Konz. bestehen. Aus
der GIBBSschen Gleichung $d\sigma/dm = -\Gamma \cdot d\mu/dm$ ergibt sich unmittelbar, daß die Ober-
flächenspannung σ 0 wird, wenn einer der Faktoren der Gleichung 0 wird. Da die Ober-
flächendichte Γ nicht abnehmen kann, besteht nur die Alternative, daß ein stufenweises
Abnehmen im Potential auftritt, wenn die Konz. zunimmt. Leider liegen nicht viel Be-
richte vor über das Verh. dieser Lsgg. im Bereich kleiner Konz. u. bei der Temp. der
Oberflächenspannungsmessungen. Vf. diskutiert noch anschließend die Ergebnisse
anderer Autoren. (J. chem. Physics 10. 246. April 1942. Chicago, Ill.) 311.198

J. H. Schulman und T. S. McRoberts, *Die Struktur transparenter Wasser- und Öl-
dispersionen (im Lösung gebrachter Öle).* Zu gleichen Voll. Öl (Bzl., Paraffin) u. W. wird
Na-Oleat in variabler Konz. hinzugefügt. Durch Zugabe von aliph. Alkoholen (C_2-C_{10})
oder Phenolen läßt sich dann das Syst. bis zur Transparenz titrieren. Dabei zeigt sich,
daß die Zahl u. Anordnung der C-Atome sowohl im Alkohol als im Öl entscheidet, ob eine

Wasser-Öl- oder Öl-Wasser-Emulsion vorliegt (feststellbar durch Leitfähigkeitsänderung). Zur Erklärung dieses Phänomens wird darauf hingewiesen, daß die Kontinuität der Phasen in Beziehung steht zu den Kontaktwinkeln zwischen Öl, W. u. dem gemischten Grenzflächenfilm Seife/Alkohol. Es wird angenommen, daß das Alkoholmol. durch das lamellare Gitter der gequollenen Seifenmicelle wandert u. damit eine Tröpfchenbildg. von Öl oder W. durch Verflüssigung des Grenzflächenfilms ermöglicht. Diese Tröpfchen können bei Verringerung der Seifenkonz. infolge des assoziierenden u. dispergierenden Vermögens des Alkohols mit dem Na-Oleat-Mol. bis zu sichtbaren Dimensionen (TYNDALL-Effekt) anschwellen. (Trans. Faraday Soc. 42B. 165—70. 1946.) 116.198

N. F. Miller, *Das Benetzen von Stahloberflächen durch Ester von ungesättigten Fettsäuren*. Untersucht wurden die benetzenden Eigg. einer Reihe von Estern ungesättigter Fettsäuren (Oleinsäuremethylester, Linolsäuremethylester, Linolensäuremethylester, β -Elaostearinsäuremethylester, Dilinolsäureglykolester, Glyceryltrilinoleat) sowie von einigen technischen trocknenden Ölen gegenüber einer polierten Fläche von 48-S-5-Stahl. Zweck der Arbeit war, die Einflüsse der Molekularstruktur u. der komplexen Prozesse auf das Benetzen von Stahl durch Ester zu bestimmen. Messungen des Kontaktwinkels zeigten, daß reiner 48-S-5-Stahl organophil ist. Mit beginnendem Rosten wird die Oberfläche sehr schnell hydrophil. Der Typ und der Grad der Nichtsättigung hat keinen Einfl. auf die benetzenden Eigg. der Methylester gegenüber Stahl. Das Benetzen von Stahl durch die drei Linolsäureester nimmt in der Reihe Methyl > Glykol > Glyceryl ab. Atmosphär. Oxydation von Linolsäuremethylester vermindert die Benetzungskraft dieses Esters gegenüber der reinen Stahloberfläche. Diese Ester zeigen eine umgekehrte Beziehung in ihrer Benetzungsfähigkeit für Stahl u. ihrer Affinität für eine Wasser Oberfläche. Theoret. wird die Bedeutung der verschied. Kontaktwinkel diskutiert. Das hauptsächlichste Kriterium der Filmstabilität ist der dynam. zurücktretende (receding) Winkel. Die „Adhäsionsarbeit“ enthält eine Kraft, deren Größe u. deren Einflüsse durch diesen Winkel bestimmt werden. Vom Standpunkt der Adhäsion von Farbfilm auf Stahl hat es den Anschein, daß Kontaktwinkelwerte richtiger sind als ein Maß für die Benetzungseig. als Werte der Adhäsionsarbeit, da Kontaktwinkel offenbar die Fähigkeit einer Farbe bestimmen, adsorbierte Luft- oder Feuchtigkeitsfilme vom Stahl zu entfernen. (J. phys. Chem. 50. 300—19. Juli 1946. Palmerton, Pa., New Jersey Zinc Co., Technical Dep., Res. Div.) 110.198

Grinnell Jones und Lloyd A. Wood, *Messung der Potentiale an der Grenzfläche zwischen glasiger Kieselsäure und Lösungen von Kaliumchlorid nach der Strömungspotentialmethode*. Mittels der Strömungsmeth. wurden die ζ -Potentiale von Capillaren aus glasiger Kieselsäure u. 10^{-2} , 10^{-4} , u. 10^{-6} n KCl-Lsgg. bestimmt. Aus den erhaltenen Werten (Tabellen) wurde die Dicke des Benetzungsfilms unter Zugrundelegung der LANGMUIR'schen Theorie abgeschätzt. Für eine 0,000001nKCl-Lsg., für die ein ζ -Potential von -148 mV bestimmt worden war, ergab sich als Filmdicke 516 Å. Die weiteren Berechnungen ergaben eine Bestätigung der Theorie von LANGMUIR, nach welcher in der Oberflächenspannung-Konz.-Kurve kein Minimum auftritt. (J. chem. Physics 13. 106—21. März 1945. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Dep. of Chem.) 110.199

J. E. Gibson und L. Baldwin, *Die Wanderung von Kolloiden durch die Grenzfläche nicht mischbarer Flüssigkeiten unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes und die Bildung von Ultrakolloiden*. Koll. As_2S_3 verteilt sich zwischen den beiden fl. Phasen eines Gemisches aus W., Aceton u. Ae., falls dieses in der Nähe seines Trübungspunktes liegt. Bringt man dieses Syst. in ein U-Rohr, in das die Elektroden in die obere, ätherreichere Phase tauchen, so wandert bei ca. 200 V das As_2S_3 durch die Grenzfläche in die ätherreichere Phase. Ähnliches Verh. zeigen auch C-, Au- u. Bentonitsole. Bei der Unters. der letzteren im Ultramikroskop beobachtet man nach Einschalten des Stromes sehr heftige, stoßartige Bewegungen der Kolloidteilchen in beiden Flüssigkeitsphasen u. eine vertikale Wellenbewegung in der Nähe der Trennungsfäche. Nach einiger Zeit erscheint dicht über derselben in der äther. oberen Schicht ein dunkler Streifen, durch den zeitweilig größere Teilchen hindurchschießen. In diesem Streifen mit hohem Potentialgefälle haben sich ultramkr., nicht auflösbare Submikronen durch Zerfall der größeren „Geschosse“ gebildet, deren Intensität durch geringen Elektrolytzusatz gesteigert werden kann. (J. chem. Physics 10. 247—48. April 1942. Berkeley, Calif., Univ.) 116.200

Karl Sollner und Harry P. Gregor, *Die Elektrochemie permselektiver Kolloidmembranen*. I. Mitt. Geschwindigkeitsuntersuchungen über die Einstellung des Konzentrationspotentials durch verschiedene permselektive Kolloidmembranen. (II vgl. J. phys. Colloid Chem. 51. [1947.] 299; C. 1948. L 533.) An 3 Typen permselektiver Kolloidmembranen, deren anion. Wandgruppen ursprünglich H^+ als Gegenionen enthalten, wird die Geschwindigkeit gemessen, mit der die stabile Konzentrationseinstellung mit

den 3 Elektrolyten KCl, LiCl, K₂SO₄ erfolgt. Die Geschwindigkeit, mit der sich stabile Konzentrationspotentiale über diese Membranen einstellen, hängt neben der Art der Membran von der Art des Elektrolyten u. der absol. Konz. ab u. kann zwischen einigen Min. u. mehreren Std. schwanken. Insbesondere ergab sich, daß, je dichter die Membranen sind, die endgültige Potentialeinstellung um so langsamer erfolgt. Bei LiCl als einem Elektrolyten mit großem, hydratisiertem Kation erfolgt die Gleichgewichtseinstellung weit langsamer als bei KCl mit kleinem Kation. Innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen sind die Geschwindigkeiten der Gleichgewichtseinstellung für KCl u. K₂SO₄ ident., so daß also die Einstellung prakt. von der Größe u. Wertigkeit des Anions unabhängig zu sein scheint. Bei verdünnteren Lsgg. (0,01n—0,001n) erfolgt die Gleichgewichtseinstellung etwas rascher als bei den konzentrierteren (0,1n—0,01n). Die Einstellung endgültiger Konzentrationspotentiale über Membranen, die bereits durch einen vorangehenden Ionenaustausch mit der spezif. Ionenart gesätt. sind, ist rascher als in Fällen, bei denen der Ionenaustausch erst frisch erfolgen muß. Die Einstellungen der endgültigen Potentiale werden dabei oft fast augenblicklich erreicht, Einstellzeiten von mehr als 10 Min. sind in diesen Fällen selten. (J. phys. Chem. 50. 470—76. Nov. 1946. Minneapolis, Univ.) 116.200

S. G. Chaudhury, *Eine Theorie des osmotischen Druckes von Kolloiden im Membrangeleichgewicht*. Nach der früher entwickelten Theorie des Vf. wird eine Gleichung für die osmot. Druckdifferenz zwischen 2 Phasen α u. β aufgestellt. Der osmot. Druck des Koll. kann aus dem beobachteten osmot. Druck u. dem osmot. Druckunterschied der Ionen in den Phasen α u. β berechnet werden. Die Gleichung von BJERRUM sowie von ADAIR läßt sich aus der Gleichung des Vf. ableiten. (J. phys. Chem. 50. 486—88. Nov. 1946. Calcutta.) 116.201

H. Korsching, *Ein abgeändertes Verfahren bei der Trennung von Lösungsbestandteilen durch Thermodiffusion in der Flüssigkeit*. Das Prinzip der Meth. ist folgendes: die zu trennende Lsg. befindet sich zwischen zwei Platten, die auf verschied. Temp. gehalten werden. Auf Grund der Thermodiffusion stellt sich dann ein Konzentrationsgefälle zwischen den Wänden ein, das für zwei verschied. Stoffe etwas unterschiedlich ist. Diesem Prozeß überlagert sich nun senkrecht dazu die Umlaufströmung, hervorgerufen durch den verschied. Auftrieb der heißen u. kalten Flüssigkeitsvolumina. Da nun einerseits an der heißen Wand genau soviel Fl. nach oben wie an der kalten Wand nach unten strömt, andererseits sich mehr gelöste Substanz an der kalten Wand befindet, werden beide Komponenten, wenn auch verschied. schnell, sich am unteren Ende der App. ansammeln. Die Folge davon ist eine Abnahme der gesamten gelösten Substanz am oberen Ende, bei allerdings monoton ansteigender Trennung. Am unteren Ende der App. steigt zunächst die Trennung an, nimmt aber nach Durchlaufen eines Maximums wieder ab, weil zum Schluß prakt. beide Lösungsbestandteile sich unten befinden. Die Durchführbarkeit der Meth. wurde an der wss. Lsg. von K₂SO₄ u. KCl erprobt. In der Ausgangslösung betrug das Verhältnis K₂SO₄:KCl 1,2. Bei einer wirksamen Länge der App. von 5 cm, einer Temperaturdifferenz von 55°, einem Wandabstand von 0,025 cm ergab sich nach 3 Std. für das obere Gefäß das obige Verhältnis gleich 1—0 u. unten gleich 1—5. (Naturwiss. 32. 220. Juli-Sept. 1944. Berlin-Dahlem, Max-Planck-Inst.) 110.203

S. P. Mushran und Satya Prakash, *Temperaturen, bei denen das Leitvermögen und die Viscosität einiger negativ geladener kolloider Systeme nach Null konvergieren*. Durch Vermischen von Eisenchloridlsgg. mit den Alkalisalzen der entsprechenden Säuren in Ggw. von Glucose oder Glycerin, Zugabe von NaOH-Lsg. u. anschließende Dialyse wurden die (negativ geladenen) Sole von Fe-Vanadat, -Molybdät, -Wolframat, -Borat, -Arsenat u. -Phosphat hergestellt. Im Temperaturbereich zwischen 15 u. 40° wird die Leitfähigkeit dieser Sole gemessen u. aus dem erhaltenen Temperaturkoeff. u. Annahme linearer Abhängigkeit die Temp. bei einer Leitfähigkeit von 0° extrapoliert. Für die verschied. Sole liegen die so erhaltenen Werte zwischen -16,0 u. -28,5°, also höher als bei Elektrolytlsgg. (-39°). Analog wurde aus den gemessenen Werten der Viscosität im Temperaturbereich zwischen 20—40° auf einen $1/\eta$ -Wert = 0 extrapoliert. Es ergibt sich, daß für jedes Sol die Temp., für die sich eine Leitfähigkeit von 0 errechnet, mit derjenigen, bei der $1/\eta = 0$ ist, nahezu übereinstimmt. (J. phys. Chem. 50. 251—56. Mai 1946. Allahabad, Univ.) 116.204

Max Kohler, *Die Volumviscosität in Gasen als gaskinetische Transporterscheinung*. Nach MAXWELL gibt es in kompressiblen Fl. (Gasen) außer der inneren Reibung durch Scherung η noch den Koeff. der inneren Reibung bei Kompression λ . Diese stehen in folgender einfachen Beziehung zueinander: $3\lambda + 2\eta = 0$. Setzt man für $\lambda + \frac{2}{3}\eta = \mu$, so ergibt sich bei mehratomigen Gasen infolge Rotation der „rauen Moll.“ für μ_{rot} ein endlicher Wert, der sich unter vereinfachenden Annahmen statist. zu $\mu_{\text{rot}} = \mu \cdot (1 + \frac{13}{8} \cdot \frac{1}{\epsilon}) : 10\epsilon$

berechnen läßt. Bei gewöhnlichen Reibungsmessungen entzieht sich μ_{rot} der Meßbarkeit, bei der Schallabsorption dagegen kann die Abweichung des berechneten vom beobachteten Absorptionskoeff. durch einen endlichen Wert von μ_{rot} gedeutet werden. $\alpha = 4 J/m\sigma^2$ ist eine dimensionslose Zahl, die für Massenpunkte = 0, für kugelförmige Massen = $2/3$ ist, wenn J das Trägheitsmoment und σ den Kugeldurchmesser bedeuten. (Naturwiss. 33. 251—52. 30/10. 1946.) 147.204

H. Umstätter, *Fließkunde und Strömungslehre*. Ausgehend von dem MAXWELLSchen Relaxationstheorem wird eine allg. Theorie der Fließerscheinungen entwickelt u. gezeigt, daß man bei zweckmäßiger Interpretation der MAXWELLSchen Spannungsgleichung aus den Raumdiagrammen das Verh. der strukturviscosen Fil. herleiten kann. Ebenso gelangt man zu den drei typ. Formen des zähelast. Fließens nämlich der hochelast. Körper (Kautschuk), der starrelast. Körper (Stahl) u. der vorgereckten Systeme (Spinnstoffe). (Technik 1. 167—72. Okt. 1946. Berlin-Dahlem, KWI für Physikal. Chemie u. Elektrochemie.) 147.204

William John Morris und Robert Schnurmman, *Ein Düsenviscosimeter mit variabler Schergeschwindigkeit*. Es wird ein Viscosimeter beschrieben, das aus einem mit Ausflußdüse versehenen, in einen geschlossenen Kreislauf eingefügten Glasrohr besteht. Hiermit können hohe Schergeschwindigkeiten in der Größenordnung von $100\,000 \text{ sec}^{-1}$ durch hydraul. Ole erreicht werden. Beobachtungen an geradkettigen Mineralölen mit genügend hoher Viscosität, um turbulente Strömung auszuschließen, sowie an raffiniertem Rapsöl u. Ricinusöl zeigten, daß das POISEULLESche Gesetz befolgt wird, die Strömungsgeschwindigkeit ist also der an das Strahlrohr angelegten Druckdifferenz streng proportional. Andererseits treten bei koll. Lsgg. vorübergehende Viscositätserniedrigungen auf, wenn man dafür sorgt, daß turbulente Strömung mit Sicherheit ausgeschlossen ist. Bei turbulenter Strömung verläuft die Krümmung der $1/t$ - p -Kurven in entgegengesetztem Sinne, so daß in den Fällen, wo eine zeitweilige Viscositätserniedrigung das Syst. in den Bereich turbulenter Strömung bringt, ein Wechsel in der Richtung u. Krümmung der $1/t$ - p -Kurven erfolgt; dies führt dazu, daß der Kurvenverlauf sich asymptot. einer Geraden nähert oder in extremen Fällen einen Wendepunkt aufweist. Für koll. Lsgg. weisen diese Ergebnisse auf eine analyt. Möglichkeit, den Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung bei hohen Schergeschwindigkeiten zu erfassen; im laminaren Fließbereich zeigt sich, daß $\log(p \cdot t)$ linear mit zunehmenden Werten für den log der mittleren Schergeschwindigkeit abnimmt. Mit dem beschriebenen Viscosimeter konnte eine laminare Strömung bis zu einer REYNOLDSschen Zahl von 44 000 eingehalten werden. Jedoch ist die krit. REYNOLDSsche Zahl für das nämliche Öl bei zwei verschied. Düsen nicht unbedingt die gleiche, da der Beginn turbulenter Strömens von der geometr. Form der Düse abhängt. (Rev. sci. Instruments 17. 17—22. Jan. 1946. Manchester.) 116.204

Alexander Rothen, *Das Ellipsometer, ein Apparat zur Messung der Dicke von Oberflächenfilmen*. Es wird die Wirkungsweise, Konstruktion u. Justierung eines zur Messung dünner, auf Metallplatten abgedehnter Oberflächenfilme geeigneten App. beschrieben. Dieser beruht auf einem bereits von DRUDE angegebenen Prinzip, wonach einige Å dicke, auf polierten Metallflächen befindliche Filme durch Messen des Verhältnisses der Ellipsenachsen für das nach Reflexion an der Oberfläche ellipt. polarisierte Licht bestimmt werden können. Die Analyse des ellipt. polarisierten Lichtes erfolgt nach HAUSCHILD mit Hilfe eines $\lambda/4$ -Glimmerplättchens. Zur Best. der Filmdicke ist die Aufnahme einer Eichkurve an Bariumstearatfilmen erforderlich. Die angegebene Versuchsanordnung gestattet die Messung der Filmdicke mit einer Genauigkeit von $\pm 0,3 \text{ Å}$, das ist eine mindestens zehnfach größere Genauigkeit als man sie mit der Interferenzmeth. nach BLODGETT u. LANGMUIR erreicht. (Rev. sci. Instruments 16. 26. Febr. 1945. New York.) 116.207

Leonard H. Cohan, *Hysteresis und die Capillartheorie über die Adsorption von Dämpfen*. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß sich sehr viele experimentelle Befunde, bes. diejenigen von HIGUTI an TiO_2 -Gelen, mit der Annahme erklären lassen, daß der Adsorptionsvorgang an einem porösen Körper auf der Ausbildung einer monomol. Schicht u. anschließender Capillarkondensation beruht. Obgleich ein solches Modell nur eine erste Annäherung ergibt, vermeidet es die Schwierigkeit der ZSIGMONDYschen Capillartheorie u. steht mit zahlreichen Versuchsdaten im Einklang. Die verschied. Theorien über Hysteresis in starren Gelen (unvollkommene Benetzung, flaschenförmig verengte u. offene Poren) werden diskutiert, u. es wird gezeigt, daß die Hysteresiserscheinungen durchaus reproduzierbar sind. Für beginnende Hysteresis wird die Formel $D = \frac{cM}{dRT \ln P_h/P_s}$ abgeleitet (D = Porenweite, M = Mol.-Gew. des adsorbierten Stoffes, d seine D., σ = Oberflächenspannung, P_s = n. Sättigungsdruck u. P_h = Gleichgewichtsdruck) u. für den Fall sphär. u. kub. Mol.-Form an zahlreichen experimentellen Daten geprüft.

Abgesehen von unsymm. Moll., wie Alkoholen, zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen theoret. u. gemessenen *D*-Werten. Auch das „Abtasten“ der Hysteresisschleife nach RAO führt zu Ergebnissen, die für das Vorliegen offener Poren sprechen. Oberflächenspannung u. Mol.-Vol. einer in Capillaren mit einer Weite, die nur doppelt so groß wie der Durchmesser des Mol. ist, eingeschlossenen Fl., sind ca. vom gleichen Betrag wie für die Fl. unter Normalbedingungen. (J. Amer. chem. Soc. 66, 98—105. Jan. 1944. Chicago, Ill., Continental Carbon Co.) 116.207

M. Eugène Merchant, *Reibungsuntersuchungen*. I. Mitt. „Feste“ gegen „polare“ Grenzfilme. Untersucht wurden Reibungsphänomene unter den Bedingungen der Grenzflächenschmierung. Es wurde gefunden, daß der Einfl., den die Zugabe einer nichtpolaren, aber chem. akt. organ. Verb., wie CCl₄, zu einem gereinigten Mineralöl hervorruft, deutlich verschieden ist von dem, den man erhält bei Zugabe einer stark polaren Verb. wie Oleinsäure. Der wahre kinet. Reibungswert, den man mit dem reinen Mineralöl auf einer Fe-Oberfläche erhält, bleibt unverändert bei der Zugabe von CCl₄, während der stat. Reibungswert linear mit zunehmender Molfraktion des CCl₄ abnimmt. Bei Zugabe von Oleinsäure andererseits nehmen sowohl der kinet. wie der stat. Reibungskoeff. bei kleinen Mengen plötzlich, bei steigender Zugabe der Oleinsäure langsamer ab. Die Haltbarkeit der durch diese zwei Arten von Schmiermitteln erzeugten Grenzfilmen ist demnach sehr verschieden. (Physic. Rev. [2] 69. 250—51. 1/15.3. 1946. Cincinnati Milling Machine Co.) 110.208

J. D. Bernal, *Quellung und Schrumpfung*. Allgemeine Einführung. Allg. Bemerkungen über die Struktur der Gele anlässlich einer vom 24.—26. September 1946 währenden Tagung in London. (Trans. Faraday Soc. 42B. 1—5. 1946. London, Birbeck Coll.) 116.210

F. L. Warburton, *Quellungsspannungen in anisotropen Zylindern*. Bei Haaren, Wolle u. a. natürlichen Faserstoffen aus hyroskop. Gelen von annähernd zylindr. Form können bei der Absorption von W. oder anderen Fl. die in radialer u. tangentialer Richtung auftretenden Quellungserscheinungen verschieden sein u. somit unter Ausbildg. innerer Spannungssysteme zu quasistationären Zuständen führen. Die infolge dieser transversalen Quellungsanisotropie auftretenden mechan. Spannungen werden theoret. für kleine Änderungen im Absorptionsbetrag untersucht, u. hierbei wird festgestellt, daß auch ein endgültiges Gleichgewicht mit gleichmäßiger Verteilung der sorbierten Fl. im Gesamtzylinder erreicht werden kann, wenn durch plast. Fließen die inneren Spannungen u. Quellungsdeformationen aufgehoben werden, wobei der Übergang vom quasistationären zum wahren Gleichgewicht viel langsamer erfolgt als die Ausbildg. des ersteren. (Trans. Faraday Soc. 42B. 151—54. 1946. Torrington, Headingley, Wool Industries Res. Ass.) 300.210

F. Eirich und J. Sverak, *Teilchenquellung und die Viskosität von Suspensionen*. Aus kurzen Stückchen von Cellulosefäden, die oberflächlich xanthogeniert wurden, hergestellte Modellsuspensionen für weiche, geknäuelte Fadenmoll. wurden auf ihr Viskositätsverh. in einer gläsernen COUETTE-App. untersucht; außerdem wurden ihre Abmessungen u. ihr Knäuelungsgrad mkr. geprüft. Wie bei vorhergehenden Modellunters. wurde ihre Grenzviskosität $[\eta]$ mit derjenigen starrer Fäden von gleichem Formfaktor verglichen. Dabei ergab sich für die starren Fäden eine funktionelle, aber nicht quantitative Übereinstimmung mit der Theorie von JEFFERY. Für weiche, geknäuelte Fasern erhält man durchweg niedrigere Werte. Durch Interpolieren derselben auf die Kurve für starre Fäden lassen sich den weichen Fasern wahre hydrodynam. Ellipsoide zuordnen. Die Achsenverhältnisse der Ellipsoide nehmen annähernd linear mit der gestreckten Länge der Fasern zu. Aber diese Asymmetrien sind weit größer als die der mkr. beobachteten knäuelumhüllenden Ellipsoide. Daraus folgt, daß auch für die weichen Fasern die Gesetzmäßigkeit nach JEFFERY zwischen $[\eta]$ u. Formfaktor nahezu erfüllt sein muß u. daß die Knäuelung die wahre hydrodynam. Länge in linearer Weise vermindert. Dies wiederum ist ein Hinweis, daß in Übereinstimmung mit der mkr. Beobachtung u. den Ansichten von KUHN die Teilchen sich im Z Zustand des „freien Fließens“ befinden. Diese Vorstellung wird in allg. Weise in ihrer Wrkg. bei konz. Suspensionen erörtert. Der Viskositätsanstieg ist für geknäuelte Teilchen bemerkenswert gering u. um so kleiner, je weicher die Teilchen sind. Daraus folgt, daß nicht nur die Größe, sondern auch der Einflußbereich der in einer Fl. durch weiche Teilchen verursachten Störung herabgesetzt ist. Ausmaß u. Anisotropie der Quellung regenerierter Fasern wird nach Art der üblichen Anschauungen über Quellungsrrk. erörtert u. mit dem Einfl. unangegriffener kristalliner Innenfasern erklärt. (Trans. Faraday Soc. 42B. 57—66. 1946.) 116.210

F. A. P. Maggs, *Die Adsorptionsquellung verschiedener kohleartiger Festkörper*. Vt. untersuchte die Quellung von Holzkohle (I), Steinkohle (II) u. kalt gepreßter u. zum Teil in einem N₂-Strom bei verschied. Temp. gebrannter Preßkohle (III) bei vollständigem

Eintauchen in CH_3OH (IV). Bei I wird, dem HOOKE'schen Gesetz gehorchend, völlige Proportionalität zwischen der Quellungsausdehnung u. dem Druck der an den inneren Oberflächen gebildeten Adsorptionsschichten gefunden. Bei II wird keine so einfache u. klare Beziehung gefunden u. das Auftreten von Hysterese beobachtet. Vor allem wird bei II im Gegensatz zu opt., röntgenolog. u. a. Ergebnissen ohne nennenswerte Anisotropie bei den Quellungsstudien eine ausgesprochene u. starke Anisotropie gefunden. Im Gegensatz zu I, wo das Quellungsvol. nur ein geringer Bruchteil ($<0,1$) des Vol. der adsorbierten Fl. ausmacht, beträgt bei II dasselbe ca. die Hälfte des adsorbierten Flüssigkeitsvolumens. Dies läßt sich auf die sehr unterschiedlichen Porenvöll. zurückführen, u. es läßt sich folgende einfache Beziehung aufstellen: Die Summe aus dem Porenvol. der trockenen Kohle u. dem Quellungsvol. des eingetauchten Stückes ist gleich dem bei Sättigung adsorbierten IV-Vol. abzüglich der gesamten Volumenkontraktion des Syst., d. h. also der Oberflächenverdichtung. Bei III spielt die Vorbehandlungstemp. oberhalb 450° eine nennenswerte Rolle für die Quellungserscheinungen. (Trans. Faraday Soc. 42B. 284—88. 1946. London SW 1, British Coal Utilisation Res. Ass.) 300.210

G. W. Scott Blair, *Survey of General and Applied Rheology*. New York: Pitman Pub. Corp. 1944. (XVI + 196 S. m. 12 Fig.) \$ 4,—.

S. G. Chaudhry, *The Donnan Membrane Equilibrium*. Santragachhi, Howrah, India: A. P. Bhattacharya. (XV + 111 S.) Rs. 7—8—0.

E. O. Kraemer, F. E. Bartell and S. S. Kistler, *Advances in Colloid Science*. Bd. I. New York: Interscience Pub. 1942. (434 S. m. 161 Abb.) \$ 3,—.

Markus Reiner, *Ten Lectures on Theoretical Rheology*. Jerusalem: Rubin Mass. New York: Nordemann Pub. Co. 1943. (163 S.) \$ 4,50.

B. Anorganische Chemie.

Herbert H. Anderson, *Chlor(iso)cyanate von Silicium einschließlich Umwandlungen bei hohen Temperaturen*. Neu dargestellt wurden $\text{SiCl}_2(\text{NCO})$ (I), $\text{SiCl}_2(\text{NCO})_2$ (II) u. $\text{SiCl}(\text{NCO})_3$ (III) 1. durch Durchleiten von SiCl_4 u. $\text{Si}(\text{NCO})_4$ durch ein rotglühendes Rohr; 2. durch Erhitzen des gleichen Gemisches im geschlossenen Rohr auf 135° während 70 Stdn. u. 3. durch allmähliche Zugabe von AgNCO zu einem Gemisch von SiCl_4 , CS_2 u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$. Daneben traten in den Destillationsprodd. noch die Ausgangsprodd. auf. Die drei Chlor(iso)cyanate stellen farblose Fl. von charakterist. Geruch dar; folgende physikal. Konstanten wurden bestimmt: I Kp. $86,8^\circ$, F. $-69 \pm 1,5^\circ$, D.²⁵ 1,445, $n = 1,4262$; II (in der gleichen Reihenfolge) 117,8°, $-80 \pm 1,5^\circ$, 1,437, 1,4380; III 152°, $-35 \pm 1,5^\circ$, 1,437, 1,4507. Für SiCl_4 sind die gleichen Daten 57,57°, -70° , 1,469, 1,4126 u. für $\text{Si}(\text{NCO})_4$ 185,6°, 26,0, 1,434 u. 1,4610. — Die gleichen Chlor(iso)cyanate bildeten sich beim Durchleiten von $\text{SiCl}_2(\text{NCO})_2$, $\text{SiCl}_3(\text{NCO})$ oder $\text{SiCl}(\text{NCO})_3$ durch ein auf 600° erhitztes Rohr; daneben bilden sich in den beiden ersten Fällen noch SiCl_4 u. $\text{Si}(\text{NCO})_4$, im letzten Fall nur $\text{Si}(\text{NCO})_4$. (J. Amer. chem. Soc. 66. 934—35. Juni 1944. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Chem. Labor.) 110.272

W. R. Foster, *Das System $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — CaSiO_3 — NaAlSiO_4* . Die Schmelzgleichgewichte in den Systemen $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — CaSiO_3 ; NaAlSiO_4 — CaSiO_3 u. $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — CaSiO_3 — NaAlSiO_4 werden untersucht als Schnitte aus dem Vierstoffsyst. CaO — Al_2O_3 — Na_2O — SiO_2 . Die abgeschreckten Proben werden mkr. nach ihren Phasen bestimmt. Aus den therm. Daten u. a. werden bin. u. tern. Zustandsdiagramme gezeichnet u. der Verlauf der Krystallisation angegeben. Die petrolog. Bedeutung des Syst. Na_2O — CaO — Al_2O_3 — SiO_2 liegt darin, daß die vier Oxyde des Syst. 90% Gewicht eines Granites, 85% eines Nephelinsyenites u. 77% eines Basalts umfassen. Die Entstehung an albitreichen Endkrystalliten, die Seltenheit von prim. Wollastonit in magmat. Gesteinen, das Auftreten von Jadeit u. Melilith werden aus den Zustandsdiagrammen verständlich. Auf die Genese der Alkaligesteine wird hingewiesen. (J. Geology 50. 152—73. Febr./März 1942.) 231.272

S. P. Raychaudhuri und N. B. Datta, *Vergleich der Eigenschaften von frisch gefällten und erhitzten Aluminiumsilicaten, Aluminiumoxyd- und Kieselsäuregelen und von Tonmineralien*. Es wurden zunächst neun verschied. Al-Silicatgele dargestellt durch Mischen von Kieselsäure- u. Al-Hydroxydsolen in den Verhältnissen SiO_2 : $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2:1$, $3:1$ u. $4:1$, u. zwar auf drei verschied. Wegen: 1. durch langsame Zugabe von Al-Hydroxydsol zu überschüssigem Kieselsäuresol; 2. durch langsame Zugabe von Kieselsäuresol zu Al-Hydroxydsol u. 3. durch tropfenweises Mischen der beiden Sole. Nach Reinigung der gefällten Gele durch Elektrodialyse wurden bestimmt die chem. Zus., die elektrosmot. Ladung, das Basenaustauschvermögen, der Feuchtigkeitsgeh. bei einer relativen Feuchtigkeit von 50% u. Pufferkurven. Die gleichen Unterss. wurden angestellt mit elektrodialysierten Al-Hydroxyd- u. Kieselsäuregelen sowie mit den Mineralien Montmorillonit, Halloysit, Kaolin, Quarz u. Bauxit. Alle Substanzen wurden hierauf in einem Dampf-

autoklaven bei 1 at 12 Stdn. erhitzt u. hierauf an diesen Prodd. nochmals die physikal.-chem. u. elektr. Eigg. bestimmt. Ergebnisse: Der Feuchtigkeitsgeh. der Gele wird durch das Erhitzen im Autoklaven beträchtlich herabgesetzt. Das Verhältnis $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ in den gefällten Gelen ist durchweg niedriger als das Ausgangsverhältnis u. ändert sich je nach der Darstellungsart. Als elektropositiv erwiesen sich die nach der 1. Meth. dargestellten frischen Gele, während die nach den beiden anderen Methoden erhaltenen Gele elektronegativ waren. Nach dem Erhitzen erwiesen sich alle Präpp. als elektronegativ; die nach der dritten Meth. erhaltenen Präpp., die frisch nur geringe Elektronegativität zeigten, erwiesen sich nach dem Erhitzen als stark elektronegativ. Die negativen Ladungen der Mineralien Montmorillonit, Halloysit, Kaolin u. Quarz erleiden durch das Erhitzen nur eine geringe Abnahme; die elektropositiven Ladungen von Al-Hydroxydgel u. Bauxit nehmen durch das Erhitzen nur wenig ab. Betreffs des Basenaustauschvermögens wurde festgestellt, daß es bei allen gefällten Gelen durch das Erhitzen zunimmt, bei den Silicatmineralien dagegen abnimmt. Der Feuchtigkeitsgeh. der frischen Gele bei einer relativen Feuchtigkeit von 50% wird durch das Erhitzen, auf die gleiche relative Feuchtigkeit bezogen, herabgesetzt. Bei den Mineralien sind die Unterschiede nur gering. Die erhaltenen Pufferkurven werden graph. wiedergegeben. Ganz allgemein ergab sich aus den Unters., daß die gefällten Al-Silicate beim Erhitzen die Eigg. der natürlich vorkommenden Al-Silicate zu erreichen versuchen. Die Bldg. der Mineralstrukturen wird durch die dritte Darstellungsmeth. begünstigt. (J. phys. Chem. 49, 21—32. Jan. 1945. Dacca Univ., Indien, Chem. Labor.) 110.302

W. Schröder, *Synthese von Chrysoberyll*. Unters. des therm. Verh. stöchiometr. Gemische von $\text{Al}(\text{OH})_3$ u. $\text{Be}(\text{OH})_2$ mit Hilfe des Emanierverf. ergab bis 1400° keine Wechselwrg. zwischen den beiden Komponenten, wenn die Al-Komponente mit Radiothor indiziert war. Wurde dagegen $\text{Be}(\text{OH})_2$ als Indicatorträger benutzt, so zeigte sich beim Erhitzen von 900° ab sowie nach dem Abschrecken auf Zimmertemp. eine deutliche Aktivitätssteigerung. Eine Mischfällung beider Hydroxyde wandelte sich bei durchlaufendem Temp. auf 1400° in reines Be-Aluminat um. (Naturwiss. 32, 217. Juli-Sept. 1944. Stuttgart, TH, Labor. für anorgan. Chem.) 110.302

J. K. Marsh, *Elemente, die die Stelle von Nr. 61 einnehmen*. Bei der Trennung von Nd u. Sm durch fraktionierte Krystallisation ihrer Salze können je nach den Umständen Ac, Th, Bi oder Y an der Stelle auftreten, wo das Element 61 in der Reihe der seltenen Erden zu erwarten wäre, wie an Hand experimenteller Erfahrungen ausgeführt wird. So liegt z. B. die Löslichkeit des mit den entsprechenden Salzen von Nd u. Sm isomorphen Bi-Mg-Nitrates in der Mitte zwischen derjenigen des Nd- u. Sm-Salzes; diese Eig. kann bei der Trennung mit Vorteil zur Verringerung der Zwischenfraktion ausgenutzt werden. Ähnliches gilt für Y-Ferrocyanid u. gewisse bas. Nld. des Yttriums. (Nature [London] 158, 134—35. 27/7. 1946. Oxford, Christ Church, Dr. Lee's Labor.) 254.315

George S. Forbes und Herbert H. Anderson, *Verteilungsreaktionen in den Halogeniden des Kohlenstoffs, Siliciums, Germaniums und Zinns*. Erhitzt man CCl_4 u. CBr_4 allein oder bei Ggw. von trockenem AlCl_3 im geschlossenen Rohr 7 Stdn. auf 170° , so tritt keine Rk. ein. Verwendet man dagegen als Katalysator angefeuchtetes AlCl_3 , so bilden sich in regelloser Verteilung CCl_4 , CCl_2Br , CCl_2Br_2 , CClBr_3 u. CBr_4 , die durch fraktionierte Dest. voneinander getrennt werden können. Die gleichen Reaktionsprodd. erhält man unter denselben Bedingungen beim Erhitzen eines Gemisches von CCl_3Br u. CCl_2Br_2 . — Erhitzt man im geschlossenen Rohr ein Gemisch von SiCl_4 u. SiBr_4 70 Stdn. ohne Katalysator oder besser, leitet man das Gemisch durch ein auf ca. 600° erhitztes Rohr, dann erhält man ein Gemisch von SiCl_3 , SiCl_3Br , SiCl_2Br_2 , SiClBr_3 u. SiBr_4 . Die gleichen Reaktionsprodd. erhält man beim Erhitzen von SiCl_3Br allein oder eines Gemisches von SiCl_3Br u. SiClBr_3 . Ein regelloses Gemisch von SiCl_4 , SiCl_3J , SiCl_2J_2 , SiClJ_3 u. SiJ_4 wurde erhalten beim Durchleiten von SiCl_3J durch ein heißes Rohr. Das SiCl_3J entstand durch Behandlung von SiCl_4 mit geschmolzenem KJ in relativ geringer Ausbeute. — Die Destillationskurven der Reaktionsprodd., die man beim Durchleiten von GeCl_4 u. GeBr_4 durch ein auf 600° erhitztes Rohr erhalten hatte, ergaben einwandfrei die Ggw. der neuen Verb. GeCl_3Br . — Der Verlauf der Destillationskurve der Reaktionsprodd., die sich bei der Erhitzung eines Gemisches von SnCl_4 u. SnBr_4 unter den gleichen Bedingungen gebildet hatten, zeigte keinerlei Unregelmäßigkeiten in der Nähe der für die gemischten Halogenide errechneten Siedepunkte. (J. Amer. chem. Soc. 66, 931—33. Juni 1944. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Chem. Labor.) 110.325

O. F. Tarr, Marc Darrin und L. G. Tubbs, *Krystallisierte basische Zinkchromate*. $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{ZnO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Zinkgelb, wurde dargestellt durch Rk. zwischen einer wss. Suspension von ZnO mit einer Lsg. von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Das anscheinend nichtkrystalline Reaktionsprod. erlitt, in W. suspendiert, teilweise Zers., wobei ein Gemisch von K_2CrO_4 u. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

in Lsg. ging. Das Gleichgewicht wurde erreicht, wenn die Konz. des gelösten Chromats u. Bichromats ca. 15 g $K_2Cr_2O_7$ pro Liter äquivalent war. Zur Reindarst. des Salzes wurde das Rohsalz in einer Lsg. suspendiert, die 22,5 g $K_2Cr_2O_7$ in 1500 ccm W. enthielt u. durch Zusatz von wenig HNO_3 in Lsg. gebracht. Diese Lsg. wurde bei 80° langsam neutralisiert mit einer Lsg., welche 5 g KOH u. 20 g K_2CrO_4 im Liter enthielt. Hierauf fielen allmählich gut ausgebildete, durchsichtige gelbe Krystalle aus; der pH -Wert der Lsg. betrug zu dieser Zeit 6,4. Neutralisiert man zu schnell, dann entstehen wesentlich kleinere Krystalle. Die Krystalle sind triklin-pinakoidal, sind stark doppelbrechend u. haben hohe Brechungsindizes in der Nähe von 2,0. Die Dichte D_{25} ist 3,47. Das Salz ist lösl. in A., wenig lösl. in W. mit teilweiser Zers., u. leicht lösl. in Säuren u. NH_4OH . Die Krystalle sind in Luft bei Zimmertemp. stabil u. verlieren oberhalb 100° langsam Wasser. — Analog wurden $Na_2O \cdot 4ZnO \cdot 4CrO_3 \cdot 3H_2O$ u. $(NH_4)_2O \cdot 4ZnO \cdot 4CrO_3 \cdot 3H_2O$ dargestellt, die in ihren Eig. denen des K-Salzes sehr ähnlich sind. Die Dichte des Na-Salzes beträgt $D_{25} = 3,24$. — Auf gleiche Weise entsprechende Salze der Erdalkalien darzustellen, gelang nicht. (J. Amer. chem. Soc. 66. 929—30. Juni 1944. Baltimore, Md., Mutual Chem. Co. of America, Res. Laborr.) 110.362

Ernst H. Riesenfeld, Lehrbuch der anorganischen Chemie. 4. Aufl. Zürich: Rascher. 1946. (706 S. m. 90 Abb. u. 117 Tab.) sfr. 47,50.

A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry. London: Oxford Univ. Press. 1946. (VIII + 500 S.) 7,50.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

F. Halla und A. Schmölzer, *Geruch von Gesteinsfunken*. Es ist bekannt, daß der Schlagfunken von Feuerstein von einem Geruch nach verbranntem Horn begleitet ist. Dieselbe Erscheinung wurde auch an einem Granit u. einem Gangquarz beobachtet. Die genannten Unters. ergeben, daß der Geruch durch die therm. Zers. oberflächlich adsorbierter Stoffe zustande kommt. (Naturwiss. 32. 217. Juli-Sept. 1944. Wien, TH, Inst. für physikal. Chem., Röntgenabt., u. Inst. für Mineralog.) 110.371

W. Kleber, *Nichtstrukturbedingte Enantiomorphie bei Krystallen*. Vf. weist nach, daß Enantiomorphie bei Krystallen nicht strukturbedingt sein kann u. dann durch sek. Prozesse (Adsorption asymm. Moll.) zu erklären ist. (Naturwiss. 32. 77—78. Febr./März 1944. Bonn, Univ., Mineralog.-petrolog. Inst.) 110.372

N. L. Bowen, *Progressive Metamorphose kieseligler Kalksteine und Dolomite*. Ausgehend von den theoret. Phasengleichgewichten im Syst. $CaO-MgO-SiO_2-CO_2$ entwickelt Vf. anschaulich u. an Hand von Diagrammen die Stufen der Metamorphose von kieseligem dolomit. Kalksteinen bei steigender Temperatur. Nach der Phasenregel treten hierbei bestimmte Mineralgesellschaften auf, andere verschwinden. Sie werden mit den in der Natur beobachteten Paragenesen verglichen, Abweichungen erfahren interessante Begründung. Die Decarbonatisierung wird in 13 Stufen vollzogen. Die Gleichgewichte sind alle monovariante Rkk., die von der Temp. u. von der Abgabe von CO_2 bzw. dem jeweiligen Gasdruck abhängen. Für jede Rk. wird eine $p-t$ -Kurve gezeichnet. Von den Paragenesen, die unterhalb einer Kurve möglich sind, aber nicht oberhalb, seien nur die petrolog. interessanten hier aufgeführt. In Stufe 3 (bei hoher t) kann bei Ggw. von Diopsid nicht Tremolit neben Quarz bestehen, es sei denn, daß das ursprüngliche Carbonat reicher an MgO war als Dolomit. In Stufe 4 verschwindet Tremolit. Hiermit endet gleichzeitig die Umwandlung durch die Regionalmetamorphose. Alle weiteren Stufen sind nur in der Kontaktmetamorphose erreichbar. In Stufe 5 wird Dolomit instabil, so daß Forsterit u. Periklas (MgO) neben Calcit erscheinen kann. In Stufe 6 erfolgt eine 2. Wollastonitbildung. Es besteht also die Tatsache, daß die Metamorphose von kieseligem dolomit. Kalksteinen bei niedriger Temp. als in Mg-freien stattfindet, so daß dort Wollastonit früher erscheint. Eine zweimalige Bldg. von Monticellit erfolgt in den Stufen 7 u. 9. In Stufe 9 verschwindet Forsterit. Die weitere Metamorphose kann nur bestimmte kalkreiche Typen verändern, so daß Spurrit, Akermanit, Larnit, Merwinit, wie die Beobachtung in der Natur lehrt, nur selten vorkommen. Die Reihenfolge der Phasen ist: 1. Tremolit, 2. Forsterit, 3. Diopsid, 4. Periklas, 5. Wollastonit, 6. Monticellit, 7. Akermanit (-Melilith), 8. Spurrit, 9. Merwinit, 10. Larnit. Sie ist zwangsläufig, so daß sie als Temperaturskala benutzt werden kann. Allerdings muß beachtet werden, daß zirkulierende Wasser leicht eine neue Phase hinzufügen oder die Temp. der Bldg. weit herabdrücken können. Es ist lediglich notwendig, daß die Lsg. CO_2 aufnimmt, um den Gasdruck u. damit das Reaktionsgleichgewicht zu verschieben. In der Natur ist die Folge in den meisten Fällen eingehalten, derart, daß die Temp. häufig hoch genug ist, um die 1. Glieder zu bilden, weniger häufig die mittleren u. selten die höheren Paragenesen. (J. Geology 48. 225—74. April/Mai 1940.) 231.378

R. E. Grim, *Der heutige Stand der Erforschung der Tonminerale*. Die Tone bestehen im wesentlichen aus feinsten kristallisierten Teilchen eines oder einiger Vertreter aus der Gruppe der sogenannten Tonminerale. Ihr Vork. in Böden, rezenten Sedimenten, alten Tonen u. Schiefertönen wird kurz dargestellt. Die Größe der Teilchen beträgt weniger als 5μ ; nach Messungen mit dem Elektronenmikroskop kann sie sich einer Elementarzelle annähern, also auf ca. 1μ sinken. Organ. Teilchen sind $0,1 \mu$ groß, Al-Hydroxyd u. Ferrihydroxyde besitzen Durchmesser bis zu 1μ . Si in Form von Quarz sinkt auf $0,1 \mu$ herab u. auf noch geringere Dimensionen in Form von Cristobalit. Nur Allophan ist nicht kristallisiert. In Ausnahmefällen sind in kleinen Mengen auch andere anorgan. Stoffe amorph. Von Bedeutung sind: 1. Die *Illitgruppe*. Die Illite enthalten weniger K u. mehr H_2O als die hellen Glimmer. Ihre allg. Formel ist $(OH)_4K_{1-1,5}(Al_4 \cdot Fe_4 \cdot Mg_4 \cdot Mg_8) \cdot Si_{8-(1-1,5)} \cdot Al_{1-1,5}O_{20}$. Ihre Kristallstruktur ähnelt dem Muskowit, aber auch dem Montmorillonit. 15% des Si^{4+} werden durch Al^{3+} ersetzt, wobei K^+ -Ionen Valenzausgleich zwischen zwei SiO_4 -Schichten bilden; Mg^{2+} u. Fe^{3+} können durch Al^{3+} substituiert werden, wobei (OH) statt O eintritt, so daß die Illite gegenüber Muskowit W. aufnehmen. 2. Die *Montmorillonitgruppe*. Formel für Montmorillonit: $(OH)_4Al_4Si_8O_{20} \cdot nH_2O$. Al ist gewöhnlich zum Teil durch Mg^{2+} , Fe^{2+} ersetzt; bei vollständigem Ersatz durch Mg entsteht Saponit, durch Fe Nontronit. Alle besitzen quellbare Gitter. Beidellit hat anderes Molekularverhältnis Si:Al, nämlich 3:1 statt 4:1, wahrscheinlich aber ist es ein Gemenge von Montmorillonit u. Limonit. Die Kristallstruktur der Montmorillonite besteht aus 1 Einheit von Hydrargillit (Gibbsit) zwischen 2 Si-Tetraederschichten. Die Blätter werden lose von $n \cdot H_2O$ zusammengehalten. Ohne W. gleicht das Gitter dem Pyrophyllit mit $9,6 \text{ \AA}$ (statt $9,2 \text{ \AA}$), mit W. beträgt der Abstand $21,4$ — 30 \AA , Ersatz von Si durch Al ist nach neuen Unters. unwahrscheinlich. Die Quellung hängt ab von dem austauschbaren Kation. Ca-Montmorillonite quellen stärker als NH_4 -Montmorillonite. Bei höheren Dampfdrücken quellen Na-Montmorillonite am besten. Li^+ u. Na^+ begünstigen die Quellung mehr als Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , H^+ , Fe^{3+} , u. K^+ red. sie. Neuerdings haben EDELMANN u. FAVAJEE eine abgeänderte Struktur vorgeschlagen, daß die Si-Tetraederschicht die Form von Cristobalit annimmt, so daß die Gesamtformel $(OH)_{12}Al_4Si_8O_{16} \cdot nH_2O$ entsteht. Dadurch wird bes. der Unterschied gegenüber Pyrophyllit u. a. erklärt. Die Quellung erfolgt nicht kontinuierlich, sondern in Schichten von $9,6 \text{ \AA}$, $12,4 \text{ \AA}$, $15,4 \text{ \AA}$, $18,4 \text{ \AA}$ u. $21,4 \text{ \AA}$ bzw. $2H_2O$, $8H_2O$, $14H_2O$, $20H_2O$ u. $26H_2O$, was durch Einlagerung von Wasserschichten in verschied. Teilen des Gitters erklärt wird. — 3. Die *Kaolinitgruppe*. Kaolinit hat die Zus. $(OH)_4Al_2Si_4O_{10}$. Hierher gehören die selteneren Dickit, Nakrit u. Anauxit. Eine Substitution scheint im Gitter nicht möglich. Eine Quellung des Gitters erfolgt nicht, da an den Grenzen der Blätter sich O- u. OH-Schichten anziehen. Im Anauxit sind wahrscheinlich Leerstellen von Al^{3+} -Positionen. Weniger bedeutend in Tonen sind Halloysit, Attapulgit, Allophane, deren Gitter gleichfalls erläutert werden. Bes. die Illite enthalten Chloritglimmer, die nur wenig untersucht sind. — Tone vermögen ihre Kationen gegen andere Kationen auszutauschen, die in wss. Lsg. angeboten werden. Al^{3+} u. Fe^{3+} scheinen den Basenaustausch herabzusetzen. Für Kaolinit u. Illit erhöht sich die Austauschfähigkeit, je feiner die Teilchen sind, nicht aber bei Montmorillonit. 80% der Austauschpositionen des Montmorillonits liegen auf der Basisfläche, 20% an den Ecken. Das Austauschvermögen kann nicht allein durch Substitution im Gitter erklärt werden, aus denen freie Valenzen resultieren. In dem von EDELMANN u. FAVAJEE vorgeschlagenen Gitter bieten die OH-Ionen auf der Basisfläche ersetzbaren H. Die Austauschfähigkeit kann auch nicht auf dem Grad der Hydratation der Kationen beruhen. Bes. nach SCHACHTSCHABELS Unters. bestehen Beziehungen zwischen Ionenradius der Kationen u. Konfiguration des Gitters der verschiedenartigen Tonminerale. Vf. hat gezeigt, daß die Tonminerale beim Schütteln in W. in kleinere Einheiten zerfallen, die zu Suspensionen unter $0,1 \mu$ führen, was die Korngrößenbest. vieler Tone illusor. macht. Die Plastizität der Tone hängt ab von der Dicke, Dichtigkeit u. Orientierung der Wassermoll., die die einzelnen Plättchen der Tonminerale umhüllen; an ihnen verschieben sie sich. Die Wassermoll. bilden hexagonale Netze, die von den freien Valenzen an der Oberfläche der Gitter gehalten werden. Die Netze haben gerade die Dimensionen der Silicatblätter der Tonminerale. An den Ecken ist die Bindung des H_2O fester als an den Flächen. Die Aufnahme von H_2O ins Gitter erfolgt an (OH)-Schichten, am stärksten bei Montmorillonit, sie fehlt bei Kaolin. Man nahm an, daß das H_2O in den Hüllen die adsorbierten Kationen hydratisierte. Es wurde aber gezeigt, daß Na^+ , das als hochhydratisiert galt, wahrscheinlich überhaupt nicht hydratisiert ist. Vielmehr wirken die Kationen als Brücken, die die Lagen der Tonminerale zusammenhalten, wie K^+ in Muskowit; je größer ihr Radius, desto weniger bleibt Platz für W. (Micellenbildg.? Der Referent). Die stärkere Quellung der Na-Montmorillonite gegenüber Ca-Montmorilloniten beruht dann nicht auf Hydratation, durch die Keile zwischen die Blätter getrieben werden, sondern auf dem

Fehlen einer starken Brücke wegen des einwertigen Charakters u. dem kleinen Radius, so daß das Wasser Lücken in den Si-Lagen füllt. Ca²⁺ halten infolge ihrer Divalenz die Lagen mehr zusammen, so daß eine dicke Wasserschicht sich nicht zwischen sie einlagern kann. (J. Geology 50. 225—75. April/Mai 1942.) 231.380

St. B. Hendricks, Die Gitterstruktur der Tonminerale und andere Eigenschaften der Tone. Die Tonminerale besitzen Schichtgitter aus 1. ungeladenen Schichten mit Hydroxylionen an beiden Oberflächen; 2. Hydroxylionen auf einer Oberfläche u. O-Ionen auf der anderen: *Kaolinit*, *Serpentinit*, *Cronstedtit*; 3. O-Ionen auf beiden Oberflächen: *Pyrophyllit*, *Talk*, 4. geäderte Schichten mit O-Ionen auf beiden Oberflächen: *Illit*, *Bravaisit*, *Phlopdolit*, *Glaukonit*, *Seladonit* u. die *Montmorillonit-Nontronit-Gruppe*; 5. 2 Typen von Schichten; eine mit Hydroxyl-Ionen auf beiden Oberflächen u. auf der anderen O-Ionen auf beiden Oberflächen. Der Aufbau der Schichten wird für die Gruppen in Tabellen dargestellt, wobei *Oktophyllite* u. *Heptophyllite* nach WINCHELL getrennt werden. *Oktophyllite* haben 3 Ionen in oktaedr. Koordination (z. B. *Biotit*), *Heptaphyllite* nur 2 Ionen (z. B. *Muskowit*), was eine verschied. Ladung der Schichten bewirkt u. Einfl. auf den Austausch von „Basen“ hat („innere“ u. „äußere“ Kompensation). *Montmorillonit* hat kein Al in tetraedr. Koordination, sondern nur in oktaedr. u. wird durch (Al_{1,67}Mg_{0,33})-

Si₄O₁₀(OH)₂ am besten gekennzeichnet. Der Pfeil gibt an, daß das externe austauschbare Ion im wesentlichen ein Ergebnis der unvollständigen Ladung in den Positionen mit ktaoedr. Koordination ist. *Beidellit* hat austauschbares Al in tetraedr. Koordination gemäß (Al_{2,17})(Al_{0,83}Si_{3,17})O₁₀(OH)₂ u. kann als ein Endglied der Al-Mg-Montmorillonit-

Gruppe (*Heptaphyllite*) angesehen werden. Ihr Basenaustausch beruht auf einer Substitution von Al durch Si in tetraedr. Koordination. Zur *Montmorillonitgruppe* gehören auch *Oktophyllite*, z. B. *Saponit*, ihr Basenaustausch erfolgt gemäß Mg₃[6](Al_{0,33}Si_{3,62})[4]

O₁₀(OH)₂ in tetraedr. Koordination. (J. Geology 50, 276—90. April/Mai 1942.) 231.380

Robert L. Parker, Mineralienkunde, ein Leitfaden für den Sammler. Zürich: Büchergilde Gutenberg. 1945. (263 S. m. 109 Fig.)

P. Terpstra, Krystallogometrie. Groningen-Batavia: J. B. Wolters Uitgevers-Maatschappij. 1946. (372 S. m. 253 Fig.) fl. 29,40.

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

George B. Kistiakowsky und A. Gordon Nickle, Äthlen-Äthan- und Propylen-Propan-Gleichgewichte. (Fehlerberichtigung in J. chem. Physics 10. [1942.] 146 ist berücksichtigt.) Zusammenfassender Bericht. Vff. haben die therm. Gleichgewichtskonstanten der Rkk. C₂H₆ (I) ⇌ C₂H₄ + H₂ (II) u. C₃H₈ (III) ⇌ C₃H₆ + H₂ (IV) unter Verwendung eines gealterten Cr₂O₃-Katalysators bestimmt. Das Gleichgewicht wurde von beiden Seiten aus eingestellt. Ergebnisse: Rk. I ⇌ II, bei 450° u. anfänglicher Überschuß (a. Ü.) von I: K_p = (5,12 ± 0,09) · 10⁻⁴ at; a. Ü. von II: K_p = (5,21 ± 0,04) · 10⁻⁴. Durchschnitt: 5,16 · 10⁻⁴; bei 380° u. a. Ü. von I: K_p = (3,94 ± 0,04) · 10⁻⁵; a. Ü. von II: K_p = (4,15 ± 0,13) · 10⁻⁵; Durchschnitt 4,04 · 10⁻⁵. Rk. III ⇌ IV bei 375° u. a. Ü. von III: K_p = (5,25 ± 0,08) · 10⁻⁴; a. Ü. von IV: K_p = (5,26 ± 0,01) · 10⁻⁴; Durchschnitt 5,25 · 10⁻⁴; bei 310° u. a. Ü. von III: K_p = 3,69 · 10⁻⁵; a. Ü. von IV: K_p = 3,67 · 10⁻⁵; Durchschnitt 3,68 · 10⁻⁵. — Unter Anwendung der VAN'T HOFF'schen Reaktionsisochore auf vorst. Werte wurde die Wärmetönungen beider Rkk. zu 34,0 · 10³ cal/Mol bei 415° u. zu 30,8 · 10³ cal/Mol bei 343° berechnet, was in guter Übereinstimmung mit den von Vff. früher gefundenen Werten steht. — Vff. berechneten außerdem statist. unter Verwendung vorst. Reaktionswärmen u. der in der Literatur angegebenen Molekularkonstanten die Gleichgewichtskonstanten für das Syst. I—II: K_p = 5,19 · 10⁻⁴ (bei 450°), bei einer Potentialschwelle der inneren Rotation von 2750 cal/Mol. Für das Syst. III—IV wurde K_p ebenso berechnet. Als Schwingungsfrequenzen des Propans wurden die von WU u. BARKER (C. 1942. I. 3186) angegeben verwendet, mit der Ausnahme, daß für die 4 unbestimmten Frequenzen 2965, 1465, 1150 u. 1100 gesetzt wurde. Mit 3300 cal bei III u. 2100 cal beim Propylen als Potentialschwellen der inneren Rotation beträgt K_p = 5,6 · 10⁻⁴ (bei 375°). Die gute Übereinstimmung der berechneten u. der gefundenen Werte bei der Rk. von III ist ein Beweis für die Richtigkeit des Wertes von 2100 cal für die Potentialschwelle beim Propylen, statt 800 cal, wie PITZER u. GWINN

(C. 1942. I. 1866) sie annehmen. (J. chem. Physics 10. 78—79. Jan. 1942. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) 207.400

John W. Strong und Robert N. Pease, *Gleichgewicht in der Gasreaktion* $\text{CHBr}_3 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{CBr}_4 + \text{HBr}$ in der Gasphase bei ca. 1 at; das Gleichgewicht wurde nur von links her eingestellt. Bei Veränderung der Erhitzungsdauer von 0,5 auf 4 Stdn. ist die Rk. nahezu vollständig. Eine Erhöhung des Verhältnisses $\text{Br}_2:\text{CHBr}_3$ bis auf 5:1 verhindert die Bldg. niederer Bromide. Für die Gleichgewichtskonstante $[\text{CBr}_4][\text{HBr}]/[\text{CHBr}_3][\text{Br}_2]$ wurde gefunden bei 218° C 0,30—0,32 u. bei 283° C 0,26—0,30. Zum Vgl. wurde die Gleichgewichtskonstante bei 227° C statist. berechnet. Die Funktion $(E_0^0 - F^0)/T$ liefert bei 500° K für CHBr_3 den Wert 73,56, für CBr_4 78,43, für Br_2 55,01 u. für HBr 44,14 (STEVENSON u. BEACH; GORDON u. BARNES). Daraus ergibt sich $(\Delta E_0^0 - \Delta F^0)/T = -6,00$. Nach BICHOWSKY u. ROSSINI ist $\Delta E_{291} = -2650$ cal (bei 18°). Es steigt bei 0° K auf -3000 cal an. Damit u. für $K_{500} = 1$ wurde $\Delta F_{500} = 0$ erhalten, was ziemlich genau mit dem experimentell gefundenen Wert übereinstimmt. Noch besser würde allerdings ein Wert für ΔE_0^0 zutreffen, der näher bei -1800 cal liegt. (J. chem. Physics 10. 79—80. Jan. 1942. Princeton, N. J., Univ.) 207.400

Julius D. Heldman, *Ein azeotropes Gemisch im System n-Butan-Methylbromid*. Ein im Syst. Butan-Methylbromid aufgefundenen azeotropes Gemisch sd. bei $-4,4^{\circ}$ u. enthält $58,1 \pm 0,5$ Mol-% Butan. (J. Amer. chem. Soc. 66. 661. April 1944. Berkeley, Calif., Univ. of California.) 101.400

H. S. van Klooster und Winston A. Douglas, *Das System Essigsäure-Triäthylamin*. Untersucht wurde das azeotrope Syst. Essigsäure-Triäthylamin. GARDNER (Ber. dtsh. chem. Ges. 23. [1891.] 1587) hatte bei der Unters. dieses Syst. dem azeotropen Gemisch die Formel $4\text{CH}_3 \cdot \text{COOH} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ zuerkannt, jedoch gleichzeitig bemerkt, daß im Dampfzustand die „Verb.“ vollständig in Säure u. Amin dissoziiert sei. Der Kp. der Verb. war mit 162° angegeben worden. In Vorvers. war festgestellt worden, daß das Syst. nicht in allen Verhältnissen miteinander mischbar ist. Es wurden daher zuerst die Mischbarkeitsgrenzen bei Zimmertemp. (20°) festgelegt; gefunden wurden 46 u. 4% Essigsäure. Für das Syst. wurde als maximaler Kp. 163° beobachtet, u. zwar bei einem Geh. von 69 Gewichts-% Essigsäure. Ein nichtvariantes Gleichgewicht existiert bei 92,6°, wobei die koexistierenden Phasen 40, 13 u. 1% Essigsäure enthalten. Die maximale krit. Lösungstemp. liegt bei 25% Säure u. 130°. Obwohl die Zus. des Azeotropen (69% Säure) nahe der von GARDNER (vgl. l. c.) angenommenen Verb. liegt, konnte ein direkter Beweis für das Auftreten der Verb. nicht gefunden werden. Es deutet jedoch eine beträchtliche Wärmeentw. u. eine leichte Kontraktion beim Hinzufügen des Triäthylamins zu der Essigsäure auf irgendeine Art von chem. Rk. hin. Die Ggw. von sowohl Dimeren als auch Monomeren im Säuredampf führt zu der Vermutung des Auftretens von Dimeren im fl. Zustand; es ist möglich, daß Triäthylamin, indem es als Lösungsm. wirkt, dazu hinneigt, die Dimeren zu brechen, wobei die entstehenden Monomeren nur wenig lösl. in dem Amin sind. Bei höherer Konz. der Säure sind mehr Dimere zugegen, welche einen Teil des Amins lösen, wodurch ein Zweischichtensyst. entsteht. (J. phys. Chem. 49. 67—70. März 1945. Troy, N. Y., Rensselaer Polytechnic Inst., Dep. of Chem.) 110.400

William R. McMillan und Hugh J. McDonald, *Dampfdruck des ternären Systems Essigsäure-Benzol-Tetrachlorkohlenstoff*. Gemessen wurden die Siedepunkte des Syst. Essigsäure-Bzl.-Tetrachlorkohlenstoff bei drei verschied. Drucken, u. zwar an 51 Proben, welche den ganzen Konzentrationsbereich des Syst. bedeckten. Durch graph. Extrapolation wurden die Siedepunkte des Syst. bei 1 at Druck sowie die Dampfdrucke bei 60° erhalten. Die genauen Versuchsdaten sind tabellar. zusammengestellt. (J. phys. Chem. 49. 10—20. Jan. 1945. Chicago, Ill., Inst. of Technol., Dep. of Chem.) 110.400

Robert A. Alberty und E. Roger Washburn, *Das ternäre System Isobutylalkohol-Benzol-Wasser bei 25°*. Untersucht wurde das Syst. Isobutylalkohol-Bzl.-W. bei 25°, u. zwar wurden die Zus. der beiden entstehenden Phasen aus den gemessenen Brechungsindices hergeleitet. Es wurden die folgenden Löslichkeiten bestimmt: der mit W. gesätt. Isobutylalkohol enthielt 82,99 Gew.-% Alkohol, das mit dem Alkohol gesätt. W. 91,99 Gew.-% W., das mit W. gesätt. Bzl. 99,93 Gew.-% Bzl. u. das mit Bzl. gesätt. W. 99,85 Gew.-% Wasser. (J. phys. Chem. 49. 4—8. Jan. 1945. Lincoln, Nebr., Univ., Avery Labor. of Chem.) 110.400

Raymond M. Fuoss, *Das System Wasser-n-Butanol-Toluol bei 30°*. Die Gleichgewichtszus. des Zweiphasensyst. Wasser-n-Butanol-Toluol werden bei 30° untersucht, u. zwar wird schwach HCl-haltiges W. zu der Mischung der beiden anderen Komponenten zugesetzt u. die Leitfähigkeit bestimmt, die zuerst zunimmt u. bei Überschreitung der Lös-

lichkeit für W. wieder abnimmt. Angegeben werden die Zuss. der beiden Phasen sowie deren DD. u. Brechungsindices. (J. Amer. chem. Soc. 65. 78—81. Jan. 1943, Schenectady, N. Y., General Electric Co., Res. Labor.) 205.400

Harold C. Beachell und H. Austin Taylor, *Der thermische Zerfall von n-Butylamin*. Es werden Verss. im strömenden Syst. bei Temp. zwischen 650 u. 950° u. Verweilzeiten von ca. $\frac{1}{10}$ Sek. beschrieben. Ziemlich unabhängig von der Temp. werden ca. 18 Vol.-% CH₄, 35—40% C₂H₄ u. 13% NH₃ erhalten, daneben H₂ mit der Temp. von 19 auf 28% steigend, C₂H₂ umgekehrt von 17 auf 1% abnehmend u. bei den höheren Temp. in geringer Menge C₃H₂ u. C₃H₆. N₂ ist abwesend. Der Zerfall erfolgt analog dem der niedrigeren aliph. Amine. Hinweise auf einen direkten Molekülzerfall in die stabilen Endprodd. C₂H₄ u. NH₃ liegen nicht vor. Vielmehr scheinen zunächst ein C₄H₉NH-Radikal u. ein H-Atom zu entstehen, mit den sich anschließenden Folgerkk. $H + C_4H_9NH_2 \rightarrow C_4H_9NH + H_2$ u. $2 C_4H_9NH \rightarrow C_4H_8 = N - C_4H_9 + NH_3$. Entsprechend diesen Reaktionsgleichungen wird etwa die Hälfte des N nicht als NH₃, sondern in Form einer bei ca. 160° sd. N-Verb. mit ca. 30% N (wahrscheinlich das Imin CH₃-N=CH₂) wiedergefunden. Möglicherweise entsteht daneben etwas Dibutylamin. — Stat. Verss. von einstündiger Dauer bei 510—530° u. Ausgangsdrucken von 5—20 mm werden zum Vgl. mit Messungen der zeitlichen Druckänderung bei anderen aliph. Aminen durchgeführt. Nach der 1. Ordnung berechnete Geschwindigkeitskonstanten zeigen mit fortschreitender Rk. einerseits u. mit abnehmendem Anfangsdruck andererseits ein gewisses Absinken ähnlich wie bei anderen Aminen als Bestätigung der in der Analyse der Reaktionsprodd. sich äußernden Komplexität der Reaktion. Aus den Anfangsgeschwindigkeiten ergibt sich eine scheinbare Aktivierungsenergie von 89 kcal, die somit höher liegt als bei anderen Aminen (40—60 kcal). Die Zus. der Reaktionsprodd. ist bei den stat. Verss. ähnlich wie bei den dynam. (22% H₂, 20 CH₄, 30 C₂H₄, 15 C₂H₆ u. 12 NH₃). (J. chem. Physics 10. 106—10. Febr. 1942. New York, N. Y., New York Univ.) 254.400

J. J. Howland jr. und W. Albert Noyes jr., *Photochemische Untersuchungen*. 37. Mitt. *Einige Untersuchungen des Mechanismus der photochemischen Zersetzung von Aceton*. (36. vgl. WILSON u. NOYES, C. 1945. I. 761.) Bei ihren früheren Unterss. über die photochem. Zers. von Aceton hatten HERB u. NOYES (C. 1941. II. 156) betreffend des Reaktionsmechanismus eine prim. Dissoziation bei allen Wellenlängen angenommen, während SPENCE u. WILD (C. 1942. II. 2126) prim. Dissoziation nur in dem Kontinuum unterhalb 2900 Å annahmen. Bei kurzen Wellenlängen u. hohen Intensitäten verlangt der Mechanismus von SPENCE u. WILD eine Zunahme der Diacetylausbeute u. ein Sinken der CO-Ausbeute. Für lange Wellenlängen wird eine Abnahme von Diacetyl mit Verkleinerung der Reaktionszelle bei konstanter Temp. vorausgesagt. In einer kleineren Reaktionszelle sollte die Menge zers. Acetons ansteigen. Der Mechanismus von HERB u. NOYES führt zu einer entgegengesetzten Schlussfolgerung für die beiden ersten Punkte u. zu einer Zunahme der Acetonausbeute für eine kleinere Reaktionszelle bei allen Wellenlängen. Gefunden wurde, daß die Quantenausbeute der Acetonzers. abnimmt mit steigender Intensität bei 3130 Å ebenso wie bei 2500 Å. Es sind keine Anzeichen dafür vorhanden, daß die Zers. durch Licht von 3130 Å etwas anderes ist als die Rk. freier Radikale ebenso wie für kürzere Wellenlängen. Unter Konstanthaltung aller Bedingungen verursacht eine Verkleinerung des Reaktionsraumes ein Ansteigen des Verhältnisses C₂H₂/CO ohne Rücksicht auf Intensität, Druck u. Wellenlänge. Die berichtete Zunahme des Verhältnisses C₂H₆/CO mit steigendem Druck bei hoher Intensität konnte nicht bestätigt werden. Ganz allg. konnte der von EERB u. NOYES vorgeschlagene Mechanismus bestätigt werden. (J. Amer. chem. Soc. 66. 974—77. Juni 1944. Rochester, N. Y., Univ., Dep. of Chem.) 110.400

Otto Beeck, *Katalyse — eine Aufgabe für den Physiker (diskutiert am Beispiel der Hydrierung von Äthylen am Metallkatalysatoren)*. Die Rolle physikal. Methoden bei der Aufklärung des Reaktionsmechanismus bei der heterogenen Katalyse wird an dem vom Vf. ausführlich untersuchten Beispiel der Äthylenhydrierung aufgezeigt. Die eingehendere Darst. der Ergebnisse in Buchform wird angekündigt. Reine Metallkatalysatoren werden durch Verdampfen eines reinen u. sorgfältig entgasteten Metalldrahtes im Vakuum oder in einer Inertgasatmosphäre hergestellt. (Vgl. auch C. 1940. II. 596) Die so erhaltenen Metallfilme sind sehr porös. Im Vakuum wird z. B. ein Ni-Film erhalten, der je qcm äußerer Oberfläche ein Gewicht von 1,6 mg u. eine innere Oberfläche von 160 qcm aufweist, während bei Anwesenheit von 1 mm Argon eine etwa doppelt so große innere Oberfläche gebildet wird. Die Aktivitäten dieser Katalysatoren sind sehr hoch u. gut reproduzierbar, wie an Hand der H₂-Adsorption bei Raumtemp. bzw. der CO-Adsorption bei —183° gezeigt wird. Die C₂H₄-Hydrierung an diesen Filmen ist exakt von 1. Ordnung in bezug auf H₂; dabei haben die in Ggw. von Inertgas hergestellten Filme etwa die 10fache Aktivität (10mal höhere Umsatzgeschwindigkeit) bezogen auf

Filmgewicht. Elektronenbeugungsaufnahmen zeigen, daß diese Filme völlig orientiert sind, mit den (110)-Ebenen des Ni-Gitters parallel zur Glasunterlage, während die im Vakuum hergestellten Filme aus rein zufällig orientierten Krystallaggregaten bestehen; ein geringer Orientierungsrest in letzterem Falle kann durch Kühlung der Glasunterlage während des Aufdampfens mit fl. Luft unterbunden werden. Verss. zur Aufklärung des Orientierungsmechanismus sind geplant. Bemerkenswert scheint, daß die (110)-Ebenen im Ni die Ebenen der geringsten Atomdichte bzw. der höchsten Oberflächenenergie sind u. daß bei ähnlich hergestellten Fe-Filmen die (111)-Ebenen, für die das Gleiche gilt, sich parallel zur Unterlage orientieren. Der Aktivitätsunterschied zwischen orientierten u. nichtorientierten Filmen zeigt die Bedeutung der Krystallparameter für die Hydrierungsrk. u. wohl auch für die Katalyse im allgemeinen. Die Aktivitäten einer Reihe nach der obigen Meth. hergestellter Hydrierungskatalysatoren (Cr, Fe, Co, Ni, Rh, Pa, Pt, Ta u. W) werden gemessen u. gegen den Krystallparameter aufgetragen. Es ergibt sich eine Glockenkurve mit einem recht scharfen Maximum bei ca. 3,75 Å (Rh), welcher Wert annähernd dem Abstand zwischen H-Atomen zweier verschied. Methylgruppen im Äthan entspricht. Die Metalle sind alle insofern vergleichbar, als sie die Voraussetzung der Chemisorption von H₂ erfüllen. Diese verläuft an orientierten u. nichtorientierten Ni-Filmen auch bei -183° prakt. momentan. Die Adsorptionswärmen von H₂ u. C₂H₄ werden in Abhängigkeit von der Belegungsichte gemessen. Für H₂ ergibt sich unabhängig von Temp. u. Orientierungsgrad ein Wert von 30 kcal/Mol an der noch völlig unbesetzten Oberfläche u. von 18 kcal bei völliger Besetzung der 1. Adsorptionsschicht, die bei 10⁻⁴ mm H₂-Druck erreicht wird. Die entsprechenden Werte an W sind 45 u. 18 kcal. Die Frage der Beweglichkeit des H an der Oberfläche wird gestreift. Die Adsorption des C₂H₄ an Ni wird durch das Phänomen der Selbsthydrierung des C₂H₄ an der Oberfläche kompliziert: Ein Teil des C₂H₄ dissoziiert in 2 adsorbierte H-Atome u. einen Komplex von Acetylencharakter, der die Oberfläche für die Hydrierung vergiftet; dies erklärt den bekannten hemmenden Einfl. eines C₂H₄-Überschusses auf die C₂H₄-Hydrierung. Die Adsorptionswärme des C₂H₄ beträgt ca. 60 kcal für schwach besetzte Oberflächen. Da die gesamte Wärmetönung der Hydrierungsrk. 32,5 kcal ist, die Desorptionswärme des Äthans (das prakt. nicht adsorbiert wird) gleich Null gesetzt werden kann u. die Adsorptionswärme des H₂ bei geringer Oberflächenbelegung bereits 30 kcal beträgt, bleiben nur ca. 2,5 kcal für die an der Oberfläche stattfindende Umlagerung übrig. Es ist daraus zu schließen, daß entgegen der Annahme, daß bei bimol. Oberflächenrk. beide Partner an der Oberfläche nebeneinander adsorbiert werden müssen, das C₂H₄ nicht adsorbiert zu werden braucht, sondern direkt 2 H-Atome von benachbarten Lagen der Oberfläche aufnehmen kann, woraus die Bedeutung der Übereinstimmung des Krystallparameters mit dem H-Abstand im C₂H₆ verständlich wird. Aus Verss. bei niedrigen Drucken geht hervor, daß die Rk. zwischen C₂H₄ u. H₂ ebenso wie die Adsorption extrem schnell ist. Die Geschwindigkeit muß daher durch den Bruchteil der Oberfläche bestimmt werden, der nicht durch den Acetylenkomplex besetzt ist. Eine einfache Überlegung zeigt, daß dieser Anteil proportional dem H₂-Druck u. umgekehrt proportional dem C₂H₄-Druck sein muß, damit die beobachtete Proportionalität der Geschwindigkeit mit dem H₂-Druck u. Unabhängigkeit vom C₂H₄-Druck zustande kommt. Das bedeutet aber, daß die vergiftenden Acetylenkomplexe durch Hydrierung entfernt werden u. daß die Geschwindigkeit dieser Entfernung die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Die sehr schnelle Hydrierungsrk., die zum Reaktionsprod. führt, wird somit durch einen 2. Hydrierungsprozeß mit relativ geringer Geschwindigkeit begrenzt. Die Krystallparameter, die in beide Rkk. eingehen, können dabei nur in der langsamen Rk. beobachtbar u. zu einem der geschwindigkeitsbestimmenden Faktoren werden. Für die scheinbare Aktivierungsenergie der gesamten Rk. ergibt sich aus Messungen zwischen -80 u. +150° für orientierte u. nichtorientierte Ni-Katalysatoren 10,7 kcal. Der Geschwindigkeitsunterschied an beiden Katalysatoren ist somit einem Unterschied des Frequenzfaktors der ARRHENIUSschen Gleichung zuzuschreiben, u. dies sollte auch für die übrigen erwähnten Hydrierungskatalysatoren gelten. Zum Unterschied von der Vorstellung bes. akt. Zentren an der Katalysatoroberfläche, die für die Umsetzung verantwortlich sind, ist im vorliegenden Fall die Oberfläche als gleichförmig anzusehen, wobei die hohe Aktivität eine Funktion des n. Gitterabstandes ist. (Rev. mod. Physics 17. 61—71. Jan. 1945. Emeryville, Calif., Shell Development Co.) 254.400

Richard E. Hcnig und C. W. Sheppard, *Experimenteller Vergleich der chemischen Wirkungen von Deutonen und von α -Teilchen auf Methan und n-Butan*. Die chem. Wrkgg. von Deutonen u. α -Teilchen auf Methan u. n-Butan wurden in umfangreichen experimentellen Unterss. miteinander verglichen. Die hauptsächlichlichen gasförmigen Prodd. beider Beschießungsarten waren Paraffine u. Wasserstoff. Bei dem komplizierten fl. Butanprod. wurden nur diejenigen Eigg. verglichen, welche an kleinen Mengen bestimmt werden konnten. Die größeren bei den Deutonenbestrahlungen erhaltenen Flüssigkeits-

mengen wurden dest. u. die entstandenen Fraktionen untersucht. Es ergab sich ein weiter Bereich von Mol.-Gewichten. Die Anwesenheit von Olefinen u. Ringstrukturen wurde nachgewiesen. Die im Mittel für die Zerlegung eines Mol. aufgewendete Energie, als Dissoziationsaufwand bezeichnet, wurde in allen Fällen berechnet. Durch den Gebrauch dieser Größe werden Schwierigkeiten bei Ionisationsberechnungen beseitigt. Wenn es auch offensichtlich unmöglich ist, den Beweis für die völlige Identität der chem. Effekte von Deutonen u. α -Teilchen zu erbringen, so zeigt doch der vorliegende experimentelle Vgl., daß diese Effekte sehr ähnlich sind. So scheint es, daß der Deutonenstrahl eine sehr wertvolle Zugabe zu den natürlichen radioakt. Quellen ist, bes. da, wo große Mengen von Umwandlungsprod. benötigt werden. (J. physic. Chem. 50. 119—43. März 1946. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Dep. of Physics.) 283.400

C. W. Sheppard und Richard E. Honig, *Theoretische Analyse der relativen chemischen Wirkungen von α -Teilchen und Deutonen.* (Vgl. vorst. Ref.) Die chem. Wrkkg. von α -Teilchen u. Deutonen werden vom theoret. Standpunkt aus verglichen. Überblick über den Stand der Kenntnisse von der Energieverteilung der einfallenden Teilchen im Reaktionssystem. Es wird der Nachw. geführt, daß die Energieabsorption überwiegend ein elektron. Prozeß ist u. daß die Energie auf die verschied. Anregungs- u. Ionisationszustände des reagierenden Syst. in einer Weise verteilt wird, welche unabhängig von Ladung u. M. des bombardierenden Teilchens u. nur schwach abhängig von seiner Geschwindigkeit ist. Schließlich wird eine Erklärung für die häufig beobachtete Tatsache gegeben, daß chem. Rkk. entsprechend der im Syst. hervorgerufenen Ionisation ablaufen. (J. physic. Chem. 50. 144—152. März 1946. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Dep. of Physics.) 283.400

Ralph G. Owens und E. F. Barker, *Die niederfrequente Grundschwingung des Äthans bei 12 μ .* Das Spektr. mit Frequenztabelle der 12- μ -Bande bei sehr hoher Auflösung wird nach neuen Messungen wiedergegeben. Mit Hilfe des Spineffektes wird für das Bandenzentrum der Wert 820,82 cm^{-1} festgelegt. Außer der Folge starker Rotationslinien wird eine Folge schwacher Linien beobachtet, die möglicherweise einem 1 \rightarrow 2-Übergang bei derselben Schwingungsquantenzahl angehört. (J. chem. Physics 10. 146. Febr. 1942. Ann Arbor, Mich., Univ., H. M. Randall Labor. of Physics.) 345.400

W. H. Avery und C. F. Ellis, *Ultrarotspektren von Kohlenwasserstoffen. I. Mitt. Einige Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit von Absorptionsbanden.* Vff. untersuchen das Ultrarot-spektr. von Äthan (I) u. 2,2-Dimethylbutan (II) zwischen 2 u. 14 μ u. das von Propylen (III) von 6—11 μ bei 20° u. —170° u. —195°. Die Temperaturabnahme bewirkt eine wesentliche Verringerung der Halbwertsbreite. Die Frequenzlage der Banden ist prakt. temperaturunabhängig. Die Intensitäten der Bandenspitzen sind bei I u. II konstant, bei III haben einige Banden zwischen 900 u. 1050 cm^{-1} geringere Intensität bei tiefen Temperaturen. Bei III werden dadurch bei —195° drei bisher nicht beobachtete Banden bei 936, 963 u. 1043 cm^{-1} gefunden, die bei Raumtemp. von anderen Banden überlagert waren. Der Wert derartiger Tieftemperaturmessungen für analyt. u. Strukturunters. wird diskutiert. (J. chem. Physics 10. 10—18. Jan. 1942. Houston, Tex., Shell Oil Co., Inc., Houston Refinery Res. Labor.) 345.400

W. S. Gallaway und E. F. Barker, *Die ultraroten Absorptionsspektren von Äthylen und Tetradeuteroäthylen unter hoher Auflösung.* Vff. lösen die Feinstruktur zahlreicher Ultrarot-Banden von C₂H₄ u. C₂D₄ im Bereich von 2—14 μ mit einem Gitterspektrographen auf. Sie bestimmen die Rotationskonstanten u. erhalten daraus für den C—C-Abstand 1,353 Å u. für C—H 1,071 Å, für den H—C—H-Winkel 119° 55'. Die beobachteten Banden können den Normalschwingungen befriedigend zugeordnet werden. Ausführliche Frequenztabelle u. Abb. der Spektren. (J. chem. Physics 10. 88—97. Febr. 1942. Ann Arbor, Mich., Univ., H. M. Randall Labor. of Physics.) 345.400

K. P. Yates und V. Miller, *Das Infrarotspektrum von Methylfluorid bei 9,5 μ .* Eine neue Unters. der schon früher (1928) von BENNETT u. MYER untersuchten infraroten Bande von CH₃F bei 9,5 μ mit größerer Dispersion ergab, daß die meisten Rotationslinien der P- u. R-Zweige unter Bldg. einer Komponentenstruktur aufgespalten sind. Der Effekt scheint zusammenzuhängen mit der Konvergenz der Linien in der Bande u. ist wahrscheinlich zuzuschreiben einer CORIOLIS-Einw. zwischen dem parallelen Schwingungstyp bei 1048 cm^{-1} u. dem senkrechten Schwingungstyp bei 1200 cm^{-1} . (Physic. Rev. [2] 63. 461. 1/15. 6. 1943. Ohio State Univ.) 110.400

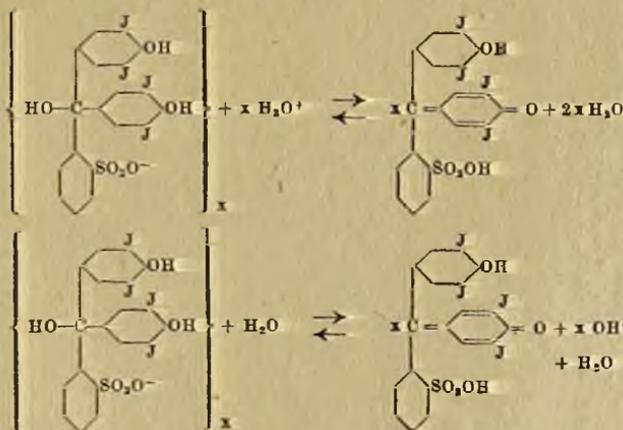
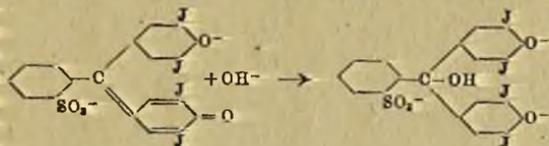
Martha Lawson und A. B. F. Duncan, *Das Spektrum des Deuteroacetons im Vakuum-ultraviolett. Vergleich mit dem Spektrum des Acetons.* Das Spektr. des Acetons u. a. einfacher Ketone besteht aus relativ scharfen Banden in dem Gebiet 51 000—54 000 cm^{-1} . In allen Analysen dieser Spektren wurde eine Frequenz in der Nachbarschaft von 1200 cm^{-1}

gefunden, welche der C-O-Schwingung zugeschrieben worden war. Neu aufgenommen wurde das Spektr. von Deuteroacetone, in dem über 90% des Wasserstoffs durch Deuterium ersetzt war in dem Bereich von 2000—1300 Å. Aus der Analyse des Spektr. ergab sich, daß in dem angeregten Zustand von Deuteroacetone keine Schwingungsfrequenz nahe 1200 cm⁻¹ auftritt u. daß daher diese Frequenz in dem Acetone nicht der C-O-Schwingung zugeschrieben werden kann. (J. chem. Physics 12. 329—35. Aug. 1944. Rochester, N. Y., Univ., Dep. of Chem.) 110.400

E. S. Barr und W. R. Harp, *Absorptionsspektren einiger vegetabilischer Öle im nahen Infrarot*. Gemessen wurden die Absorptionsspektren von Ricinusöl, Baumwollsamensöl, Olivenöl, Palmöl u. Erdnußöl im Bereich zwischen 1—5 µ. Eine bei allen Ölen beobachtete starke Absorption bei 3,43 µ wurde der C-H-Valenzschwingung zugeordnet. Eine Identifizierung der einzelnen Öle mit Hilfe der übrigen beobachteten Absorptionen ist nicht möglich. Die bei der Alterung der Öle eintretenden Änderungen in der Zus. kommen in den Spektren deutlich zum Ausdruck. (Physic. Rev. [2] 63. 457. Juni 1943. Tulane Univ.) 110.400

Gladys A. Anslow und Salwa C. Nassar, *Absorptionsbanden von aromatischen Aminosäuren im Spektralgebiet von 240—135 mµ*. Eine Analyse der Endabsorption in den Spektren der Aminosäuren ergab drei unabhängige Banden, welche bei Phenylalanin nahe 225, 205 u. 198 mµ beginnen. In Tyrosin, Tryptophan u. auch in Histidin sind diese Banden nach längeren Wellenlängen verschoben, in Tyrosin mehr wie in den beiden anderen. (Physic. Rev. [2] 63. 458. Juni 1943. Smith Coll.) 110.400

Edward S. Amis und Ralph Theodore Overman, *Spektrographische und kinetische Untersuchung der alkalischen Entfärbung von Tetraiodphenolsulfonphthalein*. Die alkal. Form des Jodphenolblaus (Tetraiodphenolsulfonphthalein) besitzt eine charakterist. Absorptionskurve, deren Intensität eine Funktion der Menge des Farbstoffs ist, der in der blauen Form zugegen ist. Fügt man zu einer Lsg. von Jodphenolblau überschüssiges Alkalihydroxyd hinzu, dann erhält man eine farblose Lösung. Säuert man diese Lsg. an, dann entwickelt sich allmählich die charakterist. gelbe saure Form des Jodphenolblaus. In der vorliegenden Arbeit berichten Vff. über spektrograph. u. kinet. Unterss. der farblosen u. farbigen Formen des Farbstoffs. Spektrograph. sollte vor allen Dingen untersucht werden, ob das farbige u. das regenerierte Jodphenolblau ident. sind. Die Entfärbung verläuft wahrscheinlich gemäß folgender Gleichung. Hiernach ist die Regeneration einfach die Wiederholung der farbigen chinoide Form des Farbstoffs aus dem farblosen Carbinol. Das Reaktionsprod. sollte nur die durch das Carbinol bedingte Absorption zeigen, da die Phenol- u. Sulfonsäuregruppen keine Absorption im Gebiet einer n. photograph. Platte zeigen. Es wird angenommen, daß die Regeneration nach den folgenden Mechanismen verläuft.



Nach diesem Schema wird die chinoide Struktur des Farbstoffs regeneriert, u. daher sollte dieses Material ident. sein mit der nichtentfärbten sauren Form des Farbstoffs, d. h. das Absorptionsspektr. des regenerierten Materials sollte koinzidieren mit der

sauren Form des nichtentfärbten Jodphenolblaus, wenn beide Substanzen bei gleichem pH untersucht werden. Alle diese Forderungen konnten experimentell bestätigt werden. — Hierauf wurde der Einfl. von NaJ auf die Kinetik des Entfärbungsprozesses des Jodphenolblaus untersucht; es wurde festgestellt, daß es sich hierbei um BRÖNSTEDSchen prim. Salzeffekt handelt. Ganz allg. ergibt sich demnach, daß der Entfärbungsprozeß auf Carbinolbdg. unter gleichzeitigem Verschwinden der Chinoidstruktur beruht; der Regenerationsprozeß ist die Wiederbdg. der chinoiden Form des Farbstoffs. (J. Amer. chem. Soc. 66. 941—45. Juni 1944. Baton Rouge, La., Univ., Charles E. Coates Chem. Labor.) 110.400

Forrest F. Cleveland und Donald E. Lee, *Ramanspektrum von Normalhepton und Normalhexan*. Es wird kurz mitgeteilt, daß von *n*-Heptan u. *n*-Hexan die RAMAN-Spektren mit Intensitäten u. Depolarisationsfaktoren aufgenommen wurden (ohne Angabe der Zahlenwerte!). Die Spektren wurden in bezug auf die mögliche Konst. der KW-stoffe diskutiert. (Physic. Rev. [2] 65. 350. 15/6. 1944. Chicago, Ill., Inst. of Technol.) 238.400

Forrest F. Cleveland, *Ramanspektren von Diisobutylen, Cyclohexen und Dipenten*. Untersucht wurden die RAMAN-Frequenzen, relativen Intensitäten u. Depolarisationsfaktoren von Diisobutylen, Cyclohexen u. Dipenten. Diisobutylen erwies sich als ein Gemisch von 2 Isomeren, u. zwar von 2,4,4-Trimethyl-1-penten u. 2,4,4-Trimethyl-2-penten; in der untersuchten Probe war 15% des zweiten Isomeren enthalten. Dipenten hat eine Ringstruktur ident. mit der von Cyclohexen. Die olefin. Frequenzen bei 1653 (447) 0,14; 3022 (508) 0,19 u. 3058 (19) in dem Spekt. von Cyclohexen erscheinen bei 1682 (219) 0,35, 3012 (54) P u. 3050 (26) P im Spekt. des Dipentens. Die früher für 2-Methyl-1-hepten, welches die Gruppe $xyC = CH_2$ enthält, beobachteten olefin. Frequenzen bei 1303 (52) 0,64; 1414 (108) 0,81; 1653 (203) 0,20; 1674 (55) P; 2978 (253) P u. 3077 (47) 0,70 erscheinen für Diisobutylen bei 1236 (104) 0,63; 1410 (155) 0,62; 1644 (161) 0,33; 1658 (51) 0,60; 2977 (790) P u. 3072 (32) 0,7 u. für Dipenten bei 1290 (46) 0,72; 1376 (127) 0,70; 1648 (21) 0,38; 2983 (115) P u. 3078 (16) D. (Physic. Rev. [2] 63. 461. Juni 1943. Illinois Inst. of Technol.) 110.400

Dwight T. Hamilton und Forrest F. Cleveland, *Ramanspektren von Hexachloräthan und Hexabromäthan*. Untersucht wurden die RAMAN-Spektren von Hexachloräthan (I) in CCl₄, CCl₂ u. CS₂ u. von Hexabromäthan (II) in Dioxan, Äthylendibromid u. Äthylbromid. Die Ergebnisse sind tabellar. zusammengestellt. Ein Vgl. der beiden Spektren ergab, daß die Frequenzen von II etwas niedriger sind als die entsprechenden Frequenzen von I. Für I wurden aus den beobachteten Frequenzen die Kraftkonstanten für das Mol. berechnet. Eine Diskussion der erhaltenen Daten ergab, daß die Konfiguration der CCl₂- bzw. CBr₂-Gruppen die Symmetrie D_{2d} besitzt. (J. chem. Physics 12. 249—52. Juni 1944. Chicago, Ill., Inst. of Technol., Dep. of Phys.) 110.400

M. J. Murray und Forrest F. Cleveland, *Ramanspektren von Bromiden, Jodiden und Ketonen der Acetylenreihe und von einigen cyclischen Verbindungen*. Es wurden die RAMAN-Spektren der folgenden Verb. untersucht: 1-Brombutin-(1), 1-Jodbutin-(1), 1-Brom-pentin-(1), 1-Jod-pentin-(1), 1-Bromhexin-(1), 1-Jodhexin-(1), 1-Bromheptin-(1), 1-Jodheptin-(1), 1-Brom-2-phenyläthin, 1-Phenylbutin-(1)-on-(3), Octin-(3)-on-(2), Nonin-(4)-on-(3), Hexin-(3)-on-(2), Ascaridol, 1,3-Dioxan, *p*-Toluolsulfonsäureäthylester u. *cis*- u. *trans*-1,2-Diacetoxycyclohexan. In Tabellen sind die erhaltenen $\Delta\nu$ -Werte in cm⁻¹, die Intensitäten sowie die Depolarisationsfaktoren zusammengestellt. (J. chem. Physics 12. 156—59. Mai 1944. Chicago, Ill., Dep. of Chem. u. Inst. of Technol.) 110.400

René Freymann und Roger Servant, *Bemerkung über den Raman-Effekt an *p*-Azoxyanisol*. RAMAN-Aufnahmen mit Hg- λ 5461 an einem Kristall (I), an der anisotrop-fl. (II) u. an der normal-fl. (III) Phase des *p*-Azoxyanisols ergaben folgende RAMAN-Frequenzen (in cm⁻¹): I 213, 313, 365, 914, 1094, 1112, 1174, 1247, 1276, 1334, 1408, 1460, 1496, 1572, 1603; II u. III zeigen unterhalb 1000 cm⁻¹ keine RAMAN-Frequenzen, oberhalb 1000 dagegen dieselben wie I, mit Ausnahme von 1247, die nur in der anisotrop-fl. Phase vorhanden zu sein scheint. 1174 u. 1603 werden dem Benzolring zugeordnet, 1460 als $\delta(CH)$ -Schwingung gedeutet. Die übrigen können noch nicht zugeordnet werden. (Ann. Physique [11] 20. 131—36. März/April 1945. Bellevue, Labor. de Mr. Cotton.) 292.400

Robert E. Rundle und B. Clifford Hendricks, *Die komplexe Mutarotation von β -D-Galaktose*. Die Berechnung des Verlaufs der „therm. Mutarotation“, welche eintritt, wenn eine im Gleichgewicht bei 20° befindliche Lsg. plötzlich auf 0° abgekühlt wird, u. der Mutarotation einer im Pseudogleichgewicht befindlichen Mischung von α - u. β -D-Galaktose bei 0° wurde auf Grund des Reaktionsmechanismus, wie er durch die Formel von LOWRY u. SMITH (J. chem. Soc. [London] 1928. 666) gegeben ist, durchgeführt. Die berechneten Werte wurden mit den Beobachtungen von ISBELL u. PIGMAN C. 1938.

II. 4070) u. a. verglichen u. eine bemerkenswerte Übereinstimmung gefunden. Weiter wird auf die Furanose-Pyranose-Umlagerungsmechanismen von ISBELL u. PIGMAN u. von LOWRY-SMITH eingegangen u. gefunden, daß der benutzte Mechanismus für die quantitative Beschreibung der therm. Mutarotation u. der Mutarotation der Pseudogleichgewichtsermittlung noch unzulänglich ist. (J. phys. Chem. 47. 364—69. April 1943.) 417.400

Robert A. Harman und Henry Eyring, *Die Struktur substituierter Äthylene und ihre Umlagerungs-, Polymerisations- und „Peroxyd-Anlagerungs“-Reaktionen*. Die Doppelbindung substituierter Äthylene kann auf zwei Arten zu einer Einfachbindung dissoziieren. In beiden Fällen zeigen die Reaktionsprodd. die große Reaktionsfähigkeit freier Radikale. 1. Übergang vom Singletgrundzustand (Elektronenspin antiparallel) zum Tripletzustand (paralleler Spin), atomartiges Verhalten. — 2. Übergang vom Singletgrundzustand zu einem angeregten Singletzustand, Ionenähnliches Verhalten. — Auf Grund ihres Verhaltens gegenüber Katalysatoren u. ihrer Reaktionsgeschwindigkeiten können cis-trans-Umlagerungs-, Polymerisations- u. „Peroxyd-Additions“-Rkk. substituierter Äthylenverb. einem der beiden Mechanismen zugeordnet werden. Paramagnet. Stoffe, freie Radikale u. Atome katalysieren Mechanismus 1, FRIEDEL-CRAFTSSche Katalysatoren lösen Mechanismus 2 aus. (J. chem. Physics 10. 557. Aug. 1942. Princeton, N. J., Univ.) 102.400

Milton Burton, H. Austin Taylor und Thomas W. Davis, *Kettenlänge und Kettenabbruchprozesse beim Zerfall von Acetaldehyd*. Berichtigung zu der C. 1940. II. 1001 referierten Arbeit. (J. chem. Physics 10. 146. Febr. 1942. New York, N. Y., Univ.) 110.400

H. E. Bent und A. J. Harrison, *Einzelbindungsenergien*. V. Mitt. *Die Assoziation von Ketylen*. Die durch Addition eines Alkalimetalls (Na) an ein arom. Keton gebildete Verb. ist bekanntlich stark gefärbt. Von mehreren Seiten wird dieser Verb. die Formel $R_2 = C-O-Na$ zugeschrieben, während von anderer Seite die Verb. nicht als freies Radikal, $R_2 = C-O-Na$ sondern assoziiert als Pinakolat der nebenst. Form angesehen wird. Vff. untersuchten zur Aufklärung dieser Frage *Benzophenon* u. *Fluorenon* nach $R_2 = C-O-Na$ der von ZIEGLER u. EWALD (Liebigs Ann. Chem. 473. [1929.] 163) bei ihren Unters. von Hexaphenyläthan u. Triphenylmethyl angewandten Methode. Diese Forscher fanden, daß bei Verdünnung einer Lsg. von Hexaphenyläthan die beobachteten Abweichungen vom BEERSchen Gesetz befriedigend erklärt werden konnten unter der Annahme eines Gleichgewichtes zwischen dem Äthan u. dem freien Radikal u. der gleichzeitigen Annahme, daß nur das freie Radikal gefärbt ist. Lsgg. der Ketylen von Benzophenon u. Fluorenon wurden dargestellt durch Schütteln des Ketons in äther. Lsg. mit 0,6%ig. Na-Amalgam. Die opt. DD. der Lsgg. wurden spektrophotometr. bestimmt. — Die experimentellen Ergebnisse an Fluorenon ergaben, daß ein Ketyl entsteht, welches innerhalb der Fehlergrenzen dem BEERSchen Gesetz gehorcht. Eine Reihe von Messungen bei Zimmertemp. ergab Verhältnisse für die opt. DD., welche sehr gut mit den Werten für das Verdünnungsverhältnis übereinstimmen. Messungen bei -112° zeigten auch Übereinstimmung mit dem BEERSchen Gesetz. Aus den Beobachtungen ergab sich, daß Fluorenon zu 100% in der Form eines freien Radikals in der Lsg. vorliegt. Bei Benzophenon wurde dagegen gefunden, daß das in Ae. gebildete Ketyl mit Na bei Zimmertemp. sehr weitgehend unter Bldg. eines Pinakolats assoziiert ist. Die Dissoziationskonstante für diese Rk. wurde zu $(4 \pm 1) \cdot 10^{-5}$ bei 20° gefunden, wobei die Konz. als Molfraktionen ausgedrückt sind. Na-Benzophenon in Ae. hat einen scheinbaren mol. Extinktionskoeff., welcher sehr schnell mit fallender Temp. abnimmt. Durch Kombinierung dieser Daten mit den Verdünnungsverss. bei 0° kann man einen Temperaturkoeff. für die Dissoziationskonstante berechnen u. außerdem eine entsprechende Dissoziationswärme von 4 ± 1 kcal. (J. Amer. chem. Soc. 66. 969—73. Juni 1944. Columbia, Miss., Univ., Dep. of Chem.) 110.400

Leonor Michaelis und S. Granick, *Molekularverbindungen vom Chinhydrontyp in Lösung*. Stark gefärbte Molekularverb. vom Chinhydrontyp existieren nicht nur im kristallinen Zustand, sondern in einem gewissen Ausmaß auch in Lsg. im Gleichgewicht mit ihren freien Komponenten. Von Vff. wurden eine Reihe von Systemen spektrophotometr. untersucht, deren eine Komponente aus einem Chinon (Q) bestand u. deren andere benzenoide Struktur (B) besaß. Im kristallinen Zustand kann die stöchiometr. Zus. der Verb. variieren je nach dem speziell angewandten Phenol; die Verb. können die Zuss. $Q_1 B_1$, $Q_1 B_2$ oder $Q_2 B_1$ besitzen. Keine feste Verb. wird gebildet, wenn die OH-Gruppe von Phenol oder alle OH-Gruppen in einem Polyphenol alkyliert sind. In Lsg. dagegen besitzen alle Verb. die Zus. $Q_1 B_1$, u. es existieren auch Molekularverb. zwischen dem Chinon u. alkylierten Phenolen. Die folgenden Molekularverb. der Zus. $Q_1 B_1$ im festen Zustand wurden gefunden: *Tetrachlorchinon-Hexamethylbenzol*, *Chinon-Hydrochinon*, *Durochinon-Durohydrochinon* u. *Chinon-Resorcin*. Verb. $Q_1 B_2$ im festen Zustand ergaben die Systeme

Chinon-Phenol u. *Chinon-Hydrochinonmonomethyläther*. Eine feste Verb. der Zus. $Q_2 B_1$ wurde in dem Syst. *Chinon-Phloroglucin* festgestellt. Nur im fl. Zustand existieren Molekularverb. in den Systemen *Chinon-Hydrochinondimethyläther*, *Chinon-Hydrochinondiäthyläther*, *Chinon-Anisol* u. *Chinon-Phenetol*. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1023—30. Juni 1944. New York, N. Y., Rockefeller Inst. for Medical Res.) 110.400

E. W. Hughes, W. M. Sawyer und J. R. Vinograd, Röntgenuntersuchung der Micellarstruktur in Lösungen von Kaliumlaurat. Nach Unterss. anderer Forscher bestehen isotrope Seifenslgg. aus geordneten Micellaggregaten, die bei kleinen u. großen Winkeln Röntgenbeugungsdiagramme liefern. Der kurze Netzebenenabstand von 4,4 Å ist unabhängig von der Konz. oder der Kettenlänge der Seife. Der lange Netzebenenabstand ändert sich von 50—125 Å u. hängt von der Konz., der Kettenlänge u. der Menge in der Lsg. vorhandenen Benzols ab. Diese Micellaggregate bestehen aus wenigstens fünf Doppellagen von Seifenmoll., die Seite an Seite u. Schwanz an Schwanz orientiert sind. Für Na-Oleat sind die Carboxylatoberflächen voneinander durch 30—50 Å dicke Wasserschichten getrennt, während die Schwanzoberflächen voneinander durch Benzolschichten bis zu einer Dicke von 40 Å getrennt sind. Unterss. der Vff. an dem Syst. Kaliumlaurat-Wasser-Toluol ergaben eine Bestätigung in den folgenden Punkten: der lange Netzebenenabstand nimmt linear mit der Seifenkonz. ab, die Zunahme des langen Netzebenenabstandes nach Zugabe von Toluol ist direkt proportional dem Molverhältnis additiver Seife. Gefunden wurde, daß für 13,9—25 Gew.-% ig. Lsgg. von K-Laurat das Verhältnis der Seife in der Micellenform nicht durch den Wasser- oder Toluolgeh. beeinflußt wird. Gestützt wurde die vorgeschlagene Micellenstruktur durch die Beobachtungen der Änderungen der Linienintensitäten, wenn andere Substanzen zugesetzt werden. KW-stoffe, die gewöhnlich eine Elektronendichte von weniger als 0,30 Elektronen pro Å³ haben, verstärken die Linie. Dies ist zu erwarten, denn sie rufen eine große period. negative Veränderung der mittleren Elektronendichte der Micelle hervor. Methylenchlorid mit einer Elektronendichte von 0,40 e/Å³ verursacht nur eine geringe Änderung, Brombenzol mit der Elektronendichte 0,44 e/Å³ red. die Intensität sehr stark. Untersucht wurde noch der Einfl. verschied. Substanzen auf den langen Netzebenenabstand. Trägt man für den Fall des Zusatzes n. KW-stoffe (*n-Pentan*, *n-Hexan*, *n-Heptan*, *n-Octan* u. *n-Octadecan*) die Änderung in Å pro Mol additiver Substanz pro Mol Seife graph. gegen das Mol.-Vol. der KW-stoffe auf, so erhält man eine Gerade, die die Abszisse bei ca. 50 Milliliter pro Mol oder 4,4 Å³ pro Mol schneidet. Bei Zusatz von Bzl., Toluol, o-Xylol, Äthylbenzol, Mesitylen, n-Butylbenzol erhält man ebenfalls eine, jedoch anders geneigte Gerade, die die Abszisse aber in dem gleichen Punkt schneidet. Da auf der Grundlage des Modells, nach der die zugefügten Stoffe zwischen den Enden der Seifenketten liegen sollten, die Geraden die Abszisse im Ursprung schneiden sollten, muß angenommen werden, daß ein Teil der zugefügten Stoffe noch an anderen Stellen absorbiert wird. (J. chem. Physics 13. 131—32. März 1945. Emeryville, Calif., Shell Development Co.) 110.400

Richard W. Mattoon, Röntgenstrahlbeugung mit großen Netzebenenabständen an Laurylaminhydrochlorid und Natriumlaurat. Na- oder K-Seifen von gesätt. KW-stoffen haben gewöhnlich einen langen Netzebenenabstand d_1 , welcher angenähert der doppelten Länge l des Mol. entspricht. Für K-Laurat ergaben Messungen in einer Vakuumkammer $l \approx 16$ Å u. $d_1 = 31,3 \pm 0,2$ Å. Für Laurylaminhydrochlorid ist $l \approx 18$ Å u. $d_1 = 35,4 \pm 0,3$ Å. Eine 8,4% ig. wss. Lsg. von Na-Laurat gibt ein sehr breites, schwaches Band. Nach Abkühlung auf 15° wird die Lsg. ein undurchsichtiges, weißes Gel, welches ein scharfes Röntgenogramm mit $d_1 = 31,8 \pm 0,2$ Å liefert; für wasserfreies Na-Laurat ist $d_1 = 31,6 \pm 0,2$ Å. Aus den Messungen kann geschlossen werden, daß dieses Gel zusammengesetzt ist aus langen dünnen Fasern „Kopf gegen Kopf“ u. „Schwanz gegen Schwanz“, die kein W. in den Zwischenräumen zwischen den Köpfen enthalten. Die Fasern bilden vielleicht ein verwickeltes Maschenwerk mit W. zwischen den Fasern. (Physic. Rev. [2] 70. 116. 1/15. 7. 1946. Chicago, Univ.) 110.400

James W. McBain, Alexander de Bretteville jr. und Sidney Ross, Beugung von Röntgenstrahlen durch Natriumstearat bei Zimmertemperatur. Röntgenograph. untersucht wurden α -, β - u. γ -Natriumstearat bei Zimmertemperatur. Die α -Form wurde erhalten durch langsame Kristallisation aus einer 1% ig. Lsg. in 95% ig. Äthylalkohol. Die monokline β -Form entstand aus der α -Form durch Erhitzen auf über 54° u. langsames Abkühlen. Neu erhalten wurde die γ -Form durch Schmelzen der Seife u. Abkühlen. Die Dimensionen der α -Form wurden in Übereinstimmung mit THIESSEN u. STAUFF (C. 1936. II. 2123) gefunden zu $a = 8,03 \pm 0,003$ Å, $b = 9,22 \pm 0,02$ Å, $c = 52,1 \pm 0,3$ Å. In der Zelle sind 8 Moll. enthalten. Auch bei der β -Form wurde Übereinstimmung mit THIESSEN u. STAUFF (vgl. l. c.) gefunden. Es ist $a = 8,7$ Å, $b = 5,1$ Å, $c \sin \beta = 46,6$ Å, $\beta = 60^\circ$. Die Zelle enthält 4 Moleküle. Für den langen Netzebenenabstand der γ -Form wurde

4; 6 Å gefunden. (J. chem. Physics 11. 179—83. April 1943. Stanford Univ., Calif., Dep. of Chem.) 110.400

A. de Bretteville jr. und J. W. McBain, *Röntgenbeugungsuntersuchung von Natriumstearat von Zimmertemperatur bis zum Schmelzpunkt*. Mittels Pulveraufnahmen wurde die γ -Form von Natriumstearat bei verschied. Temp. zwischen Zimmertemp. u. 301° untersucht. Gefunden wurde, daß der lange Netzebenenabstand konstant blieb bis 132°, der Umwandlungstemp. zwischen der unterwachsartigen (subwaxy) u. wachsartigen Phase Von dieser Temp. an nimmt er kontinuierlich bis zum Schmelzpunkt ab. Die beiden intensivsten kurzen Netzebenenabstände nehmen an Länge bis zu der Umwandlung zwischen der stabilen wachsartigen kristallinen Phase u. der suprawachsartigen Phase bei 167° zu. Beide Linien scheinen sich dann zu einer Linie zu vereinigen bis zu dem endgültigen Schmelzpunkt bei 288°. Es wird angenommen, daß das Raumgitter in dem ganzen untersuchten Temperaturbereich monoklin ist mit hexagonal dichtester Packung der Ketten oberhalb 167°, wahrscheinlich als Folge einer mol. Drehung der Ketten um ihren Achsen. (J. chem. Physics 11. 426—29. Sept. 1943. Stanford Univ., Calif., Dep. of Chem.) 110.400

A. Eisenstein und N. S. Gingrich, *Röntgenstrukturdiagramme von flüssigen Benzol-Cyclohexan-Mischungen*. Unters. von BELL u. DAVEY (C. 1941. II. 2313) an Mischungen von 50% Bzl. u. 50% Cyclohexan ergaben eine Feinstruktur des Hauptmaximums u. ein schwächeres 2. Maximum. Da diese Ergebnisse mit anderen Arbeiten nicht im Einklang standen, wurden von Vff. exakte Messungen sowohl mit der photograph. als auch mit der Zählrohrmeth. durchgeführt. Sie ergaben, daß weder Feinstruktur noch 2. Maximum existieren. Die falschen Messungen können vielleicht durch folgende Beobachtungen erklärt werden. Benutzt man statt des Krystallmonochromators Filter aus Zr oder Zr u. Al, so wird das Auftreten eines 2. Maximums festgestellt, welches auf eine ungenügende Absorption der kontinuierlichen Strahlung zurückgeführt werden kann. (Bei 40 kV Röhrenspannung entspricht die Lage des Maximums einer Wellenlänge von 0,4 Å.) Bei der Zählrohrmeth. werden, bes. bei kleinen Zählggeschwindigkeiten, statist. Schwankungen beobachtet, die jedoch nicht als Feinstruktur gedeutet werden können. Die von BELL u. DAVEY gezogenen weitgehenden Folgerungen besitzen also keine experimentelle Grundlage. (J. chem. Physics 10. 195—99. April 1942. Columbia, Mo., Univ. of Missouri.) 431.400

W. M. Barss und H. J. Yearian, *Elektronenbeugungsuntersuchung an CCl₃-NO₂*. In einer Kamera mit Strahlfokussierung wurden dank einer rotierenden Sektorformblende Aufnahmen mit gleichmäßig schwacher Untergrundschwärzung erzielt. Die erhaltenen 9 Maxima führen nach photometr. Auswertung zu einem Molekularmodell mit vernünftigen Atomabstands- u. Valenzwinkelwerten bei freier Drehbarkeit der NO₂-Gruppe. Der C-N Abstand muß mit 1,59 Å bemerkenswert hoch angenommen werden. (Physic. Rev. [2]. 70. 108. 1/15. 7. 1946. Purdue Univ. and Nat. Res. Coun. of Canada.) 277.400

Thomas L. Jacobs, John D. Roberts und W. G. MacMillan, *Die Dielektrizitätskonstanten und Dipolmomente von Acetylenäthern*. Von Athoxy-, Butyloxy- u. Phenoxyacetylen sowie zum Vgl. von Phenylacetylen wurden bei 25° die DE. nach der Heterodynschlagmeth. von WOOD u. DICKINSON (C. 1940. I. 3242) zu 8,05, 6,62, 4,76 u. 2,98 gemessen u. nach der Gleichung von ONSAGER (C. 1937. I. 25; WILSON, Chem. Reviews 25. [1939.] 377) die Dipolmomente μ zu 1,98, 2,03, 1,41 u. 0,78 berechnet. — Die Berechnungen der Dipolmomente verschied. Verb. aus den DEE. der reinen Fl. durch BÖTTCHER (C. 1939. I. 1957) unter Benützung von ONSAGERS Gleichung werden für Ae., Dipropyläther, Anisol, Phenetol u. Diphenyläther nochmals durchgeführt, da bei Anisol ein Irrtum untergelaufen zu sein schien. (J. Amer. chem. Soc. 66. 656—57. April 1944. Los Angeles, Univ. of California.) 101.400

Gerald Oster, Donna Price, Leslie G. Joyner und John G. Kirkwood, *Die dielektrischen Konstanten von Lösungen von Glycin und Pyridinbetain in Gemischen von Wasser und Dioxan*. Bestimmt wurden die dielektr. Konstanten von Lsgg. von Glycin u. Pyridinbetain in W.-Dioxan (ϵ_0 von 5,7—78,5). Die dielektr. Inkremente von Glycin u. von Pyridinbetain zeigten eine regelmäßige Abnahme mit abnehmender DE. des Lösungsmittelgemisches. Untersucht wurde die Möglichkeit einer Umkehrung des Pyridinbetains zu der nichtionisierten Form. Die Rechnungen ergaben, daß die geladenen Gruppen sich nur einander nähern können, wenn die Valenzbindungen sehr stark gestört werden. (J. Amer. chem. Soc. 66. 946—48. Juni 1944. Cambridge, Mass., Cornell Univ., Dep. of Chem.) 110.400

Gerald Oster, *Die dielektrischen Eigenschaften von dipolaren Ionen in gemischten Lösungsmitteln*. Es wird eine Theorie entwickelt über die Abnahme des dielektr. Inkrements von dipolaren Ionen mit der Abnahme der DE. des Lösungsmittelgemisches. Von elektro-

stat. Betrachtungen her ist bekannt, daß Ionen in Lösungsmittelgemischen eine Sortierung der Komponenten des Lösungsmittelgemisches in dem Sinne verursachen, daß die Komponente des Lösungsm. mit der höheren DE. sich um die Ionen anreichert, wodurch eine Anordnung geschaffen wird, die der minimalen freien Energie entspricht. Aus demselben Grund sollte man in Lösungsmittelgemischen eine Aussortierung durch dipolare Ionen erwarten. Die hierbei erzeugte Schale von Material von höherer DE. verhält sich wie ein elektrost. Schild u. vermindert so das effektive Dipolmoment des dipolaren Ions. Der Abschirmeffekt wird um so ausgesprochener, je größer der Unterschied im dielektr. Verh. der das dipolare Ion umgebenden Schale u. dem der Fl. in der restlichen Lsg. wird. Die auf Grund der Theorie berechneten dielektr. Inkremente von Pyridinbetain in W.-Dioxan-Gemischen stimmten befriedigend mit den experimentellen Daten überein. (J. Amer. chem. Soc. 66. 948—51. Juni 1944. Cambridge, Mass., Cornell Univ., Dep. of Chem.) 110.400

Lourdu M. Yeddanapalli, *Der Zerfall von Methan in der Glimmladung bei der Temperatur der flüssigen Luft*. Die genannte Rk. wird bei Drucken von 1—10 mm unter Variation des Elektrodenabstandes, um den Einfl. des negativen Glimmlichtes allein u. den zusätzlichen Einfl. der positiven Säule feststellen zu können, untersucht. Entgegen der Folgerung von BREWER u. KUECK (J. phys. Chem. 35. [1931.] 1293), daß H₂ u. C₂H₄ die einzigen Reaktionsprodd. seien, werden stets H₂, ein Polymeres der Zus. (CH₂)_n, C₂H₂, C₂H₄ u. C₂H₆ gefunden, wobei sich die 3 letzteren vermutlich durch Wechselwrgk. der prim. aus CH₄ entstehenden akt. Gruppen CH₃⁻, CH₃⁺, CH₂⁺ u. CH⁺ bilden. Der entstehende Wasserstoff wird bei den Verss. meist durch CuO herausgenommen, um die Rk. an Hand des Druckabfalles verfolgen zu können. In Abwesenheit von H₂ werden bezogen auf verbrauchtes CH₄ ca. 30—40% Polymeres erhalten, das sich als bräunlicher Überzug auf den Elektroden u. Glaswänden absetzt. Die kondensierbaren Gase bestehen aus 30—40% C₂H₂, 13—19% C₂H₄ u. 41—54% C₂H₆. Rechnet man das Polymere, das aus C₂H₄ entstanden sein dürfte, zum C₂H₄ hinzu, so nimmt der Anteil der einzelnen KW-stoffe an den Reaktionsprodd. in der Reihenfolge C₂H₆—C₂H₄—C₂H₂ ab. In Anwesenheit von H₂ nehmen die Anteile an C₂H₄ u. C₂H₂ zu, was der dehydrierenden Wrgk. der H-Atome zugeschrieben wird. Im negativen Glimmlicht (Elektrodenabstand ca. 0,7 mm) ist die Geschwindigkeit des CH₄-Zerfalls direkt der Stromstärke proportional, u. die Elektronenwirksamkeit, d. h. die Anzahl der zers. CH₄-Moll. pro Elektron ist ca. 10 sowohl für Gleich- als auch für Wechselstrom. In der positiven Säule (Elektrodenabstände 1—15 cm) ist die Geschwindigkeit nur bei konstantem Druck u. konstanter Feldstärke der Stromstärke direkt proportional. Bei konstanter Stromstärke wächst die Geschwindigkeit mit dem Druck u. der Feldstärke in komplizierterer Weise. Die Elektronenwirksamkeit ist in der positiven Säule ca. 0,2 für Wechsel- u. 0,6 für Gleichstrom. Letztere Angaben sind weniger genau, da sie sich nach Abzug des Einfl. des negativen Glimmlichtes als kleine Differenz verhältnismäßig großer Beträge ergeben. Auch dem FARADAY-schen Dunkelraum kann eine gewisse chem. Wirksamkeit zugeschrieben werden. Ersatz der Fe-Elektroden durch Al oder Änderung der Stromdichte sind ohne deutlichen Einfl. auf Reaktionsprodd. u. Geschwindigkeit. (J. chem. Physics 10. 249—60. Mai 1942. Louvain, Belgien, Univ., Phys. Chem. Labor., u. Princeton, N. J., Princeton Univ., Frick Chem. Labor.) 254.400

Cecil V. King und Alexander P. Marion, *Die Ionisationskonstanten von sehr schwachen Säuren. Acetoxim, Methyläthyl- und Diäthylketoxime*. Es wird eine Meth. beschrieben zur Best. der Säuredissoziationskonstanten der Größenordnung von 10⁻¹² bis 10⁻¹³ als Funktion der Ionenstärke. — Eine Lsg. von Acetoxim, wenn nicht in besonders reinem W., würde eine unbestimmte H-Ionenkonz. haben, da die Ionisation so klein ist. Eine gegen H-Ion genügend empfindliche Rk. in gepufferten Lsgg. würde wahrscheinlich gegenüber allg. Säurekatalyse empfindlich sein. Am besten ist es in diesem Falle, die schwache Säure einer Lsg. einer starken Base zuzusetzen u. das Ausmaß der Neutralisierung mittels einer Rk. zu messen, die nur mäßig empfindlich ist gegenüber OH-Ion. Aus diesen Geschwindigkeiten könnte man die „Hydrolysekonstante“ des Salzes berechnen. Zu diesem Zweck wurde die durch OH-Ion katalysierte Zers. von Nitrosotriacetonamin gewählt. Gemessen wurde die durch OH-Ion katalysierte Zersetzungsgeschwindigkeit als Funktion der Ionenstärke bei 24,9° bis zu C_{OH}⁻ = 0,05 u. μ = 0,22. Sie läßt sich wiedergeben durch die Gleichung $K = (1,209 - 0,479 \mu) C_{OH^-}$. Unter Benutzung dieser katalyt. Rk. wurde die Hydroxylionkonz. in durch Acetoxim, Methyläthyl- u. Diäthylketoxim teilweise neutralisierten NaOH-Lsgg. gemessen u. hieraus die Dissoziationskonstanten dieser Ketoxime als Funktion der Ionenstärke bestimmt. Die Versuchsergebnisse sind tabellar. zusammengestellt. (J. Amer. chem. Soc. 66. 977—80. Juni 1944. New York, N. Y., Univ., Chem. Laborr.) 110.400

Benjamin P. Dailey und W. A. Felsing, *Die Molwärmern von Äthan und Propan bei höheren Temperaturen*. Die Molwärmern von Luft, C₂H₆ u. C₂H₄ werden im Temperatur-

bereich von 340—700° K mittels eines adiab. Durchflußcalorimeters bestimmt, die Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den theoret. u. experimentellen Werten anderer Arbeiten. Das Vorhandensein einer sinusförmigen Rotationshemmung von 3000 cal beim C_2H_6 wird bestätigt. (J. Amer. chem. Soc. 65. 42—44. Jan. 1943. Austin, Tex., Univ.) 205.400

Benjamin P. Dailey und W. A. Felsing, Molwärmen und Rotationshemmung von n-Butan und Isobutan. Zur Aufklärung von Unstimmigkeiten werden die Molwärmen von n-Butan u. Isobutan im Temperaturbereich von 340—700° K gemessen. Die experimentellen Werte stehen in Übereinstimmung mit den berechneten Werten, wenn man nach PITZER (vgl. C. 1942. I. 1617 u. C. 1941. I. 2788) für die Rotationshemmung der drei Methylgruppen im Isobutan 3870 cal, im n-Butan 3300 cal für die Methyl- u. 3600 cal für die Äthylgruppen setzt. (J. Amer. chem. Soc. 65. 44—46. Jan. 1943 Austin, Tex., Univ.) 205.400

D. Telfair, Ultraschallmessung der spezifischen Wärme von Propylen. Genaue Geschwindigkeitsbestimmungen sind durch die Entw. eines akust. Interferometers möglich geworden. Die Meth. wird benutzt, um die akust. Dispersion von C_3H_6 , das höchstens 0,05% Verunreinigungen enthält, zu bestimmen u. daraus die Molwärme bei konstantem Vol. u. unendlicher Verdünnung im Temperaturbereich von 273—490° K zu berechnen. Diese Molwärmen stimmen gut mit den von WILSON u. WELLS aus den Schwingungsfrequenzen u. einer angenommenen Rotationshemmung von ca. 2000 cal/mol berechneten überein, weichen jedoch von den Werten von PITZER, der eine Rotationshemmung von 800 cal/mol annimmt, ab. Die Fehler der berechneten C_p^0 -Werte werden auf 0,6% geschätzt. Die Messungen an C_3H_6 lassen eine Abschätzung der Anwendungsmöglichkeiten der Ultraschallmeth. zur Molwärmenbest. zu. (J. chem. Physics 10. 167—71. Pennsylvania State Coll.) 205.400

J. O. Hirschfelder, F. T. McClure und L. F. Weeks, Zweite Virialkoeffizienten und Kräfte zwischen Molekülen. Aus bekannten Daten werden die zweiten Virialkoeffizienten (I) von C_2H_6 (298—523° K), C_3H_8 (303—570° K), $n-C_4H_{10}$ (423—573° K), $n-C_7H_{16}$ (548 bis 623° K), NH_3 (273—573° K), CH_3Cl , CCl_3F u. $CHCl_2F$ (239—450° K), CCl_2F_2 (239—311° K) u. FCI_2CCClF_2 (283—450° K) berechnet. Die Ursachen für beträchtliche Fehler der I werden diskutiert. Oberhalb der krit. Temp. entsprechen die I dem Theorem der übereinstimmenden Zustände, unterhalb dieser Temp. sind sie bei Dipolmoll. ungewöhnlich hoch. Die I für isomere KW-stoffe zeigen, daß sie nicht von der Molekulargestalt abhängen; exakte Gesetze für die Einw. der Moll. aufeinander sind daher aus der Temperaturabhängigkeit von I nicht ableitbar. Die Abweichungen vom idealen Gaszustand werden auf die Bldg. von Doppelmoll. während der Dauer eines Zusammenstoßes zurückgeführt, aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten wird die Ermittlung der Energie- u. Entropieänderung dieses Vorganges möglich. (J. chem. Physics 10. 201—11. April 1942. Madison, Wis., Univ.) 205.400

J. O. Halford, Entropie der Monomeren von Ameisensäure und Essigsäure. Aus Dampfdichtemessungen der Ameisensäure, ihrer Verdampfungswärme u. der Entropie des fl. Zustandes werden die Entropien des Monomeren zu $60,0 \pm 0,3$ u. die des Dimeren zu $83,1 \pm 0,3$ im gasförmigen Zustand bei 25° u. 1 at berechnet. Der Wert von R in 2 für verschied. Orientierung der H-Bindungen nach PAULING ist in den Entropien schon enthalten, freie Rotation der Hydroxylgruppe ist nicht vorhanden. Die früher (C. 1942. II. 1778) für die monomere Essigsäure angegebene Entropie wird auf $70,1 \pm 1,0$ verbessert. Es ist sehr wahrscheinlich, daß bei der Rotation der OH-Gruppe nur ein Minimum von unbestimmter Breite u. Tiefe von Bedeutung ist. (J. chem. Physics 10. 582—84. Sept. 1942. Ann. Arbor, Mich., Univ.) 205.400

D. P. Stevenson, Über die Stärke der Kohlenstoff-Wasserstoff- und Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen. Durch Kombination von thermochem. Daten mit krit. Elektronenstoßpotentialen werden die Dissoziationswärmern folgender Rkk. erhalten: $CH_4 = CH_3 + H$; $C_2H_6 = C_2H_5 + H$; $C_2H_6 = 2CH_3$ u. $n-C_4H_{10} = 2C_2H_5$. Für die Dissoziationswärmern ergeben sich folgende Werte in kcal/mol: 101; 96; 82,6 u. 77,6. Diese Werte werden mit aus kinet. u. photochem. Messungen erhaltenen verglichen. (J. chem. Physics 10. 291—94. Mai 1942. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Res. Labor.) 205.400

Holger C. Andersen, G. B. Kistiakowsky und E. R. van Artsdalen, Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungsenergien in Methan und Äthan. Aus der Kinetik der photochem. Rkk. zwischen Brom u. CH_4 bzw. C_2H_6 werden die Bindungsenergien von C—H in beiden Verbb. erhalten. Als obere Grenzwerte ergeben sich für CH_3-H 102 ± 1 u. für C_2H_5-H 98 ± 2 kcal/mol. (J. chem. Physics 10. 305. Mai 1942. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) 205.400

E. R. van Artsdalen, *Die Bindungsenergie der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung in Äthan, Propan und n-Butan*. Durch Kombination therm. Daten von ROSSINI, der C-H-Bindungsenergie in CH₄ von 102 kcal bei Zimmertemp. u. der Dissoziationswärme des H₂ werden folgende C-C-Bindungsenergien berechnet: CH₃-CH₃ 85,6 ± 2,3; C₂H₅-CH₃ 83,8 ± 3,3 u. C₂H₅-C₂H₅ 82,4 ± 4,5 kcal, alle Werte bei 298,16° K. Die fallende Bindungsenergie bei wachsender Kettenlänge steht mit der Beobachtung in Übereinstimmung. Das Inkrement von 1,5 kcal pro CH₂ besitzt mehr qualitative als quantitative Bedeutung. (J. chem. Physics 10. 653. Okt. 1942. Easton, Pa., Lafayette Coll.) 205.400

Joe Fred Lemons und W. A. Felsing, *Verdampfungswärmen einiger Hexane*. Die DD. von n-Hexan, 2-Methylpentan u. 2,3-Dimethylbutan werden von 0° bis zu den Kpp.₇₆₀ gemessen u. formelmäßig dargestellt. Die Daten stimmen mit bereits bekannten Werten gut überein. Die Verdampfungswärmen werden von 20–80° bestimmt, die mit steigendem Verzweigungsgrad fallen. (J. Amer. chem. Soc. 65. 46–48. Jan. 1943. Austin, Tex., Univ.) 205.400

J. W. McBain und K. E. Johnson, *Löslichmachung und die kolloiden Micellen in Seifenlösungen*. Vff. messen die Löslichkeit der Farbstoffe 1-o-Tolylazo-2-naphthol, FD u. C Orange Nr. 2 u. Orange OT in wss. Lsgg. von techn. Netzmitteln u. den K-Salzen der n. Fettsäuren in verschied. Konz. bei 25 u. 50°. Die Löslichkeitserhöhung steigt bei den höheren Seifen sehr rasch an — für Seifen mit 8, 10, 12 u. 14 C-Atomen steht die Löslichkeitszunahme im Verhältnis 1:2,34:6,77:12,04. Dieser Befund läßt die Annahme, daß die Lsg. in dem KW-stoff-Anteil des Mol. erfolgt, fraglich erscheinen u. spricht eher für eine Einlagerung zwischen den Schichten von lamellaren Micellen. Ein Zusatz von KCl erhöht nicht nur die hydrotrope Löslichkeit völlig ausgebildeter Micellen, sondern führt in verd. Lsg. zur Bldg. von Micellen mit noch höherem Lösungsvermögen. (J. Amer. chem. Soc. 66. 9–13. Jan. 1944. Stanford Univ.) 116.400

R. C. Pink, *Kritischer Einfluß der Temperatur auf die Absorption von Wasser durch Lösungen von Äthanolaminoleat in Benzol*. Zu je 50 cm einer Äthanolaminoleat-Benzol-Lsg. wurden bestimmte Mengen W. hinzugegeben u. die Temp. so lange variiert, bis eine geringe Temperatursenkung die Lsg. deutlich getrübt erscheinen läßt. Unterhalb einer krit. Temp. von 50° führt ein Wasserüberschuß zur käsigen Flockung von hydratisierter fester Seife, während oberhalb dieser Temp. die durch die Benzollsg. absorbierte Wassermenge sehr ansteigt. Oberhalb der krit. Temp. erfolgt Verflüssigung der Seife u. dabei Vergrößerung der gequollenen Micellen zu sichtbaren Tröpfchen. Außerdem wird die Viscosität der Seifenlsgg. mit u. ohne Wasserzusatz gemessen. (Trans. Faraday Soc. 42B. 170–73. 1946. Belfast, Queen's Univ., Sir Donald Currie Labor.) 116.400

James W. McBain, Karol J. Mysels und Gerould H. Smith, *Untersuchungen an Aluminiumseifen*. VII. Mitt. *Aluminiumseifen in Kohlenwasserstoffen*. Die festen Gele und weichen Gallerten und ihre gegenseitige Umwandlung. Feste Gele u. transparente Gallerten füllen die Lücke zwischen den trockenen kryst. Al-Seifen u. ihren Solen in KW-stoffen aus. Die Gele sind kontinuierliche Systeme von kryst. Seife, mehr oder weniger gequollen, häufig mit Sol- oder Gallertanteilen vermischt. Die Gallerte ist ein einphasiges, homogenes, transparentes, isotropes u. elast. System. Diese Formen werden nach Aussehen, mechan. Verh. u. Röntgenstreuung der Systeme selbst wie auch der Rückstände nach Gefriertrocknung der Systeme untersucht. Die Umwandlungstemp. eines Gels in eine Gallerte oder ein Sol hängt von der physikal. Form der Seife, der Natur des Lösungsm. u. der Seife sowie der Ggw. von Zusätzen oder Verunreinigungen ab. Durch Erwärmen u. Abkühlen können diese Umwandlungen reversibel gemacht werden. Es wird gezeigt, daß Gallerten als thermodynam. stabile Phase in einem Gebiet zwischen dem Stabilitätsbereich von Sol u. Gel existieren, u. es werden die (ungefähren) Phasendiagramme angegeben. (Trans. Faraday Soc. 42B. 173–80. 1946. Stanford, Calif., Univ.) 116.400

Osborne R. Quayle und Katherine A. Smart, *Eine Untersuchung von organischen Parachors*. VI. Mitt. *Eine zusätzliche Serie von tertiären Alkoholen*. (V. vgl. C. 1945. I. 643.) Bestimmt wurden bei 20, 25 u. 30° die Brechungsindizes, Dichten, Oberflächenspannungen u. Parachors der folgenden tert. Alkohole: Methyläthylbutylcarbinol, Methylpropylbutylcarbinol, Methylbutylbutylcarbinol, Methylmethylamylcarbinol, Methyläthylamylcarbinol, Methylpropylamylcarbinol, Äthylbutylamylcarbinol, Propylbutylamylcarbinol u. Butylbutylamylcarbinol. Die Versuchsergebnisse sind tabellar. u. graph. zusammengestellt. (J. Amer. chem. Soc. 66. 935–38. Juni 1944. Georgia, Emory Univ., Chem. Dep.) 110.400

Osborne R. Quayle, R. A. Day und George M. Brown, *Eine Untersuchung von organischen Parachors*. VII. Mitt. *Eine Reihe gesättigter Kohlenwasserstoffe*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Bestimmt wurden bei 20, 30, 40 u. zum Teil bei 50° die Dichten, Oberflächenspannungen u. Parachors von n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, n-Nonan, n-Decan, n-Undecan,

n-Dodecan, 2-Methylheptan, 3-Methylheptan, 4-Methylheptan, 3-Methylpentan u. 3-Äthylhexan. Der Parachorwert für die CH₂-Gruppe ist 40,0, für H 15,5 u. für C 9,0. Es wurde keine wesentliche Zunahme in dem Inkrement für CH₂ bei Zunahme der Kettenlänge bis *n*-Dodekan beobachtet. Der Einfl. der Kettenverzweigung ist nicht konstant in den gesätt. KW-stoffen. (J. Amer. chem. Soc. 66. 938—41. Juni 1944. Georgia, Emory Univ., Chem. Dep.) 110.400

D. G. Dervichian, *Quellung und molekulare Ordnung in Kolloidelektrolyten*. Nach Hinweisen auf die verschied. Gleichgewichtszustände, die bei verschied. komplizierten organ. Stoffen auftreten können, wie myeline Figuren, Stäbchen, Coazervate, werden bes. die anisotropen Phasen in konz. Seifenlsgg. besprochen sowie das Quellen von sauren Seifen u. Lecithin, wobei sich „parakristalline“ Phasen ergeben. Auch eine Deutung des Quellens derartiger Stoffe wird gegeben, bei denen nur eine begrenzte Menge W. in die gequollene Phase eintreten kann. (Trans. Faraday Soc. 42B. 180—87. 1946. Paris, Inst. Pasteur.) 116.400

M. F. Perutz, *Zusammensetzung und Quellungsverhalten von Hämoglobinkristallen*. Auf Grund von Best. der D. (Schwebemeth.) u. Röntgenbeugungsaufnahmen an Pferde-methämoglobin wird Zus. u. Verh. bei der Quellung untersucht; es lassen sich daraus folgende Schlüsse ziehen: 52.4% des Vol. n. feuchter Methämoglobinkristalle bestehen aus einer innerhalb weiter Grenzen in ihrer Zus. schwankenden Flüssigkeit. Durch Einbringen der Kristalle in eine Reihe von Ammoniumsulfatlsgg. verschied. Konz. bei p_H 7 wird gezeigt, daß die Dimensionen der Elementarzelle u. die allg. Verteilung der Röntgen-diagrammintensitäten von der Konz. an neutralem Elektrolyt in der Suspensionsfl. unabhängig sind. Andererseits sind sie bei konstanter Salzkonz. vom p_H unabhängig, abgesehen von p_H 5.4, wo die Elementarzelle um einen bestimmten Betrag quillt. In reiner Lsg. von (NH₄)₂SO₄ bedingt jede Konzentrationsänderung eine p_H-Änderung, u. daher werden hier kompliziertere Quellungsverhältnisse beobachtet. In den Hämoglobinkristallen wechseln Lagen von Hämoglobinmoll. mit Lagen von Fl. ab. Quellung u. Schrumpfung führen zu Änderungen in den Abständen dieser Lagen u. ihrer Verschiebung. Alle diese Gitterveränderungen erfolgen in definierten u. reproduzierbaren Stufen in der Größenordnung von jeweils 4 Å. Während des Quellens u. Schrumpfens bleiben Dicke u. Struktur der Proteinschichten unverändert. Bei p_H 7 ist die Salzkonz. in der interkristallinen Fl. eine lineare Funktion der Salzkonz. der Dispersionsflüssigkeit. In (NH₄)₂SO₄-Lsg. beträgt der Wert der ersteren ca. 2/3 von der letzteren. Unter der Annahme, daß die interkristalline Fl. aus zwei Komponenten besteht, nämlich „gebundenem“, für die beweglichen Ionen nicht verfügbarem W. u. „freiem“ W., läßt sich zeigen, daß die Hydratation des Proteins („gebundenem“ W.) ca. 0,3 g H₂O pro g Protein ausmacht. Beim isoelekt. Punkt ist die Hydratation weitgehend von der Elektrolytkonz. unabhängig, aber eine Funktion des p_H, u. nimmt nach beiden Seiten des isoelekt. Punktes ab. Für eine monomol. Schicht von Wassermoll., die die Oberfläche des Hämoglobinmoll. bedecken, zeigt dieser Betrag der Hydratation die richtige Größenordnung. (Trans. Faraday Soc. 42B. 187—97. 1946. Cambridge.) 116.400

B. L. Dunicz, *Fehlerberichtigung: Eine Anwendung von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen auf den Mechanismus der photochemischen Polymerisation von Acetylen*. Fehlerberichtigung zu der C. 1946. I. 310 referierten Arbeit. (J. chem. Physics 12. 204. Mai 1944. Lwòno, Polen, Univ.) 102.400

R. F. Boyer und R. D. Heidenreich, *Molekulargewichtsuntersuchungen an Hochpolymeren mit dem Elektronenmikroskop*. Es wird über vorläufige Messungen über die Molekulargewichtsverteilung von Polychlorstyrol berichtet. Die angewandte Methodik zur Isolierung einzelner polymerer Moll. bestand darin, *n*-Propylalkohol als Fällungsmittel einer 1 bis 0,0001%ig. Lsg. von Polychlorstyrol in Bzl. zuzugeben, einige Tropfen des erhaltenen Gemisches auf einem Film zu verdampfen u. den Verdampfungsrückstand elektronenmikroskop. zu untersuchen. Die Lsgg. mit einer Polymerkonz. oberhalb 0,001% erwiesen sich als trübe, die verdünnteren als vollkommen klar. Bei den höheren Konz. hatten sich sphär. MM. mit einem Durchmesser von ca. 1 μ gebildet. Es sind dies Aggregate von vielen Moll., die möglicherweise durch das Lösungsm. gequollen sind. Bei Reduzierung der Konz. nimmt der Durchmesser der Teilchen ab u. einige zeigen eine innere Struktur. Man erkennt ein nebelartiges Syst., das aus einer unregelmäßigen schwarzen M. im Zentrum besteht, die von kleinen schwarzen Punkten umgeben ist. Bei den niedrigsten Konz. treten diese kleinen schwarzen Punkte allein auf. Es wird angenommen, daß diese Punkte, die einen Durchmesser von 60—250 Å haben, entweder einzelne polymere Moll. oder Aggregate von nur wenigen Moll. darstellen. Betreffs der Beziehung zwischen dem gemessenen Durchmesser der Teilchen u. dem Mol.-Gew. kommen Vff. auf Grund der vorliegenden Unters. zu dem Ergebnis, daß der Teilchengrößendurchmesser sich mit der Quadratwurzel des Mol.-Gew.

ändert. Die auf dieser Grundlage erhaltenen Molekulargewichtsverteilungskurven haben die erwartete Form, das hieraus abgeschätzte mittlere Mol.-Gew. ist jedoch 4–5 mal größer als die nach anderen Methoden erhaltenen Werte. Es wird zum Schluß noch kurz auf die Rolle der elektr. Ladungen bei der Stabilisierung isolierter polymerer Moll. eingegangen. (J. appl. Physics 16, 621–39. Okt. 1945. Midland, Mich., Dow Chem. Co.) 110.400

A. Dobry, *Untersuchungen über die Koazervation*. V. Mitt. *Fraktionierung von Makromolekülen durch Koazervation*. (IV. vgl. J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 42. [1945.] 92; vgl. auch C. 1942. I. 466.) Durch Extraktion des Koazervats aus Polyvinylacetal u. Bzn. mit Bzn. kann der polymeruneinheitliche makromol. Stoff sehr wirksam in polymereneinheitliche Fraktionen zerlegt werden. Durch wiederholte Fraktionierung werden 2 Prodd. erhalten. Der Zähigigkeitswert (Grundviscosität) des einen ist proportional dem Mol.-Gew.; es wird daher angenommen, daß es aus Fadenmoll. besteht. Bei dem anderen Prod. besteht diese Proportionalität nicht, was auf Verzweigung zurückgeführt wird. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 42. 109–13. Okt./Nov./Dez. 1945. Paris, Inst. Biolog. physico-chim.) 102.400

Paul J. Flory, *Thermodynamik hochpolymerer Lösungen*. (Vgl. C. 1942. II. 270.) An Hand der Modellvorstellungen von MEYER (C. 1935. I. 3410) werden die hochpolymeren Lsgg. statist.-mech. behandelt. Für die Mischungsentropie ergibt sich dabei $\Delta S = -k[(n/\beta) \ln v_1 + N \ln v_2]$ (n = Mole Lösungsm., N = Mole Polymeres, v_1 u. v_2 Volumenfraktionen, β = Anzahl der Lösungsmittelmoll., die durch Segmente der polymeren Kette ersetzbar sind). Aus der Theorie folgt weiter, daß die krit. Zus. der hochmol. Lsgg. bei geringen Konz. liegt. (J. chem. Physics 10. 51–61. Jan. 1942. Linden, N. J., Standard Oil Development Co.) 102.400

Turner Alfrey, J. David Justice und Samuel J. Nelson, *Der Einfluß der Art des Lösungsmittels und der Temperatur auf die spezifische Viscosität von Polystyrolösungen*. Es wird die spezif. Viscosität η_{sp}/c für verschied. Polystyrolfraktionen bei 20, 40 u. 60° bei verschied. Lösungsmittelgemischen bestimmt. Für das Lösungsmittelpaar Toluol–Butanol ergibt sich, daß steigende Mengen Butanol zu einer regelmäßigen Abnahme für $[\eta]$ führen; am Fällungspunkt ist $\eta_{sp}/c \sim 2,0$. Qualitativ ähnlich sind die Ergebnisse für das Lösungsmittelpaar Toluol–Heptan u. Methyläthylketon–Heptan. Ebenso wie das Verh. von $[\eta]$ bei methyläthylketonhaltigen Lösungsmitteln zeigt auch dasjenige der Fällungspunkte von Polystyrol aus Toluol unter Verwendung von einem Butanol–Heptan-Gemisch Abweichungen von den Vorstellungen über die Kohäsionsenergiedichte. Bei der Darst. von η_{sp}/c als Potenzreihe zeigt die für die annähernde Berechnung benutzte Konstante k' in schlechten Lösungsmitteln einen höheren u. in guten Lösungsmitteln einen niedrigeren Wert. (Trans. Faraday Soc. 42B. 50–56. 1946. Brooklyn, Polytechn. Inst.) 116.400

P. M. Doty, W. A. Affens und B. H. Zimm, *Die Bestimmung der Makromolekulargestalt in verdünnter Lösung durch Lichtstreuung*. (Vgl. C. 1947. 176.) Vff. bestimmen das Verhältnis der relativen Intensitäten des unter gleichen Winkeln zum Einfallsstrahl vorwärts u. rückwärts gestreuten Lichtes beim Durchgang des Lichtes der 5460-Å-Linie einer Hg-Lampe durch Lsgg. verschiedenster Konz. von Polystyrol (I) u. Tabakmosaikvirus (II) in verschied. Lösungsmitteln. Auch wurden ergänzende Messungen der Viscosität u. des osmot. Druckes durchgeführt. Für bestimmte einfache Teilchenmodelle läßt sich dieses Verhältnis als Funktion der Beobachtungswinkel u. der Teilchengröße darstellen. Als Asymmetriekoeff. q wird das um 1 verringerte Verhältnis eingeführt u. danach als Maß für die Teilchenlänge bzw. den mittleren Abstand der beiden Endgruppen bei Moll. vom losen statist. Knäeltyp verwendet. Es wird q als Funktion von Konz., Lösungsvermögen u. Mol.-Gew. der Polymerenteilechen bestimmt. Extrapolation auf unendliche Verdünnung führt zum „wahren“ Asymmetriekoeff. $[q]$, der als eine Molekularkonstante angesehen werden kann u. ein Maß für die Ausdehnung der Moll. im Raume darstellt. Es werden ganz charakterist. Größenbereiche für q erreicht, je nachdem die streuenden Teilchen näherungsweise kugelig, stäbchenförmig oder von der Form des „Zufallsknäuels“ sind. Es wurden hiernach die mittleren Abstände der Endgruppen bei I berechnet. Diese erwiesen sich als proportional der Quadratwurzel aus dem Mol.-Gew., jedoch als 3,5-fach größer, als sie sich für ideale Moll. mit freier Rotation statist. errechnen, was auf Vorliegen ster. Hinderung z. B. durch die Lösungsmittelmoll. hindeutet. Überhaupt erweist sich hiernach die Molekülgröße bzw. Raumerfüllung der I-Teilchen als vom Lösungsm. abhängig u. ist für schlechte Lösungsmittel geringer als für gute. Zur Erklärung der beachtlichen Abhängigkeit der $[q]$ -Werte wie der noch viel größeren der wahren Viscosität $[\eta]$ von dem Lösungsvermögen der Lösungsmittel nehmen Vff. zeitweilige Solvatisierungsvorgänge an, welche infolge vorübergehender Eingliederung von Lösungsmittelmoll. in die Polymerenkette damit die Ausdehnung derselben wie auch $[\eta]$ stark vergrößern. Die

[η]-Bestimmungen an II-Lsgg. in reinem u. gepuffertem W. deuten auf stäbchenförmige Molekülgestalt u. ergeben für das II-Mol. eine Länge von 2750 Å in bester Übereinstimmung mit dem von anderer Seite erhaltenen elektronenmk. Wert von 2800 Å. (Trans. Faraday Soc. 42B. 66—81. 1946. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst. of Brooklyn.) 300.400

Maurice L. Huggins, Vergleich der Strukturen von gedehnten linearen Polymeren. Verglichen wurden die röntgenograph. Untersuchungsergebnisse über die Strukturen von kristallinem Se u. Te, gedehntem amorphen S, Polyäthylen, Polyisobutylen, Polyvinylalkohol, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyoxyäthylen, Polyoxyäthylen, Polyäthylendisulfid, Polyäthylentetrasulfid u. Polyphosphornitridchlorid. In den meisten Fällen ergab sich, daß der Identitätsabstand in Richtung der Kettenachsen u. die erwarteten interatomaren Abstände u. Valenzwinkel in Übereinstimmung sind mit der Annahme, daß die Kettenatome eine reguläre Spirale bilden, welche in jeder Kette gleichgerichtet u. von gleichmäßiger Höhe ist. (J. chem. Physics 13. 37—42. Jan. 1945. Rochester, N. Y., Eastman Kodak Co.) 110.400

A. Dobry, Vereinfachung der Messung des osmotischen Drucks von synthetischen Makromolekülen. Bei hochpolymeren Lsgg. nimmt der osmot. Druck in der Nähe des krit. Lösungspunktes, der durch die Wahl des Lösungs- bzw. der Temp. erreicht werden kann, proportional der Konz. zu. Es ist daher zur Mol.-Gew.-Best. nur eine Messung bei beliebiger Konz. in der Nähe des krit. Lösungspunktes nötig. Die Gültigkeit dieses Befundes wird an den Systemen Celluloseacetat—A.—Chlf., Polystyrol—Ae.—CCl₄ u. Polyvinylacetat—Bzn. nachgewiesen. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 42. 114—16. Okt./Nov./Dez. 1945. Paris, Inst. Biolog. physico-chim.) 102.400

Geoffrey Gee, Die Wechselwirkung zwischen Kautschuk und Flüssigkeiten. X. Mitt. Einige neue experimentelle Prüfungen einer statistischen thermodynamischen Theorie der Systeme Kautschuk-Flüssigkeit. (Vgl. C. 1947. 833.) Es werden experimentelle Werte über den Einfl. der Vulkanisation, der Dehnung u. der Temp. auf die Quellung von Kautschuk in verschied. Fl. zusammengestellt. Aus ihnen läßt sich der allg. Schluß ziehen, daß die von HUGGINS vorgeschlagene Gleichung für die freie Verdünnungsenergie $\Delta G_0 = R \cdot T \{ \ln(1 - v_r) + v_r + \mu v_r^2 \}$ in ihrer Anwendbarkeit beschränkter ist, als ursprünglich angenommen wurde. Sie gibt zwar die isotherme Änderung mit der Zus. für die freie Energie eines hochpolymeren Flüssigkeitsgemisches mit geringer Mischungswärme, wobei μ als empir. Parameter behandelt werden kann, richtig wieder. Man kann deshalb die kolligativen Eigg. des Gemisches bei bestimmter Temp. mit hinreichender Genauigkeit unter Verwendung nur eines veränderlichen Parameters berechnen. Da die Unabhängigkeit von μ von v_r nur durch die ungefähre Aufhebung der Konzentrationsabhängigkeit der Konstanten A u. B zustandekommt, kann die vorgeschlagene Gleichung nicht zur Ermittlung der Verdünnungswärme oder -entropie dienen. Bei beträchtlicher Mischungswärme ist also obige Gleichung selbst bei konstanter Temp. nicht genau. Wenn der hochpolymere Stoff sich dem Sättigungswert nähert, wird die Abhängigkeit von ΔG_0 von der Zus. erheblich geringer als erwartet; die Theorie unterschätzt somit das Ausmaß, bis zu welchem das Quellungsvermögen eines Polymeren von äußeren Bedingungen oder Strukturänderungen abhängt. Eine Unters. des Ursprungs dieser Anomalien erfordert eine krit. Prüfung der Grundlagen der Ausgangsgleichung sowie anderer statist. Theorien über die Lsgg. Polymerer. (Trans. Faraday Soc. 42B. 335—50. 1946.) 116.400

Paul E. Wack, Phasenübergänge bei tiefen Temperaturen in natürlichem und synthetischem Kautschuk. Phasenübergänge im natürlichen u. synthet. Kautschuk wurden bei Temperaturveränderungen zwischen +25 u. —75° C studiert. Dabei wurden auch die funktionalen Beziehungen zwischen Druck, Temp. u. Zeit bei konstanter Länge des Probestückes u. die Längenänderung als Funktion der Temp. u. Zeit bei konstantem Druck festgestellt. Eine selbstschreibende Druck—Zeit—Temp.-Maschine, die schon eine Maximalverschiebung um 0,1 mm anzeigt, wurde entworfen, was für die Beobachtung der Krystallisation von höchster Bedeutung ist. Bei —20° C wird der maximale Anteil der Krystallisation erreicht. Aus den angegebenen Kurven ersieht man deutlich die Abnahme des Druckes bei der Krystallisation. Aus den Druck—Temp.-Kurven erhält man die innere Energie u. Entropie als Funktion der Elongation. Die Angaben dieser Arbeit gehen über alle bisher hierüber veröffentlichten hinaus. (Physic. Rev. [2] 69. 52. 1/15. 1. 1946. Notre Dame Univ.) 333.400

L. R. G. Treloar, Die Elastizität eines Gitters aus langkettigen Molekülen. II. Mitt. (I. vgl. C. 1945. II. 1712.) Im Anschluß an die I. Mitt. wird die kinet. Theorie der Elastizität von WALL erweitert u. zur Berechnung der Energiefunktion der Streckung von Kautschuk verwendet. Das Ergebnis ist die Beziehung $W = \frac{1}{2} NkT (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)$, worin W die Energie der Streckung pro ccm, N die Zahl der Moll. pro ccm u. $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ die

Seitenlänge eines rechteckigen Blocks, zugleich die Halbachsen des Deformationseilipsoides bedeuten. — Für konstantes Vol. muß $\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 = 1$ sein. Es wird u. a. gezeigt, daß der Widerstand gegen Scherung in einer Fläche senkrecht zur vorangegangenen Streckung umgekehrt proportional der Streckung ist. (Trans. Faraday Soc. 39. 241—46. Sept./Okt. 1943. Wellwyn Garden City, Herts.. British Rubber Producers Res. Ass.) 147.400

B. A. Mrowca, S. L. Dart und Eugène Guth, *Rückfederung und Kraftfortpflanzung in natürlichem und synthetischem Kautschuk und handelsüblichen Mischungen*. Aufnahme des zeitlichen Verlaufs der Rückfederung gedehnter Proben von Hevea (I), GR-S (II) u. GR-J (III) u. daraus hergestellten optimal vulkanisierten handelsüblichen Rußmischungen (IV) sowie durch Zusatz von Ruß u. Captax hergestellten Butylkautschukmischungen (V); die zeitliche Verfolgung der dabei stattfindenden raschen Längenänderungen geschah teils photograph., teils durch mechan. Aufzeichnung eines am freien Ende der gedehnten Probe befestigten u. durch Führungsdrähte geradlinig geführten Griffels auf einer durch einen Synchronmotor rasch gedrehten (1800 U/min) Registriertrommel. Es wurden die Kurven für verschiedene starke Dehnungen aufgenommen. Dabei zeigte sich z. B. bei II u. I, IV, daß bei schwachen Dehnungen die Rückfederung nicht vollständig ist, die Länge also nicht auf 0 zurückgeht, sondern ein Minimum durchläuft u. leicht wieder ansteigt, was als Kompressionseffekt gedeutet wird. Durch Anbringung des Registriergriffels in verschied. Abständen vom freien Ende der Proben wurde bei I u. II auch der Verlauf in verschied. Höhenlagen bestimmt u. damit die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Spannkraft innerhalb der elast. Probestäbe ermittelt. Die gesamten Ergebnisse werden ausführlich graph. dargestellt u. am Schluß eingehend auf Grund der Rückfederungstheorie von JAMES u. GUTH (Physic. Rev. [2] 66. [1944.] 33) behandelt u. ausgewertet. (J. appl. Physics 16. 8—19. Jan. 1945. Notre Dame, Ind., Univ.) 300.400

H. E. Greene und D. L. Loughborough, *Einige physikalische Eigenschaften von Elastomeren bei niedriger Temperatur*. Kautschukmischungen können durch die Temp. charakterisiert werden, bei der sie spröde werden, sowie durch die Breite des dazugehörigen Umwandlungsbereichs, u. zwar wird der Übergang vom elast. zum glasartigen Zustand um so schärfer, je länger die Versuchsduer im Vgl. zu den mol. Relaxationszeiten ist. Außerdem sind die gemessenen elast. Eigenschaftswerte in hohem Maße von verschied. physikal. Versuchsbedingungen, wie Form u. Vorgeschichte der Proben usw., abhängig. Es werden Elastizitätskonstanten bei geringen u. mäßigen Dehnungen als Funktion der Temp. bis -60° ermittelt von Naturkautschuk (I), Butylkautschuk (II), Polybutadien (III), Neopren FR (IV), GRS (V) u. Polymethylmethacrylat (VI). Den niedrigsten Umwandlungspunkt besitzt III, es folgen I, V, II u. IV. Weichmacher bewirken Verschiebungen der Kurven nach niedrigen Temperaturen. Zusätze, z. B. Ruß, verringern die Schärfe der Umwandlung ohne Änderung der Lage der Kurven. (J. appl. Physics 16. 3—7. Jan. 1945. Akron, O., B. F. Goodrich Co.) 300.400

D. R. Elliott und S. A. Lippmann, *Die Thermodynamik von Kautschuk bei kleinen Dehnungen*. Nachprüfung des von MEYER u. FERRI (C. 1935. II. 1974) aus eigenen Messungen abgeleiteten Schlusses, daß Gummi bei kleinen Dehnungen der für ideale Elastomere gültigen Beziehung $(\delta E / \delta L)_{P, T=0} = 0$ (E = gesamte innere Energie, L = Probenlänge in der Dehnungsrichtung, P = hydrostat. Druck des Mediums, in dem der Versuch durchgeführt wurde, v = Volumen der Probe, T = absol. Temp.) genügt. Vff. finden beim gleichen Beobachtungsmaterial, daß vielmehr die Beziehung $(\delta E / \delta L)_{v, T=0} = 0$ erfüllt ist u. als neues Kriterium für ideale Elastomere verwendet werden kann. Kautschuk wäre dann danach bis zu Dehnungen von 166% als ideal anzuspochen. Von den drei möglichen Mechanismen für die isotherme Absorption der Dehnungsenergie fällt die Annahme, daß die absorbierte Energie zu einer Valenzwinkelveränderung verbraucht wird, fort, da dies eine Zunahme der inneren Energie bedeuten würde u. mithin zur gewählten Idealitätsbedingung $\delta E / \delta L_{v, T=0} = 0$ in Widerspruch stünde. Dagegen wirken die anderen beiden Möglichkeiten einer mol. Orientierung u. interatomarer Verschiebungen bei der Dehnungsenergieabsorption mit. (J. appl. Physics 16. 50. Jan. 1945. Detroit, Mich., United States Rubber Co.) 300.400

R. E. Rundle, Lester Daasch und Dexter French, *Die Struktur der „B“-Modifikation der Stärke auf Grund von Brechungsdiagrammen von Filmen und Fäden*. Durch Eindunsten einer Stärkelslg. der „B“-Modifikation (Knollen) werden Filme u. Fäden von etwa 0,01 mm Stärke gewonnen. Die Röntgendiagramme deuten auf Baueinheiten aus acht Glucose-resten von rhomb. Struktur der Raumgruppe D_2^1 oder D_2^2 hin. Die Dimensionen sind: $a_0 = 16,0 \text{ \AA}$; $b_0 = 10,6 \text{ \AA}$; $c_0 = 9,2 \text{ \AA}$. Bei der Herst. der Filme und Fäden benutzte Weichmachungsmittel verändern, anders wie bei der Cellulose, die Struktur der Stärke weitgehend. (J. Amer. chem. Soc. 66. 130—134. Jan. 1944. Ames, Ia., Agric. Exp. Station.) 243.400

N. P. Badenhuizen, *Die Quellung von Stärkekörnchen*. Zusammenfassende Übersicht über Struktur u. Quellung der Stärke. Es werden Gründe für die chem. Einheitlichkeit beigebracht, u. es wird gezeigt, daß die Quellung des Stärkekorns nur auf das tangentialen Quellen der einzelnen Schichten infolge deren besonderer Struktur zurückgeführt werden kann. (Trans. Faraday Soc. 42B. 255—59. Amsterdam, Botan. Inst.) 116.400

Monroe E. Freeman, *Wärmekapazität und gebundenes Wasser in Stärkesuspensionen*. Die Wärmekapazität von Stärkesuspensionen mit steigendem Wassergeh. wurde gemessen durch Übertragen der in Kupfergefäße von 30 ccm eingeschlossenen Suspensionen von 0° in 500 ccm W. von 40°. Die Wärmekapazität des 1 g Stärke zugegebenen W. nahm mit steigendem Wassergeh. der Suspensionen gegenüber dem berechneten Wert immer mehr zu, bis die Stärkekonz. auf 77% gesunken war. Dann stieg sie mit weiterer Zunahme des Wassergeh. dem errechneten Wert parallel an. Bei einem Wassergeh. der Suspensionen von mehr als 23% war die Wärmekapazität für eine Suspensionsmenge, die 1 g trockene Stärke enthielt, konstant um 0,0875 cal/° höher als die aus der Summe von Behälter, Stärkemenge u. Wassermenge errechnete. Die Diskrepanz wurde durch die Annahme einer Desorption von gebundenem W. bei Wärmeaufnahme der Suspension gedeutet. Bei einem Wassergeh. von 23% ist noch alles W. von den Stärkemellen gebunden, darüber hinaus zugesetztes W. ist frei. Die für die Desorption des W. erforderliche Wärmemenge bleibt dann bei Erhöhung des Wassergeh. über 23% konstant. (Arch. Biochemistry. 1. 27—39. 1943. Amherst, Mass., Agricult. Exper. Station.) 250.400

G. S. Hartley, *Diffusion und Quellung von Hochpolymeren*. I. Mitt. *Quellung und Lösung eines hochpolymeren Festkörpers als Diffusionsprozeß*. In einem sich selbst überlassenen bin. Diffusionssystem aus einem hochpolymeren Festkörper u. seinem Lösungsm. kann die Zeit- u. Ortsabhängigkeit der Konz. des Lösungsm. durch einen Diffusionskoeff. dargestellt werden, der invers mit dem Konzentrationsgradienten variiert, so daß er im Gel, der eigentlichen Quellungszone mit ihrem relativ niedrigen Konzentrationsgradienten, ein Maximum erreicht. Die hierbei erfolgende Quellung besteht nun nicht in einer Gegen-Diffusion der Hochpolymerenteilechen, sondern in einer wirklichen Fließbewegung des gesamten Gels mit einer Geschwindigkeit, die innerhalb desselben mit der Entfernung von der sogenannten inneren Grenzfläche gegen den ungequollenen Festkörper zunimmt, sofern z. B. durch Wandbehinderung die Quellung nur in einer Richtung, d. h. entgegen der Diffusionsrichtung, erfolgen kann. Der abweichende Diffusionsverlauf bei Trocknung läßt sich aus den veränderten Randbedingungen erklären, aus denen folgt, daß der Diffusionskoeffizient des nahezu trockenen Polymers viel niedriger ist als der des stark gequollenen Materials u. daher die letzten Spuren des Lösungsm. nur sehr langsam aus gequollenen Proben heraustreten, der Trocknungsvorgang also längere Zeiten benötigt als der Quells- u. Lösungsvorgang. (Trans. Faraday Soc. 42B. 6—11. 1946. Maidenhead, Courtaulds Ltd., Res. Labor.) 300.400

Conmar Robinson, *Diffusion und Quellung von Hochpolymeren*. II. Mitt. *Die Orientierung von Polymerenmolekülen, welche die Diffusion in einer Richtung begleitet*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die bei Lösungsmitteldiffusion in einer Richtung in einem hochpolymeren Festkörper erfolgende tatsächliche Fließbewegung der gebildeten Quellungszone (Gel) in ihrer Gesamtheit (s. vorst. Ref.) stellt für das Polymer eine Streckung dar, so daß mithin eine mindest teilweise Orientierung u. Ausdehnung der Makromoll. in der Diffusionsrichtung zu erwarten ist. Zur Erfassung derselben verfolgt Vf. an handelsüblichen Celluloseacetatproben verschied. Stärke u. mit verschied. Weichmachern u. Geh. derselben die Quellung in Aceton bzw. Methyläthylketon polarisationsmikroskopisch. Die durch Vgl. mit einer bekannten Polarisationsfarbenskala annähernd ermittelte Stärke der Doppelbrechung, welche bekanntlich als Maß für die Orientierung anzusehen ist, wurde dabei laufend in der Diffusionsrichtung verfolgt. Dabei ergab sich, daß die hervorgerufene Doppelbrechung proportional der Dicke der verwendeten Probe ist, was als Beweis dafür angesehen wird, daß sie eine direkte Folge eines Streckungsprozesses ist u. nicht irgendwelchen Scherungseffekten infolge einer Geschwindigkeitsverteilung des Flusses zuzuschreiben ist. Weiter zeigt sich hiernach, daß die maximale Orientierung nicht dort erscheint, wo die Quellung am stärksten ist, weil hier infolge Verdünnung bereits Relaxation stattfinden kann. Die maximale Doppelbrechung entsprach bei diesen Verss. derjenigen, wie sie durch eine mechan. Streckung um 12% des gleichen Materials nach Quellung in einem Methyläthylketon-Butylacetat-Gemisch auftrat. Bei einer derartigen mechan. erzielten Vororientierung hängt die Form der Doppelbrechungskurve bei Diffusion vom Winkel zwischen Streckungs- u. Diffusionsrichtung ab, wobei sich zeigt, daß die Überlagerung beider Effekte nicht rein additiv verläuft. (Trans. Faraday Soc. 42B. 12—17. 1946. Maidenhead, Courtaulds Ltd., Res. Labor.) 300.400

D. R. Morey und J. W. Tamblin, *Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung in Hochpolymeren mittels Löslichkeitsgrenzen*. Mit Hilfe der Polymerenfraktionen von be-

kanntem Mol.-Gew., gelöst in Lsgg. von bekannter Zus., ist es möglich, das Löslichkeitsgesetz zu bestimmen, welches eine Beziehung herstellt zwischen dem Punkt der Lösungssättigung u. dem Mol.-Gew. u. der Konz. des gelösten Polymeren. Hat man eine solche Kalibrierung durchgeführt, dann läßt sich die Mol.-Gewichtsverteilung in einer heterogenen Probe des Polymeren bestimmen u. zwar durch Best. einer Kurve, auf der die M. des gesätt. Polymeren zu der Menge des zugesetzten Fällungsmittels zu der Lsg. graph. aufgetragen ist. Experimentell wird hierbei derart vorgegangen, daß man mittels Photozellen die Veränderung der Lichtstreuung der Lsg. bei allmählichem Zusatz eines Fällungsmittels bestimmt. Die Meth. wurde angewandt auf Lsgg. von *Celluloseacetatbutyrat* in Aceton u. Zusatz von verd. Alkohol. Die erhaltenen Ergebnisse waren in guter Übereinstimmung mit gravimetr. erhaltenen Verteilungskurven. (J. appl. Physics 16, 419—24. Juli 1945. Rochester, N. Y., Kodak Res. Laborr.) 110.400

E. Husemann und A. Carnap, *Über die Lagerung der Lockerstellen von Cellulosemolekülen in der Faser*. Es war früher gezeigt worden, daß innerhalb der Cellulosemoll. in Abständen von ca. 500 Glucosesteren Bindungen vorhanden sind, die mindestens 1000 mal schneller gespalten werden als die n. β -glucosid. Bindungen; sie waren als Lockerstellen bezeichnet worden. Neuere, hauptsächlich elektronenmikrosk. Unterss. ergaben mit großer Wahrscheinlichkeit, daß die Lockerstellen in einer Fibrillendicke von mindestens 300 Å regelmäßig in Ebenen senkrecht zur Faserrichtung angeordnet sind. Bei dem Abbau durch Säuren tritt in der Hauptsache an diesen Stellen der Zerfall der Fasern ein. Innerhalb der Abschnitte ist der Abbau unregelmäßig, so daß keine Spaltenbildg. erfolgt. In Übereinstimmung mit dieser Annahme zeigen Kunstfasern diese Art des Zerfalls nicht, da hier infolge der unregelmäßigen Lagerung der Moll. keine Spaltebenen vorhanden sind. (Naturwiss. 32, 79—80. Febr./März 1944. Freiburg/Br., Univ., Chem. Labor., Forschungsabtlg. für makromol. Chem.) 110.400

P. H. Hermans und D. Vermaas, *Die Struktur und der Deformationsmechanismus in Cellulosegelen*. I. Mitt. *Allgemeines Bild eines molekularen Netzwerkes*. Verss. mit Viscosefäden zeigen, daß in erster u. roher Annäherung das Verh. von gequollenen Cellulosegelen bei Deformation u. nachfolgender Trocknung strukturell durch ein mol. Netzwerk mit festen Verknüpfungspunkten infolge Querverbb. chem. oder physikal. Natur erfaßt werden kann. Jedoch führen die quantitativen Ergebnisse zu ganz wesentlich kürzeren Kettenlängen zwischen den Verknüpfungspunkten, als der üblichen KUHNSchen Netzwerktheorie entspricht. (Trans. Faraday Soc. 42B, 155—59. 1946. Utrecht, Holland, Cellulose Res. A. K. U. and Affiliated Co.) 300.400

J. J. Hermans, *Die Struktur und der Deformationsmechanismus in Cellulosegelen*. II. Mitt. *Anwendung der Theorie kurzer Ketten*. (L. vgl. vorst. Ref.) Das allg. Deformationsverh. von Cellulosegelen ist befriedigend durch eine mol. Netzwerkstruktur mit kurzen Kettenstücken zwischen den Verknüpfungspunkten (vgl. vorst. Ref.) erfassbar, wobei die Zahl der statist. Kettenelemente zwischen zwei aufeinanderfolgenden Verknüpfungspunkten invers zum Quellungsgrad des betreffenden Materials zwischen 1 u. 2 liegt. (Trans. Faraday Soc. 42B, 160—65. 1946. Utrecht, Holland, Cellulose Res. A. K. U. and Affiliated Co.) 300.400

Wolfgang Pauli, *Viscosität und Ladung des Albuminions*. Die Überführung der zwitterion. Form eines elektrolytfreien, wasserlös. Proteins in die einsinnig ion. — z. B. durch steigenden HCl-Zusatz — verursacht einen Anstieg der Viscosität (η) unter gleichzeitiger Aufladung der Proteinionen. Mit Annäherung der Protonaufnahme an die Grenze der Säurebindung durch das Protein bildet sich ein Optimum der Viscosität aus, an das sich bei weiterer Säurezugabe ein Abfall von η anschließt. Vf. versuchte Einblick in den Mechanismus dieses Abfalles u. seine Abhängigkeit von der Natur u. Verteilung der Ionen im Felde des Eiweißions (I) zu bekommen. Im Optimum von η zeigt das positive Albuminion (II) ca. 79% der möglichen Höchstaufnahme an H^+ , was einer Ladungszahl von ~ 80 entspricht. Für 0,88%ig. u. 1%ig. Serumalbuminlsgg. zeigte jeweils die Ladungszahl für das η -Optimum ungefähr den gleichen Wert, trotz der verschied. Lage desselben. Die Abnahme der freien Ladung des II ist die Folge einer Gehalterhöhung der Gegenionen durch Säure- oder Salzzugabe. Im 1. Fall steigt die Wertigkeit des Proteinions, im 2. Fall bleibt sie konstant; letztere Möglichkeit wurde für die folgenden Verss. benützt. Der η -Abfall wird durch Variation der Nebenionen (d. h. mit dem Koll. gleichsinnig geladenen Ionen) nicht erheblich beeinflußt. Untersucht wurden die Alkaliionen u. NH_4^+ , das einen etwas stärkeren depressor. Effekt auf η zeigt, während die ersteren sich in ihrer Wirksamkeit nicht differenzieren. Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} u. Mg^{++} haben bis zur 0,03n Konz. quantitativ dieselben Effekte wie Na^+ , erst bei höheren Konz. treten stärkere depressor. Wrkgg. auf. Folgende Reihenfolge der Wirksamkeit gilt: $Ba > Sr > Ca$. Die Wrkg. des Mg^{++} bleibt bei höchster Konz. (0,06n) noch wesentlich hinter der des Na^+ zurück. Bedeutend stärkeren depressor. Effekt zeigen die Gegenionen auf das II, wobei die Wrkg. in der Reihe

Cl' < Br' < J' < Cl₃C—COO' < SCN' zunimmt. Noch wirksamer sind höherwertige Gegenionen, wie z. B. SO₄''. Diesem η-Abfall bei den verschied. Gegenionen entspricht ein Absinken ihrer Aktivitätskoeffizienten, die sich aus potentiometr. Messungen im DONNAN-Gleichgewicht ableiten lassen. Durch Verwendung einer geeigneten Grundkonz., ~ 2 · 10⁻⁶ Mol Serumalbumin u. einfacher oder niedriger Vielfacher des Grundgeh. 2 · 10⁻⁴-n. Salz im η-Optimum, ließ sich zeigen, daß die durchschnittliche Abnahme der freien Teilchenladung um einen Bruchteil der einfachen Ladung als ausgiebige η-Abnahme des positiven I bemerkbar wird. Aus dem relativen Abfall von η mit den verschied. Gegenionen konnte eine plausible Schätzung der Aktivitätskoeffizienten der Gegenionen (Cl' u. SCN') des II abgeleitet werden. Vf. erklärt das Verh. des II im η-Optimum durch eine Zunahme des Teilchenvol. infolge Lockerung u. Aufspreizung der im Eiweißteilchen vorliegenden Assoziate seitens der intraion. Abstoßungskräfte. Dieses Lockeraggregat wird mit Abnahme der freien Teilchenladung, als Folge der Inaktivierung u. Anlagerung der Gegenionen, unter entsprechendem η-Abfall zu einem dichteren Assoziat rückgebildet, doch auf Grund des Vorhandenseins intramol. noch wirksamer einsinnig ion. Kräfte kann die Viscosität nicht bis auf den Ausgangswert des zwitterion. Proteins absinken. Die Gleichwertigkeit der Nebenionenwrkg. läßt sich durch die größere Abstoßung der stärker geladenen Nebenionen von dem bei hoher Feldstärke geprüften II erklären. Mit stärkerer Abnahme der freien Ladung des II durch erhöhten Salzzusatz treten die höherwertigen Nebenionen näher an die Kolloidoberfläche u. erhöhen ihren „Entlastungseffekt“ durch Beeinflussung der Gegenionenaktivität, was sich in einer geringeren Viscositätsabnahme als bei einwertigen Ionen zeigt (Mg⁺⁺). Das abweichende Verh. der Erdalkaligruppe legt eine Doppelsalzbldg. von Proteinchlorid u. Erdalkalichlorid nahe. (Helv. chim. Acta 28. 1426—43. 1/12. 1945. Zürich, Univ., Chem. Inst.) 248.400

George Scatchard, Allan C. Batchelder und Alexander Brown, *Darstellung und Eigenschaften von Serum- und Plasmaproteinen*. VI. Mitt. *Osmotische Gleichgewichte in Lösungen von Serumalbumin und Natriumchlorid*. Der osmot. Druck u. die Verteilung von NaCl durch eine gegen Albumin undurchlässige Membran in wss. Lsgg. von Rinderalbumin u. NaCl wurden bei 25° gemessen, wobei die Albuminkonz. von 1—6%, die NaCl-Konz. von 0,05—0,2 mol. u. das pH von 4,2—8,2 variierten. Es ergab sich, daß der log der Salzkonz. in diesem Bereich auf beiden Seiten der Membran (das Verhältnis beider Werte zueinander) proportional der Albuminkonz. u. angenähert umgekehrt proportional der Salzkonz. war. Die Auswertung dieser Ergebnisse zeigte, daß ein solches Verhältnis von einer Bindung von ca. 6 Salzionen auf ein Albuminmolekül bedingt wird. Hierbei ist anzunehmen, daß das Cl-Ion gebunden wird. Der osmot. Druck wurde als Quadratfunktion der Albuminkonz. gefunden. Die Ergebnisse wurden mittels eines Osmometers erhalten, welches dem OAKLEY-Apparat entsprach; Diagramm hiervon sowie eingehende Erörterung im Original. Das Mol.-Gew. von Rinderalbumin ergab sich zu ca. 69000. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2320—29. Nov. 1946. Massachusetts Inst. of Technol., Chem. Dep.) 178.400

George A. Boyd, *Die Denaturierung der Eiweißkörper durch ultrahohe Schwingungen*. Elektromagnet. Schwingungen in einem Bezirk ultrahoher Schwingungen lassen eine neue Meth. für die Erkenntnis der Struktur der Eiweißmoll. erkennen. Aus dielektr. Beobachtungen ist bekannt, daß Eiweißmoll. nicht in der Lage sind, bei Frequenzen oberhalb 10⁷ Umdrehungen pro Sek. (unter 30 m) zu schwingen. Bei höheren Frequenzen tritt jedoch Atom- u. Elektronenpolarisation auf. Während jeder halben Schwingung wird in dem Mol. durch Polarisation ein Stück abgebrochen u. auf die Nullstufe gebracht. Die vorhandene Spannung wird das Mol. in starke Schwingungen versetzen mit Ausnahme bei einer bestimmten Frequenz *f_r*, wo die mol. Energieabsorption sehr groß wird. Diese Frequenz wird von der gesamten Molekülschwingung nach Art eines Zwei-Körper-Oscillators abhängen, wobei die M. des Mol. als ein Körper u. die prosthet. Gruppe als zweiter wirkt. Infolge der wenig wirksamen Kraft der H-Brückenbindungen u. der kleinen Zahl, die zum Zweck der Denaturierung ausgebrochen werden muß, wird bei der Polarisation genügend Energie absorbiert, um den Eiweißkörper zu denaturieren. Wird die prosthet. Gruppe ausgebrochen, so tritt eine weitere Denaturierung ein. (J. chem. Physics 14. 351—52. Mai 1946. New York, Rochester, Univ.) 160.400

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

H. W. Heine, D. L. Cottle und H. L. van Mater, *Der Vergleich von Zirkontetrachlorid mit Aluminiumchlorid als Friedel-Crafts-Katalysator*. Zirkontetrachlorid (I) wird mit Aluminiumchlorid (II) als Katalysator der Rk. zwischen Toluol u. Acetylchlorid durch Best. der Ausbeute an *p*-Methylacetophenon (III) nach der Meth. von O. C. DERMER, WILSON, JOHNSON u. V. H. DERMER (C. 1942. I. 2515) u. von DERMER u. BILLMEIER (J. Amer. chem. Soc. 64. [1942]. 464) verglichen. I ergibt bei 0° u. 100° bessere,

aber ungleichmäßigere Ausbeuten an III. Bei größeren Ansätzen ist intensives Rühren erforderlich. Ein Kurvenbild erläutert die Ergebnisse. (J. Amer. chem. Soc. 68. 524. März 1946. New Brunswick, N. J., Rutgers Univ.) 278.416

H. L. Simon, Ad. Kaufmann und H. Schinz, *Synthese von dl-β-γ-Dihydroxylavandulol*. Es wird ein Isomeres des Citronellols, das *dl-β-γ-Dihydroxylavandulol* (2.6-Dimethyl-5-oxymethylhepten-[2]) synthetisiert aus Isoprenhydrobromid u. Na-Isopropylmalonester über *Isopentenylisopropyllessigsäure*. Ein weiteres Isomeres, das 2.6-Dimethyl-5-oxymethylhepten-(3) entsteht aus der Kondensation von β-Methylcrotonaldehyd mit α-Bromisovaleriansäureäthylester über 2.6-Dimethyl-4-oxo-5-carbäthoxyhepten-(2), die 4-Br-Verb. u. das 2.6-Dimethyl-5-carbäthoxyheptadien-(2.4) bzw. das 2.6-Dimethyl-5-carbäthoxyhepten-(3). Ein Isomeres des Lavandulols (dieses vgl. SCHINZ, C. 1943. I. 1370; NAVES, C. 1946. I. 560), das 2.6-Dimethyl-5-oxymethylheptadien-(1.3), wird gewonnen aus α.γ.δ-Tribromisooheptansäureäthylester über 2.6-Dimethyl-5-carbäthoxy-6-oxoheptadien-(1.3) u. 2.6-Dimethyl-5-carbäthoxyheptatrien-(1.3.5). Isopentenylmalonäthylester reagierte nicht mit Methylmagnesiumbromid im Sinne einer Bldg. von 2.6-Dimethyl-5-carbäthoxy-6-oxohepten-(2).

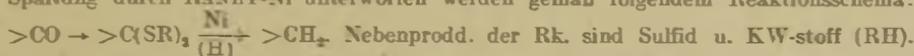
Versuche: *Isoprenhydrobromid*, C₅H₉Br, aus wasserfreiem Dimethylvinylcarbinol mit PBr₃, Kp.₁₅₀ 82—83°. — *Isopentenylisopropylmalonester*, C₁₅H₂₆O₄, aus vorst. mit Na-Isopropylmalonester in Diäthylcarbonat (vgl. WALLINGFORD, THORPE u. HOMEYER, C. 1943. I. 2083) bei 95—103°, Kp._{0.14} = 77°; D.₁₈⁴ = 0,9810; n_D¹⁸ = 1,4510. — *Isopentenylisopropyllessigsäure*, C₁₀H₁₈O₂, vorst. Ester wird verseift, die freie Säure bei 160—170°/12mm decarboxyliert, Kp._{0.02} 75°; D.₁₈⁴ = 0,9257; n_D¹⁸ = 1,4514; *Methylester*, C₁₁H₂₀O₂, mit Diazomethan, Kp.₁₂ 84°; D.₁₇⁴ = 0,8957; n_D¹⁷ = 1,4398. — 2.6-Dimethyl-5-oxymethylhepten-(2), C₁₀H₂₀O, aus vorst. mit Na in A., Wasserdampfdest., D.₁₈⁴ = 0,8603; n_D¹⁸ = 1,4572. *Allophanat*, C₁₂H₂₂O₃N₂ mit äther. Cyansäure, F. 121—122°. — 2.6-Dimethyl-4-oxo-5-carbäthoxyhepten-(2), C₁₂H₂₂O₃, aus β-Methylcrotonaldehyd mit α-Bromisovaleriansäureester nach REFORMATZKY, Kp.₁₁ 121—122°; D.₂₀⁴ = 0,9800; n_D²⁰ = 1,4626. — 2.6-Dimethyl-5-carbäthoxyäthylheptadien-(2.4), C₁₂H₂₀O₂, aus vorst. mit PBr₃ in PAe. mit Pyridin, Kp.₁₂ 102—110°. — 2.6-Dimethyl-5-oxymethylhepten-(3), C₁₀H₂₀O, aus vorst. mit Na in A., Kp.₁₂ 92—95°; D.₁₈⁵ = 0,8573; n_D¹⁸ = 1,4594, oder aus nachst. mit Na in A., D.₂₃⁴ = 0,8452; n_D²³ = 1,4487. *Allophanat*, C₁₂H₂₂O₃N₂, F. 143 bis 144°. — 2.6-Dimethyl-5-carbäthoxyhepten-(3), C₁₂H₂₂O₂, aus nachst. mit Zn in Eisessig, Kp.₁₂ 101—104°. — 2.6-Dimethyl-4-brom-5-carbäthoxyhepten-(2), C₁₂H₂₁O₂Br, aus der 4-Oxyverb. mit PBr₃, Kp.₁₂ 108—112°. — α.γ.δ-Tribromisooheptansäureäthylester, C₆H₁₅O₂Br₃, aus Isoheptenylsäurechlorid (vgl. STAUDINGER, Helv. chim. Acta 5. [1922.] 743) mit Br u. anschließender Behandlung mit A., Kp._{0.04} 120—121°, D.₁₅⁴ = 1,8487; n_D¹⁵ = 1,5453. — 2.6-Dimethyl-5-carbäthoxy-6-oxoheptadien-(1.3), C₁₂H₂₀O₃, aus vorst. mit Aceton nach REFORMATZKY, Kp.₁₁ 112—118°. — 2.6-Dimethyl-5-carbäthoxyheptatrien-(1.3.5), C₁₂H₁₈O₂, aus vorst. mit PBr₃ + Pyridin, Kp.₁₁ 101—104°. — 2.6-Dimethyl-5-oxymethylheptadien-(1.3), C₁₀H₁₈O, aus vorst. mit Na in A., Kp.₁₁ 94—97°. *Allophanat*, C₁₂H₂₀O₃N₂, F. 114—116°. (Helv. chim. Acta 29. 1133—44. 1/8. 1946. Zürich, TH, Org.-chem. Labor.) 202.459

Martin Maglio und Charles A. Burger, *Die Anwendung von Calciumcarbid bei der Synthese von Isopropylidenglycerin*. Die Darst. von *Isopropylidenglycerin* wird durch Anwendung eines oberflächenakt. Katalysators u. durch Verwendung von *Calciumcarbid* als Trockenmittel verbessert. Hierbei werden 95%ig. *Glycerin*, Solventnaphtha, *Aceton*, *Calciumcarbid* u. „*Advaxel 15*“ (= Na-Salz von sulfonierten Petroleum-KW-stoffen) unter Rühren 1 Stde. u. nach Zugabe weiterer Mengen *Calciumcarbids* weitere 3 Stdn. erhitzt, Ausbeute 84%; Kp.₁₁ 79—81°, n_D²⁵ = 1,4325 D.₂₅⁴ = 1,0624. (J. Amer. chem. Soc. 68. 529. März 1946. New York, Advance Solvents and Chem. Corp., Res. Labor.) 278.485

A. A. Petrow, *Über den Einfluß der Säure-Basen-Natur der Katalysatoren auf die Art der Vereinigung von Alkoholen mit Divinylxyd*. (Vgl. Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 11. [1941.] 991.) Vom Vf. wird die Art der Vereinigung von *Alkoholen* mit *Divinylxyd* bei Ggw. von Alkoholat u. Bortrifluorid untersucht. In Übereinstimmung mit den von MARKOWNIKOW (Журнал Русского Физико-Химического Общества [J. russ. physik.-chem. Ges.] 8. [1875.] 23) aufgestellten Gesetzmäßigkeiten erhält man bei Ggw. von Alkoholat sek. Alkohole, deren Bromide nach Oxydation mit Chromsäure u. Red. mit Na-Amalgam Alkoxyethyläthylketone geben. Bei Ggw. von BF₃ erhältliche Monoäther des Erythrols stellen prim. Alkohole dar, da sie bei Dehydratisierung über KOH Alkoxyrene geben u. infolge von Umwandlungen keine Alkoxyethyläthylketone. Den andersartigen Verlauf der Rk. zwischen Alkoholen u. Divinylxyd bei Ggw. von BF₃ führt Vf. auf die Bldg. von Oxoniumkomplexen dieses Oxydes mit BF₃ zurück.

Versuche: 1. Ggw. von Alkoholat. *Erythrolmonomethyläther*, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{OCH}_3$, aus Divinylxyd mit einem 20fachen Überschuß von Methylalkohol, in dem 0,5 g metall. Na gelöst sind, durch 6std. Erhitzen, Fraktionieren bei 30–50 mm, Ausbeute 60%, Kp.₇₂₂ 141,5–141,75°, D.₂₀⁴ = 0,9464, n_D²⁰ = 1,4316; *Acetat*, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$, Kp.₇₂₂ 163 bis 165°, D.₂₀⁴ = 0,9811, n_D²⁰ = 1,4222; *Br-Deriv.*, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}$, Kp.₁₀ 123–129°, D.₂₀⁴ = 1,8238, n_D²⁰ = 1,5265; *Dinitrophenylhydrazon des Methoxymethyläthylketons*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_4$, F. 198,5°. — *Erythrolmonoäthyläther*, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$, Ausbeute 52%, Kp.₇₂₂ 151,25–151,5°, D.₂₀⁴ = 0,9190, n_D²⁰ = 1,4312; *Acetat*, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3$, Kp.₇₂₂ 174–175°, D.₂₀⁴ = 0,9570, n_D²⁰ = 1,4220; *Br-Deriv.*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Br}$, Kp.₁₀ 130–134°, D.₂₀⁴ = 1,7056, n_D²⁰ = 1,5110. — *Dinitrophenylhydrazon des Äthoxymethyläthylketons*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_4$, orange Nadeln, F. 146°. — 2. Ggw. von BF_3 . *Erythrolmonomethyläther*, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{OCH}_3)\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, zu einer auf 0° abgekühlten Lsg. von Divinylxyd in einem 10fachen Überschuß von Methylalkohol werden ca. 0,2 ccm $\text{BF}_3\cdot(\text{CH}_3)_2\text{O}$ gegeben u. die Temp. der Rk. unter 10° gehalten, nach Beendigung der Rk. Zerstörung des BF_3 durch einen geringen Überschuß von KOH: Ausbeute 60%; Kp.₇₂₂ 141,5–142°, D.₂₀⁴ = 0,9447, n_D²⁰ = 1,4310; *Acetat*, Kp.₇₂₂ 164–165,5°, D.₂₀⁴ = 0,9820, n_D²⁰ = 1,4217; *Br-Deriv.*, Kp.₁₀ 136–138°. Beim Stehen bei 15° gibt die Fl. 20% Krystalle, F. 59–61°; wird der Monomethyläther über KOH bei Ggw. von einigen Tropfen $\text{BF}_3\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ dest., wobei die Temp. unter 100° bleiben soll, erhält man *Methoxyppren*, Kp.₇₂₂ 72–74°, D.₂₀⁴ = 0,8270, n_D²⁰ = 1,4442. Verseifung durch 2%ig. H_2SO_4 gibt *Methylcycloketon*. Wird das durch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aus der Lsg. ausgesalzene Keton 12 Std. mit Divinyl in Bzl. bei 125° erhitzt, erhält man *Δ-Tetrahydroacetophenon*, Kp.₇₂₂ 79,5–80°, n_D²⁰ = 1,4698; *p-Nitrophenylhydrazon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_3$, F. 141–142°; *Semicarbazon*, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ON}_3$, F. 165°. — *Erythrolmonoäthyläther*, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}$, Kp.₇₂₂ 150,5–150,75°, D.₂₀⁴ = 0,9194, n_D²⁰ = 1,4308; *Acetat*, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3$, Kp.₇₂₂ 173,5–174°, D.₂₀⁴ = 0,9541, n_D²⁰ = 1,4214. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 16. (78.) 1625–32. 1946. Taschkent, Luftfahrt-Inst., Chem. Labor.) 146. 490

M. L. Wolfrott und J. V. Karabins, *Reduktion der Carbonylgruppe durch hydrierende Spaltung der Thioacetale*. Nach einem Überblick über die bisher angewandten Verff. zur Darst. von 1- u. 2-Desoxyzuckeralkoholen beschreiben Vff. eine neue Darstellungsmeth. für diese Verb., darin bestehend, daß Aldosen oder Ketosen in die entsprechenden Thioacetale bzw. deren Acetate übergeführt u. diese in wss.-alkoh. Lsg. der hydrierenden Spaltung durch RANEY-Ni unterworfen werden gemäß folgendem Reaktionsschema:

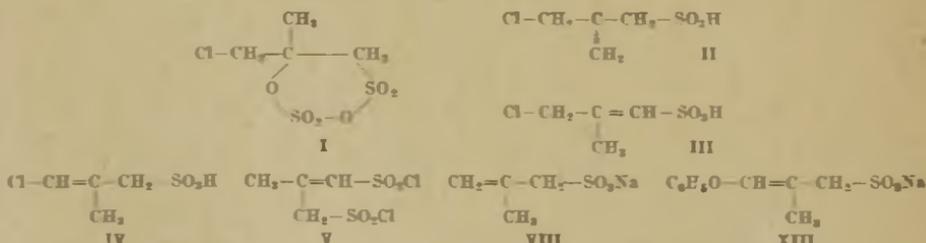


Bei der Rk. wurde Acetaldehyd beobachtet (vgl. auch REEVES u. ADKINS, C. 1942. II. 2012), dessen Bldg. möglicherweise mit dem Reduktionsvorgang verknüpft ist. Das Verf., das die Red. einer Carbonylgruppe in neutralem Medium gestattet, wurde auf eine Reihe anderer Carbonylverb. ausgedehnt u. besitzt demnach allg. präparative Bedeutung, zumal die benötigten Thioacetale in den meisten Fällen leicht zugängliche Verb. darstellen.

Versuche: Darst. des Ni-Katalysators nach MOZINGO u. Mitarbeitern (vgl. J. biol. Chemistry 146. [1942.] 475 u. C. 1945. I. 1238). Zur Entfernung von anhaftendem Alkali wurde das Ni sorgfältig ausgewaschen. — *l-Fucitpentaacetat*, aus *Pentaacetyl-d-galaktose-diäthylthioacetat* durch 5std. Kochen in 70%ig. A. unter Zusatz von RANEY-Ni Ausbeute 66%, Krystalle aus A., F. 126–127°, $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = +20,9^\circ$ ($c = 2,8$ in CHCl_3). Misch-F. keine Depression. — *l-Desoxy-l-sorbitpentaacetat*, in analoger Weise aus *Pentaacetyl-d-glucose-diäthylthioacetat*; Ausbeute 60%, Krystalle aus A., F. 102–103°. Misch-F. keine Depression. $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = +22^\circ$ ($c = 0,7$ in CHCl_3), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +20^\circ$ ($c = 0,5$ in Methanol). — *2-Desoxy-d-mannit-(2-desoxy-l-sorbit)-pentaacetat*, aus *Pentaacetyl-d-fructose-diäthylthioacetat*, Erhitzungsdauer 3 Std.; Ausbeute 20%; Krystalle aus Ae./PAe., F. 85–87°. Misch-F. keine Depression. — Die Acetate können nach den hierfür üblichen Methoden deacetyliert werden. — *l-Fucit*, die *d-Galaktose-diäthylthioacetat* durch 1std. Erhitzen, aus A. Krystalle; Ausbeute 24%, F. 152–153°. Misch-F. keine Depression. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +4,40^\circ$ ($c = 3$ in konz. wss. Boraxlsg.). — Red. einiger einfacher Aldehyde u. Ketone. Zur Überführung in die Thioacetale wurden die Aldehyde bzw. Ketone unter Eiskühlung mit Äthylmercaptan (Molekularverhältnis 0,1:2,7) versetzt unter Zugabe von wasserfreiem ZnCl_2 u. Na_2SO_4 . Das Reaktionsgemisch wurde nach 20std. Stehen bei 5° auf Eiswasser gegossen. Die Ausbeuten waren nahezu quantitativ. Die hydrierende Spaltung des *Benzaldehyddiäthylthioacetals*, die in der oben beschriebenen Weise vorgenommen wurde (Erhitzungsdauer 2 Std.), ergab 65% *Toluol*. Zur Isolierung des KW-stoffes wurde das mit H_2O verd. Reaktionsgemisch fraktioniert dest., Kp.₇₅₀ 110°, n_D²⁵ = 1,498. — *Äthylbenzol*, aus *Acetophenondiäthylthioacetat* in analoger Weise; Ausbeute 66%, Kp.₇₅₀ 134°, n_D^{14,5} = 1,4986. — *Heptan*, aus *Heptanon-2*-u. *Heptandiäthylthioacetat*; Ausbeute 50%

bzw. 40%, Kp_{760} 96–100° bzw. 98–100°, $n_D^{25} = 1,390$ bzw. 1,395. — *Diphenylmethan*, aus *Benzophenondiäthylthioacetal*; Ausbeute 77%. Isolierung durch fraktionierte Dest., Kp_{760} 255°, Identifizierung als 2.4.2'.A'-*Tetranitrodiphenylmethan*, aus Essigsäure, F. 170 bis 173°. — Nachw. des bei der Red. gebildeten Acetaldehyds als 2.4-Dinitrophenylhydrazon, aus Essigester/A., F. 161–163°. (J. Amer. chem. Soc. 66. 909–11. Juni 1944. Ohio State Univ., Chem. Labor.) 237.500

C. M. Suter und Frederick G. Eordwell, *Die Sulfonierung von Methallylchlorid. Die Beweglichkeit der olefinischen Bindung in ungesättigten Sulfonsäuren*. Die Sulfonierung von *Methallylchlorid* mit *Dioxan-Schwefeltrioxyd* liefert ein Gemisch verschied. Produkte. Ca. 40% des SO_2 reagierten unter Bldg. eines cycl. Anhydrids vom Typ des Carbylsulfats (I), wobei Anlagerung an die Doppelbindung stattfindet. Im Gegensatz zu Isobutylen wird *Methallylchlorid* weder polymerisiert, noch tritt Disulfonierung ein. Das restliche SO_2 wirkt substituierend unter Bldg. dreier isomerer *Chlorisobutylensulfonsäuren*. Zur Isolierung der einzelnen Komponenten des Sulfonierungsgemisches wurde mit bestem Erfolg Anilin verwandt, wobei ein Gemisch der isomeren Anilinsalze der Chlorisobutylensulfonsäuren entsteht, neben Anilinsulfat u. wahrscheinlich Anilinphenylsulfamat. Ca. 18% des gesamten Schwefels konnten nach der Säurebehandlung als $BaSO_4$ gefällt werden. Dieses Sulfat muß aus Prodd. der Anilinolyse von I stammen, das als β -*Chlormethyl- β -methyläthionsäureanhydrid* erkannt wurde. Die 3 isomeren Chlorisobutylensulfonsäuren entsprechen den Formeln II, III u. IV. Mit Ammoniak an Stelle von Anilin entsteht ein Gemisch der entsprechenden Ammonsalze, deren S- u. Halogengeh. mit dem des Anilinsalzgemisches gut übereinstimmt. Die Ggw. von Chlorisobutylensulfonsäuren in den Salzgemischen wurde bestätigt durch Isolierung ihrer *Anilin-* u. *Ammonsalze*, durch die Darst. von *Benzylthiuroniumsalzen*, eines *Sulfonamids*, eines *Phenoxyderiv.* u. eines *Isobutylendisulfonats*, die alle als Salze oder andere Deriv. einer Chlorisobutylensulfonsäure analysiert wurden. Die relativen Mengen der Salze von II, III u. IV im Sulfonierungsgemisch sind ca. 40, 25 u. 35%. Dieses Verhältnis der 3 isomeren Sulfonsäuren ergab sich auf Grund einer großen Zahl von Umsetzungen synthet. Präpp., die zum Vgl. herangezogen wurden. Durch Erhitzen des Gemisches der Ammonsalze der Chlorisobutylensulfonsäuren mit Na_2SO_3 u. Behandlung des Reaktionsprod. mit PCl_5 wurde *2-Methylpropen-1.3-disulfonylchlorid* (V) erhalten. Von den 3 isomeren Ammonsalzen kann V nur aus III entstehen, wenn keine Verschiebung der Doppelbindung eintritt. Die Tatsache, daß bei der Ozonisation kein Formaldehyd, aber 82% an Sulfat gefunden wurde, beweist die Richtigkeit der für V angenommenen Struktur. Im Gegensatz hierzu liefert VIII 69% Formaldehyd u. nur 9% Sulfat. Es wurde gefunden, daß die olefin. Bindung in einer Reihe ungesätt. Sulfonsäuren in Ggw. von Alkali beweglich ist. Die Unters. der Vf. zeigen aber, daß die Umlagerung von β - γ -ungesätt. Sulfonaten zu den entsprechenden α - β -Isomeren im Gegensatz zu den β - γ -ungesätt. Carbonsäuren nur langsam u. in beschränktem Umfang verläuft. Die aus den isomeren Ammonsalzen erhaltene Phenoxyverb. hat die Vinylstruktur XIII. Die Sulfonierung von *Methallylchlorid* durch eine *Lsg. von SO_2 in Äthylenchlorid* ergibt vorwiegend I, das hierbei aus der Reaktionsmischung in 50% ig. Ausbeute auskristallisiert. Die Eig. von I wurden untersucht. Die Sulfonierung von *Methallylchlorid* mit chloresulfonsaurem Na ergab ein Gemisch ungesätt. Sulfonsäuren, ähnlich wie bei der Sulfonierung mit *Dioxan-Schwefeltrioxyd*.



Versuche: β -*Chlormethyl- β -methyläthionsäureanhydrid* (I), $C_4H_7O_2ClS_2$, durch Dest. von SO_2 in Äthylenchlorid bei Zimmertemp. unter schwacher Kühlung u. langsame Zugabe (2 Stdn.) von *Methallylchlorid* in Äthylenchlorid zu der auf 0° abgekühlten Lsg. Umkristallisieren des erhaltenen festen Prod. (5% Ausbeute) aus Äthylenchlorid, Rosetten, F. 66–68° (Zers.); ergibt durch Hydrolyse mit NaOH das Salz $ClCH_2-C(CH_2)(OSO_2Na)-CH_2-SO_2Na$; in Chlf. mit überschüssigem Anilin versetzt entsteht über Nacht ein kristallines Prod. aus *Anilinsulfat* (aus A. feine Nadeln, bis 250° beständig) u. *Anilinphenylsulfamat*; Verdampfen des Chlf. ergibt ein rotes, nicht kristallisierendes Öl. — Sulfonierung

von Methallylchlorid mit Dioxan-Schwefeltrioxyd, durch Zugabe von 1,73 Mol Methallylchlorid in Äthylenchlorid zu einer Suspension von Dioxan-SO₃ (2,13 Mol) in Äthylenchlorid unter Rühren bei 0°. Aus der klaren Lsg. wurde durch allmähliche Zugabe von Anilin u. Ae. quantitativ ein Anilinsalzgemisch abgeschieden, F. 130—145°. Seine fraktionierte Krystallisation aus Chlf. gelang nur teilweise, aus der lösl. Fraktion wurde nach Umkrystallisieren aus Chlf. u. Aceton in Form langer Nadeln vom F. 185—195° (Zers.) das *Anilinsalz von II*, C₁₀H₁₄O₃NCIS, isoliert. — Einw. von trockenem NH₃-Gas auf das Sulfonierungsgemisch ergab aus heißem A. oder n-Butylalkohol ein Ammonsalzgemisch, das neben (NH₄)₂SO₄ u. Ammonsulfamat 95% *Ammoniumchlorisobutylensulfonate* von II, III u. IV (35%) enthielt; *Benzylthiuroniumsalz*, C₁₂H₁₇O₃N₂ClS₂, aus dem Ammonsalzgemisch, schm. unscharf (F. 72—90°) u. bildet wahrscheinlich Mischkrystalle der isomeren Benzylthiuroniumsalze. — *1-Chlor-2-methyl-1-propen-3-Na-sulfonat*, C₃H₆O₃ClSNa, durch 2std. Kochen von 1,3-Dichlor-2-methyl-1-propen mit wss. Na₂SO₃-Lsg., neben unlösl. Rückstand (s. unten), aus A. Krystalle, Zersetzungspunkt 305—310°; *Benzylthiuroniumsalz*, C₁₂H₁₇O₃N₂ClS₂, aus 50% ig. A. u. Trocknung über P₂O₅, F. 123,5—125°; *Sulfonamid*, C₃H₆O₃NCIS, durch Einw. von PCl₅ auf das Na-Sulfonat u. anschließend von NH₃, F. 68 bis 69°. — *3-Chlor-2-methyl-1-propen-1-sulfonamid*, C₃H₆O₂NCIS, durch Behandlung der trockenen Ammonsalmischung mit PCl₅ u. Umsetzung des Sulfochlorids in Ae. mit NH₃, aus Bzl., F. 75,5—77°. — *2-Methylpropen-1,3-disulfonylchlorid (V)*, aus dem Ammonsalzgemisch u. Na₂SO₃ unter 24std. Kochen, Fällung mit A. u. Trocknung der Salze bei 110°, Erhitzen mit POCl₃ (7 Std.), Eingießen in W. u. Extraktion mit Chlf., Nadeln, F. 78 bis 79°; oder aus dem alkoholunlösl. Rückstand (s. oben) durch Vermahlen mit PCl₅ u. 24std. Erhitzen auf dem Wasserbad; *Benzylthiuroniumsalz der 1,3-Disulfonsäure*, aus 50% ig. A. Nach mehrstd. Trocknen im Vakuum bei 100°, F. 157—158°. — *2-Methyl-3-phenoxy-2-propen-1-Na-sulfonat (XIII)*, C₁₀H₁₁O₄SNa a) aus der Ammonsalmischung in W. durch Zugabe von Phenol in 33% ig. NaOH u. 3std. Erhitzen, 20% Ausbeute, aus W. lange Nadeln, F. 345—350° (Zers.); *Benzylthiuroniumsalz*, C₁₈H₂₂O₄N₂S₂, F. 145 bis 146°. — b) Aus I u. Phenol in NaOH durch 2std. Erhitzen auf dem Wasserbad, F. 340 bis 345° (Zersetzung). — c) Aus dem Sulfonierungsprod. aus Methallylchlorid u. chlor-sulfonsaurem Na, Extraktion mit 95% ig. A. u. Zugabe von Na-Phenolat. — *Formaldimedon*, durch Ozonisation von XIII in Essigsäure unter Erhitzen auf dem Wasserbad (20 Min.), Eingießen der Lsg. in warmes W., nach 1std. Stehen Neutralisation mit 15% ig. NaOH u. Zugabe von Dimethyldihydroresorcin in A., 33% Ausbeute aus A., F. 191—192°; mit Bromwasser entstand aus XIII *Tribromphenol* aus PAe., F. 92,5—93°. — *2-(Phenoxy-methyl)-2-propen-1-Na-sulfonat (XI)*, C₁₀H₁₁O₄SNa, durch Chlorierung von Methallylchlorid u. Behandlung der Dichloridfraktion (Kp. 125—137°) in Aceton mit Phenol u. K₂CO₃ unter 24std. Erhitzen, 13% Ausbeute, aus A. Krystalle, F. 226—230°; *Benzylthiuroniumsalz*, C₁₈H₂₂O₄N₂S₂, kryst. aus 50% ig. A., F. 117—118°; durch Oxydation von XI mit wss. KMnO₄ bei 0°, Erhitzen zum Sieden, Ansäuern mit HCl u. Extraktion mit Ae. entsteht *Phenoxyessigsäure*, aus PAe. Platten, F. 96—98°; durch Ozonisation von XI in Eisessig bei Zimmertemp. wie bei XIII u. Dimethyldihydroresorcin Formaldimedon; mit Bromwasser Behandlung analog XIII, aus PAe., F. 70—80°, wahrscheinlich rohes Tribromphenol; Umlagerung von XI zu XIII in 10% ig. NaOH durch 24std. Erwärmen auf dem Wasserbad, Neutralisation mit HCl u. Eindampfen der Lsg., aus 95% ig. A. Platten. — Durch Sulfonierung von Methallylchlorid durch rasche Zugabe von Chlorsulfonsäure in Äthylenchlorid u. NaCl u. 1std. Rühren, Zusatz von Methallylchlorid in 15 Min. u. 6std. Erhitzen entstand aus A. *chlorisobutylensulfonsaures Na* (40% Ausbeute), aus diesem mit Na₂SO₃ u. POCl₃ etwas Disulfonylchlorid (V) u. durch Umsetzung des Sulfonats mit NaOH u. Phenol XIII. (J. Amer. chem. Soc. 65. 507—17. April 1943. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Chem. Labor.)

170.514

Frederick G. Mann und J. W. Geoffrey Porter, *Herstellung, optische Trennung und optische Eigenschaften von 2-Amino-n-octan. dl-2-Amino-n-octan (I)* wird durch fraktionierte Krystallisation seines *Hydro-d* (bzw. *l*)-*tartrats* aus Methanol in das *d*- (II) u. das *l*-Isomere (III) zerlegt (das von LEVENE u. ROTHEN, J. biol. Chemistry 115. [1936.] 415, aus *d*-2-Oxy-n-octan über die 2-Jod- u. die 2-Azidoverb. gewonnene II ist nicht rein), während das *d*-*Camphersulfonat* u. das *d*-*α*-*Bromcamphersulfonat* von I auf diese Weise nicht zu trennen sind. Das Drehvermögen wird für Licht der Wellenlängen 6708 Å (Li), 6104 Å (Li), 5893 Å (Na), 5780 Å (Hg), 5461 Å (Hg), 4358 Å (Hg) mit u. ohne Lösungsm. u. bei verschied. Konz. durch 111 verschied. Einzelmessungen bestimmt. Bzl. als Lösungsm. beeinflußt nicht das Drehvermögen, während A., unabhängig von der Konz., starken Einfl. zeigt (II in 5,953% ig. Lsg. in Bzl. [M]_D = +8,50°, in 2,77% ig. Lsg. in A. [M]_D = +0,9°, in 8,06% ig. Lsg. in A. [M]_D = +0,88°, ohne Lösungsm. [M]_D = +8,62°). Die *Hydrochloride* von I, II u. III sind außer in H₂O, CH₃OH, A. auch in den nichtionisierenden Lösungsmitteln CH₂Cl₂, Chlf., CCl₄, Äthylendichlorid, Dioxan, Bzl., Toluol, p-Xylol

leicht lösl. u. sind in letzteren Lösungsmitteln stark assoziiert bis zum 10fachen Molekulargewicht. Die Assoziation hat keinen Zusammenhang mit der DE. oder der Polarität des Lösungsmittels. Die *Hydrochloride* von II u. III zeigen ausgesprochenen „Säureeffekt“ (vgl. BALDWIN, C. 1940. I. 3386), d. h. Umkehrung des Drehungssinnes (III-HCl: $[M]_D = +6,61^{\circ}$ in 7,77%ig. Lsg. in H₂O, $= +7,73^{\circ}$ in 6,32%ig. Lsg. in CH₃OH, $= +13,9^{\circ}$ in 4,310%ig. Lsg. in Alkohol). In A. ist die Molekularrotation der *Hydrochloride* nahezu unabhängig von der Konz., in CH₂Cl₂, C₂H₄Cl₂, C₂H₄Br₂, Bzl., Toluol, Dioxan jedoch stark abhängig von der Konz., indem die Rechtsdrehung mäßig konz. Lsgg. mit fortschreitender Verdünnung über die opt. Inaktivität in Linksdrehung verkehrt wird (III-HCl: in CH₂Cl₂ bei Konz. von 2,44—110 g/100 ccm Lsg. $[M]_D = -0,2^{\circ}$ bis $+2,5^{\circ}$, in Bzl. bei Konz. von 2,04—7,73 g/100 ccm Lsg. $[M]_D = -0,8^{\circ}$ bis $+0,91^{\circ}$). Es wird angenommen, daß freies Amin in A. sich über eine H-Brücke mit dem Lösungsm. verbindet gemäß $RH_2N \cdots H-OC_2H_5$, woher die abnorme Rotation in A. rührt, während die große Löslichkeit der *Hydrochloride* von II u. III auf der Umwandlung der n. Salzstruktur $[RNH_3]Cl^-$ in eine H-Brückenstruktur $RH_2N \cdots H-Cl$ beruht. Die Mesomerie der zwei H-Valenzen in diesem Prod. gibt der Bindung Kovalenzcharakter u. vermittelt damit die Löslichkeit in nichtionisierenden Lösungsmitteln, sie bewirkt auch die Assoziation der Aminhydrochloridmoll. untereinander u. mit Lösungsmittelmoll. zu Micellen von noch unbekannter Struktur, die beim Verdünnen offenbar chem. Veränderungen erleiden.

Versuche: *Methyl-n-hexylketon*, C₈H₁₆O, aus sek.-Octylalkohol mit Na₂Cr₂O₇ in H₂SO₄ mit 96%ig. Ausbeute, Kp. 172—173°. *Oxim*, C₈H₁₇ON, Kp.₁₂ 106—108°. *Phenylhydrazon*, C₁₄H₂₂N₂, Kp._{0,05} 119—120°. — *dl-2-Amino-n-octan*, C₈H₁₉N (I), aus vorst. Oxim in A. mit Na, Kp.₁₃ 58—59°, Kp.₇₆₀ 163—164°. *Benzoylderiv.*, C₁₅H₂₃ON, F. 73 bis 74°. *Hydrochlorid*, F. 91—92°. — *d-Camphersulfonat*, C₁₈H₃₅O₄NS, aus Äthylacetat/Cyclohexan, F. 162—165°. *d-α-Bromcamphersulfonat*, C₁₈H₃₃O₄NBrS, F. 180—185°. — *d-2-Amino-n-octan*, C₈H₁₉N (II), das Amin aus der Mutterlauge von III wird mit *l*-Weinsäure umgesetzt u. ist, nach 7facher Umkrystallisation des Salzes mit NaOH freigemacht, rein. Kp.₂₅ 70°, $[M]_D = +8,62^{\circ}$, $[M]_{4358} = +16,9^{\circ}$. — *Hydrochlorid*, F. 90—91°. — *l-2-Amino-n-octan*, C₈H₁₉N (III), aus I durch Umsetzen mit *d*-Weinsäure u. 10fachem Umkrystallisieren des Salzes aus CH₃OH, das mit NaOH zerlegt wird. 8% Ausbeute, Kp.₃₀ 76°. $[M]_D = -8,53^{\circ}$, $[M]_{4358} = -16,8^{\circ}$. *Hydro-d-tartrat*, C₁₂H₂₅O₆N, 1/2 CH₃OH, methanolfrei, F. 75 bis 84°. *Hydrochlorid*, F. 90—91°. Alle Drehungsmessungen werden bei $17 \pm 1^{\circ}$ durchgeführt. (J. chem. Soc. [London] 1944. 456—61. Sept. Cambridge, Univ., Chem. Labor.)

202.526

Henry Gilman und R. G. Jones, *Trimethylthallium*, Methylthallium (I), Methyljodid u. Thallojodid reagieren nach der Gesamtgleichung $2CH_3Li + CH_3J + TlJ \rightarrow (CH_3)_3Tl + 2LiJ$ unter Bldg. von *Trimethylthallium* (II). Der über metall. Thallium u. *Dimethylthalliumjodid* (III) als Zwischenprod. verlaufende Reaktionsmechanismus wird genau erörtert. II ist auch aus fertigem III durch Rk. mit I darstellbar. II reagiert mit W. unter Bldg. von *Dimethylthalliumhydroxyd* u. mit Hg unter Bldg. von *Dimethylquecksilber* u. metall. Thallium.

Versuche: *Dimethylthalliumjodid* (III), C₂H₆JTl, aus Thallojodid u. Methyljodid (kleiner Überschuß) in Ae. unter Rühren tropfenweise mit I versetzt, nach 1 Stde. Zugabe von verd. HJ-Lsg., weiße Fällung; Ausbeute 90%. — *Trimethylthallium* (II), C₃H₉Tl, a) analog I, jedoch ohne Zugabe von HJ-Lsg., b) in reiner Form aus *Dimethylthalliumchlorid* in Ae. u. I in Ae. unter Rühren, Kp.₃₆ 54,5°; Kp.₆₀ 66,5°; Kp.₈₅ 76°; Kp.₇₆₀ 147° (berechnet nach $^{10} \log P = -1980 \cdot \frac{1}{T} + 7,603$), F. 38,5°. II ist mischbar mit Ae. u. B-nzol. Am Licht zers. es sich langsam, entzündet sich spontan an der Luft u. explodiert beim Erhitzen über 95°. *Methylquecksilberchlorid* (IV), aus Quecksilber u. II in Ae. bei 8tägigem Stehen u. Behandlung mit HgCl₂. (J. Amer. chem. Soc. 68. 517—20. März 1946. Ames, Iowa.)

278.573

B. H. Gwynn und Ed. F. Degering, *Kondensationsprodukte zwischen Keten und Ketonen*. Keten reagiert mit Ketonen, die 3 oder mehr α-ständige H-Atome enthalten, bei höheren Temp. u. in Ggw. eines Katalysators, am besten H₂SO₄, unter Bldg. der Enolacetate, u. zwar um so leichter, je größer die Enolisierungstendenz des Ketons ist.

Versuche: Eine App. zur Darst., Reinigung u. Einleitung von Keten wird beschrieben. *Enolacetat von Aceton (1-Propen-2-ol-acetat)*, C₅H₈O₂ (vgl. HENNION u. NIEUWLAND, C. 1934. II. 2672), durch Einleiten von 0,81 Mol Keten in 1 Mol Aceton + 0,007 Mol H₂SO₄ bei 55° u. einer Geschwindigkeit von 0,25 Mol/Stde. (beste Bedingungen). Ausbeute 45% neben Diketen, höheren Polymeren u. Essigsäureanhydrid; Kp.₇₆₀ 96°, VZ. (106,0, 105,3 (berechnet 100,07)); $n_D^{20} = 1,4001$; $D_4^{25} = 0,9308$. *Enolacetat von 2-Butanon* wahrscheinlich Gemisch aus *1-Buten-2-ol-acetat* u. *2-Buten-2-ol-acetat*, durch 2 1/2 std. Ein-

leiten von Keten (0,25 Mol/Stde.) in Butanon + 0,007 Mol. H₂SO₄ bei 75°, Kp_{75,5} 118 bis 120°; Ausbeute 47%; n_D²⁰ = 1,4111; D₄²⁵ = 0,9043. Bei Verwendung von 85%ig. Phosphorsäure als Katalysator entstanden nur Spuren, bei Verwendung von p-Toluolsulfonsäure überhaupt kein Enolacetat. *Enolacetat von Acetophenon (1-Phenyläthenolacetat)* durch 3½ Std. Einleiten von Keten in Acetophenon + 3 Tropfen H₂SO₄ bei 64°, Kp₂ 85°; Ausbeute 19%; VZ. 160,4 (berechnet 162,08); n_D²⁰ = 1,5329; D₄²⁵ = 1,0715. *Enolacetat von Mesityloxyd (4-Methyl-1,3-pentadien-2-ol-acetat)*, durch 3½ Std. Einleiten von Keten in Mesityloxyd + 3 Tropfen H₂SO₄ bei 75°, Kp₁₀ 57,5–58°; VZ. 146,4; 147,0 (berechnet 140,10); Ausbeute 46,8%; n_D²⁰ = 1,4611; D₄²⁵ = 0,9250. Die Rk. zwischen Keten u. Pinakolin gab vermutlich ein Gemisch aus 3,3-Dimethyl-1-buten-2-ol-acetat u. Diketen. Die Rk. zwischen Keten u. 2,4-Dimethyl-3-pentanone gab nur Diketen neben Ausgangsketen. — Physikal. Eig. der *Enolacetate* (oder Isomergemische) von *4-Methyl-2-pentanone*: Kp_{74,5} 143–145°; n_D²⁰ = 1,4164; D₄²⁵ = 0,8695; von *2-Heptanon*: Kp₉₃ 112 bis 114°; n_D²⁰ = 1,4262; D₄²⁵ = 0,7488; von *2-Octanon*: Kp_{42,5} 108°; n_D²⁰ = 1,4283; D₄²⁵ = 0,8692; von *2,6-Dimethyl-4-heptanon*: Kp₄₂ 74°; n_D²⁰ = 1,4281; D₄²⁵ = 0,8541; von *Cyclohexanon*: Kp₄₈ 99°; n_D²⁰ = 1,4573; D₄²⁵ = 0,9952. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2216—18. 11/9. 1942. Lafayette. Ind., Purdue Univ.) 51.625

Nicholas A. Milas und Paul C. Panagiotakos, *Diperoxalsäure. Oxalylchlorid* reagiert in wasserfreiem Ae. in Ggw. von Pyridin bei –20° mit H₂O₂ unter Bldg. von *Diperoxalsäure* (I), C₂H₂O₆, die nicht kryst. erhalten wurde. I ist ein kräftiges Oxydationsmittel u. oxydiert Kaliumjodid augenblicklich zu Jod. (J. Amer. chem. Soc. 68. 534. März 1946. Cambridge, Mass., Dep. of Chem., Mass. Inst. of Technol.) 278.693

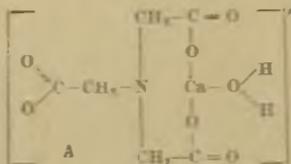
David I. Hitchcock, *Saure Natriumtritate. Prim. (I) u. sek. (II) Natriumcitrat* werden durch Zugeben der berechneten Menge Natriumcarbonat in wss. Citronensäurelsg. u. Konzentrieren dieser Lsgg. in mkr. kleinen Kristallen erhalten. Die Salze werden durch Titration der sauren H-Atome u. Natriumbest. analysiert. I ist wasserfrei, II enthält 1,5 Mol H₂O. Bei 25° betragen die pH-Werte von 0,1 bzw. 0,01 mol. Lsgg. von I 3,70 bzw. 3,88, von 0,1 bzw. 0,01 mol. Lsgg. von II 4,96 bzw. 5,30. (J. Amer. chem. Soc. 68. 524—25. März 1946. New Haven, Conn., Yale Univ., Labor. of Physiol.) 278.745

R. P. Cook und J. D. Findlay, *Einige chemische Reaktionen von Brenztraubensäure*. In frisch hergestellten Lsgg. dieser Verb. wurde eine Unstimmigkeit zwischen dem alkalm. u. auf Grund der Ggw. der Carboxylgruppe bestimmten Geh. beobachtet, die auf die Ggw. von Methylbernsteinsäure zurückgeführt wurde. Weiter wurde gefunden, daß Lsgg. von Na-Pyruvat keine Kondensation zeigen, solche von Ba-Pyruvat eine langsame bei 37° u. 0,13 mol. Konz., die durch Kochen rückgängig gemacht wird (Aldolkondensation?). Mg-Pyruvat ist nur in verd. Lsg. beständig, sonst tritt Kondensation ein, die durch Kochen nur teilweise reversibel ist. Dies wird als weiterer Hinweis für die biol. Bedeutung des Mg angesehen. (Biochemic. J. 36. Proc. II. April 1942.) 219.792

G. Schwarzenbach, E. Kampitsch und R. Steiner, *Komplexe. I. Mitt. Über die Salz-bildung der Nitrilotriessigsäure*. Vff. beschreiben ein Verf. zur Best. der Komplexbildungskonstanten, um damit das Verhalten von *Nitrilotriessigsäure* (I) bei Salz- u. Komplexbldg. aufzuklären. Als erstes wurde I mit Tetramethylammoniumhydroxyd titriert. (Alkali-hydroxyde eignen sich nicht zur Titration, da Verbb. dieses Bautyps — von Vff. als *Komplexe* bezeichnet — selbst mit Alkaliionen stabile Komplexe bilden können, z. B. *Uramidiessigsäure*). Aus der Titrationskurve lassen sich die Dissoziationskonstanten von I ermitteln: K₁ = 9,4 · 10⁻⁴; K₂ = 8,4 · 10⁻⁴; K₃ = 1,92 · 10⁻¹¹ (pK₁ = 3,03; pK₂ = 3,07; pK₃ = 10,70). Die fast gleiche Größe von K₁ u. K₂ erklären Vff. durch eine Strukturänderung des nach H⁺-Abspaltung zurückbleibenden Ions, u. zwar soll durch die Erhöhung der Basizität des N-Atoms nach Abspaltung des 1. H⁺ das 2. an das einsame Elektronenpaar des N wandern. Dadurch wird die 3. Carboxylgruppe in ihren Säureeigg. so verstärkt, daß sie dieselbe Säurestärke wie eine Carboxylgruppe der ursprünglichen Säure zeigt. Der Verlust des 2. Protons hat eine nochmalige Basizitätssteigerung des N zur Folge, wodurch die 3. Säurestufe derart schwach ausgeprägt ist, daß das Tritetramethylammoniumsalz u. die Trialkalisalze stark alkal. reagieren. — Bei Ggw. von Fremdsalzen, deren Kationen mit I Komplexe bilden, ändert sich die Titrationskurve im Gebiet des 3. Basenäquivalents sehr stark. Das 3. Proton tritt nicht mehr, wie in der reinen Lsg., bei pH 10 aus, sondern bei pH 5. Die stattfindende Rk. wird folgendermaßen formuliert: Ca⁺⁺ + HX⁻ = [CaX] + H⁺ (X = Nitrilotriessigsäurerest). Aus dieser Gleichung u. dem Titrationskurvenbild ließ sich die Komplexbildungskonstante K_k = [CaX]/[Ca⁺⁺][X⁻] = 1,5 · 10⁺⁸ bestimmen. Der K_k-Wert beträgt für Mg 1,0 · 10⁺⁷, für Sr = 5,4 · 10⁺⁶, für Ba = 2,6 · 10⁺⁶, für Li = 1,9 · 10⁺³ u. für Na = 1,4 · 10⁺². Während für Li die Komplexbldg. noch sehr stark ist, läßt sie sich mit Na weniger sicher nachweisen; doch dürfte

die Natriatldg. durch Vergleich mit der bei KCl-Ggw. aufgenommenen Titrationskurve u. durch Berechnung mit Hilfe des DEBYE-HÜCKELschen Grenzesetzes begründet sein. Aus der Titrationskurve mit Zusatz eines Äquivalents CaCl_2 läßt sich entnehmen, daß sich noch ein höherer Komplex $[\text{CaX}_2]^{++}$ bildet mit $K_{k2} = 2,7 \cdot 10^{-3}$, der offenbar mit dem von PFEIFFER u. Mitarbeitern (C. 1944. I. 1166) dargestellten ident. ist. Unter veränderten Versuchsbedingungen gelang es den Vff. auch Salze folgender Zus. zu erhalten: $\text{KCaX} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCaX} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{KMgX} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaMgX} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Das Kristallwasser ist sehr fest gebunden u. gehört wahrscheinlich der Koordinationssphäre des Erdalkalions an. Das Natriumnitrilocalciat ist recht schwer lösl. u. eignet sich vielleicht für eine Na-Bestimmung. Für das Trinitrilocalciat wird Formel A angenommen.

Versuche: *Kaliumnitrilomagnesiat*, $\text{KMgC}_6\text{H}_6\text{O}_8\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$, nach Kochen von Nitrilotriessigsäure u. bas. Magnesiumcarbonat in W. wird Filtrat mit A. versetzt. Entstehendes Öl wird auf dem Wasserbad mit Nitrilotriessigsäure u. nKOH eingedampft.



Mit A. Nadeln, umkristallisierbar aus Wasser. — *Natriumnitrilomagnesiat*, $\text{NaMgC}_6\text{H}_6\text{O}_8\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$, analog. — *Kaliumnitrilocalciat*, $\text{KCaC}_6\text{H}_6\text{O}_8\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$, durch 1std. Kochen von Nitrilotriessigsäure u. CaCO_3 in W. u. Zusatz von KOH. Nach Filtrieren durch A. feiner Nd., schlecht kristallisierbar, leicht lösl. in Wasser. — *Natriumnitrilocalciat*, $\text{NaCaC}_6\text{H}_6\text{O}_8\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$, durch 1std. Kochen von Nitrilotriessigsäure u. CaCO_3 in W. u. Zusatz von NaCl nach Filtrieren. Nach Zusatz von 25%ig. NH_3 im Laufe einiger Stdn. feinpulvriger kryst. Nd., in W. recht schwer lösl. (Helv. chim. Acta 28. 828—40. 1/8. 1945. Zürich, Univ., Chem. Inst., Uetikon am See, Chem. Fabr.) 248.823.

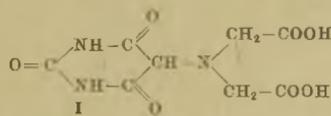
G. Schwarzenbach, E. Kampitsch und R. Steiner, *Komplexzone II. Mitt. Das Komplexbildungsvermögen von Iminodiessigsäure, Methyliminodiessigsäure, Aminomalonsäure und Aminomalonsäurediessigsäure.* (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchten Iminodiessigsäure (I), Methyliminodiessigsäure (II), Aminomalonsäure (III) u. Aminomalonsäurediessigsäure (IV), um festzustellen, welche konstitutionellen Eigentümlichkeiten die Bldg. stabiler Erdalkalikomplexe verursachen. Sie verwandten dazu die im vorst. Ref. beschriebene Methode. Die pK -Werte sind für I $pK_1 = 2,98$, $pK_2 = 9,89$, für II $pK_1 = 2,81$, $pK_2 = 10,18$ u. für III $pK_1 = 3,32$, $pK_2 = 9,83$. Auf Grund der hohen Acidität weisen Vff. I u. II Betainstruktur zu. Der Verlauf der Neutralisationskurven mit Tetramethylammoniumhydroxyd bei Ggw. eines Überschusses an Erdalkalisalzen zeigt im Gebiet des 2. Basenäquivalentes Abweichungen, die auf Komplexbldg. zurückgeführt werden. Es werden dabei Komplexe gebildet, die aus 1 Erdalkalijon u. 1 Säureanion von I, II oder III bestehen, dabei bildet II die stabilsten Komplexe. Die Fähigkeit zur Komplexbldg. ist bei III fraglich. Die Komplexbildungskonstanten für I sind mit Mg $K_k = 7,3 \cdot 10^{-3}$, mit Ca $2,6 \cdot 10^{-3}$, mit Ba $7,4 \cdot 10^{-1}$ u. für II mit Mg $2,6 \cdot 10^{-4}$, mit Ca $3,2 \cdot 10^{-4}$ u. mit Ba $2,8 \cdot 10^{-3}$. Stabiler als die Erdalkalikomplexe sind die Zinkkomplexe, deren Bildungskonstanten für III $3,0 \cdot 10^{-4}$ u. für II $4,6 \cdot 10^{-9}$ für den einfachen Komplex u. $5 \cdot 10^{-6}$ für den höheren betragen. Vff. schließen aus diesen Befunden, daß sich die Anionen von I, II u. III in bezug auf die Protonbindung ähnlich verhalten, doch in bezug auf ihre Metallbindung verschieden, da den Anionen von I u. II 3 Atome zur Koordinationsbindung zur Verfügung stehen, während das Aminomalonat nur 2 aus sterischen Gründen aufweist. III kann also eher mit Glykokoll verglichen werden, doch verstärkt die Vermehrung um 1 negative Carboxylatgruppe das Komplexbildungsvermögen gegenüber Glykokoll. Dieselbe Betrachtungsweise kann auch die erhöhte Komplexbildungsfähigkeit von IV im Gegensatz zu der von Nitrilotriessigsäure erklären. Vff. faßten diese Erkenntnisse in folgende Regel zusammen: Das Vermögen einer Partikel zur komplexen Bindung eines Metallions ist um so größer, je mehr geeignete Atome zur Koordinationsbindung mit dem Metallion zur Verfügung stehen u. auch um so größer, je tiefer die negative Potentialmulde ist, in welche das Metallion bei der Komplexbldg. sinken kann. Da IV nicht vollständig rein wegen der eintretenden Decarboxylierung erhalten werden konnte, ließen sich die Aciditäts- u. Komplexbildungskonstanten nur unscharf angeben. Die Stabilität der Erdalkalikomplexe ergibt bei IV die Reihenfolge Ca, Ba, Mg. Sie wurde durch die Konzentrations-Komplex-Aciditätskonstanten ($K_{c,k}^{\text{Ac}}$) bestimmt, die die Aciditätssteigerung zum Ausdruck bringt, die das letzte Proton durch Erdalkalizusatz erfährt: $K_{c,k}^{\text{Ac}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CaX}']}{[\text{Ca}^{++}][\text{HX}']}$ gültig für 20°, wobei H^+ als Aktivität angegeben ist. In einer Tabelle sind solche Konstanten angegeben.

Versuche: *Iminodiessigsäure*, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{N}$, nach HEINTZ (Liebigs Ann. Chem. 149. [1869.] 88.) Das Hydrochlorid wurde in konz. Lsg. mit starker NaOH auf pH 2 gebracht. Die sich ausscheidende Substanz wurde aus W. umkristallisiert. — *Methyliminodiessigsäure*,

$C_3H_7O_4N$ durch Umsetzen von Methylamin mit Chloressigsäure unter Zusatz von 5 nKOH. Nach Versetzen mit 20%ig. $HClO_4$ wurde im Vakuum eingedampft. Krystalle (aus Wasser). — *Aminomalonsäure*, $C_3H_5O_4N$, nach LUTZ (Ber. dtsh. chem. Ges. 35. [1902.] 2549) u. aus Brommalonester mit alkohol. NH_3 in Alkohol. Nach 14 Std. Zugabe von 5 nNaOH u. Einengen auf dem Wasserbad. Durch Ansäuern mit HCl Krystalle (umfällen aus Wasser-Alkohol). — *Aminomalonsäurediessigsäure*, $C_7H_9O_6N$, aus Iminodiessigsäure u. Brommalonester unter langsamer Zugabe von 5 nNaOH. Gegen Ende der Rk. Erwärmen auf dem Wasserbad u. nach 1 Stde. Zugabe von konz. HCl bis pH 7; anschließende fraktionierte Fällung mit Alkohol. Öliges Sirup; im Hochvakuum Entwässerung zu glasartigem Körper, 85%ig. Geh. am Trinatriumsalz von IV. (Helv. chim. Acta 28. 1133—43. 15/10. 1945. Zürich, Univ., Chem. Inst., Uetikon am See, Chem. Fabr.) 248.823

G. Schwarzenbach, E. Kampitsch und R. Steiner, *Komplexzone III. Mitt. Uramildiessigsäure und ihr Komplexbildungsvermögen*. (II. vgl. vorst. Ref.) Unter den Komplexonen liefert *Uramil-7.7-diessigsäure* (I) die stabilsten Erdalkalikomplexe; selbst mit Li u. Na bildet es in wss. Lsg. stabile Komplexe, nicht mehr aber mit K-Ion. Nach den in beiden vorst. Ref. mitgeteilten Untersuchungsmethoden stellten Vff. die Neutralisationskurve von I mit u. ohne Salzzusatz auf. I zeigt dabei folgende pK-Werte: $pK_1 = 3,76$; $pK_2 = 2,86$; $pK_3 = 10,44$. Beim Austritt des 1. Protons wird dabei die Bindung des 2. durch Enolisation u. Übertritt des Enolprotons an den Stickstoff so vermindert, daß dieses gleichzeitig mit dem 1. abgespalten wird. Das an den Stickstoff gewanderte Proton ist so schwach sauer, daß es erst bei pH 10—11 austritt. Durch Zusatz von Metallsalzen, bes. von Schwermetallsalzen, erfährt es jedoch eine starke Steigerung seiner Acidität. Diese nimmt in der Reihe Na, Li, Ba, Sr, Ca, Mg zu. Folgende Gleichungen drücken den Reaktionsverlauf der Komplexbldg. mit 1- u. 2-wertigen Ionen aus: $HX'' + Ca^{++} = [CaX'] + H$; $HX'' + Na = [NaX'] + H$ (X = Uramildiacetation). Die Komplexbildungskonstante K_2 für Mg^{++} beträgt $7,0 \cdot 10^{+8}$, für Ca^{++} $5,9 \cdot 10^{+8}$, für Sr^{++} $4,5 \cdot 10^{+7}$, für Ba^{++} $6,0 \cdot 10^{+8}$, für Li $2,5 \cdot 10^{+5}$ u. für Na $2,1 \cdot 10^{+3}$. Die Löslichkeit der Komplexe scheint sehr groß zu sein. Das Kalium-uramildiacetato-calciiat wurde präparativ dargestellt u. analysiert. Mit einem Überschuß von I bilden sich in alkal. Lsg. höhere Komplexe geringer Beständigkeit. Interessant ist, daß eine Lsg. von Kalium-uramildiacetat mit einem pH von 10,5 durch Zusatz völlig neutraler Salzsgg. ($NaCl$, $LiCl$, $BaCl_2$, $MgCl_2$) einen pH-Wert von 3 erhalten kann. Die Frage nach der Konst. der Komplexe beantworten Vff. dahingehend, daß die Imidoacetatgruppe von I zur Koordinationssphäre des Metalls gehört u. die ionogene Enolatgruppe des Barbitursäurerestes nur elektrolytisch stabilisierend wirkt.

Versuche: *Uramil-7.7-diessigsäure*, $C_8H_9O_5N_3 \cdot H_2O$, durch Erhitzen eines Gemisches von Uramil u. Chloressigsäure in 5n NaOH u. nochmalige Zugabe von 5n NaOH innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde., nach 10 Min. Sieden Ansäuern der gekühlten Lsg. mit konz. HCl, lange Nadeln (aus W.); das Krystallwasser wird selbst bei 8std. Erhitzen auf 90° im Hochvakuum nicht abgegeben. — *Kalium-uramildiacetato-calciiat*, $KCaC_8H_9O_5N_3$, durch Versetzen des Trikaliumsalzes von Uramildiessigsäure mit Tricalciumsalz, das aus Uramildiessigsäure u. darin gelöstem Marmor durch Ausfällen mit A. erhalten wurde; das auf dem Wasserbad konz. Gemisch scheidet im Verlauf einiger Tage ein Öl aus, Umkrystallisation aus W.—A., farblose Nadeln, äußerst leicht lösl. in Wasser. — *Uramil-7-monoessigsäure*, $C_6H_7O_5N_3$, aus Uramil u. chloressigsaurem Na in 5nNaOH durch 5 Min. langes Kochen, Ausfällung durch CO_2 -Einleiten, Krystalle aus Wasser. (Helv. chim. Acta. 29. 364—70. 15/3. 1946. Chem. Inst. d. Univ. Zürich.) 248.823



Max Viscontini, *Die Einwirkung von Salpetriger Säure auf Glykokoll und auf die Polypeptide des Glykokolls*. Das Studium der Einw. von Salpetriger Säure auf Glykokoll u. seine Polypeptide legt es nahe, daß neben der klass. Rk. noch andere stattfinden. Mit Glykokoll entsteht dabei eine beträchtliche Menge CO_2 u. mehr Stickstoff, als nach der Gleichung zu erwarten wäre. Die N_2 -Menge erhöht sich dabei sehr auffällig mit steigendem Verhältnis mol. Konz. an HNO_2 : mol. Konz. an Glykokoll. Daneben ist die bei der Rk. gefundene Menge *Glykolsäure* bedeutend niedriger, als theoret. berechnet. Eine Oxydation der Glykolsäure zu Oxalsäure u. CO_2 konnte durch Behandeln von Glyoxalsäure u. auch von Oxalsäure mit HNO_2 nicht nachgewiesen werden. Interessanterweise führt die Einw. von HNO_2 auf das Di- u. *Tripeptid* des Glykokolls nur zu wenig, bzw. nur zu Spuren der entsprechenden Säurealkohole, dagegen finden sich ihre Oxydationsprodd. in großer Menge, nämlich *Oxalyglycin*, bzw. *Oxalyldiglycin*. Die Menge des entwickelten Stickstoffs ist dabei viel größer, als theoret. erwartet. Vf. glaubt, daß die HNO_2 direkt auf die NH_2 -Gruppe unter Oxydation einwirken kann, sowie sie auch gleichzeitig die Decarboxylierung des Glykokolls u. der Polypeptide hervorruft. Die HNO_2 reagiert nicht

mit den Peptidbindungen der Polypeptide, da die Zersetzungsprodd. — im Falle des Glycylglycins 88% u. im Falle des Diglycylglycins 75% des Ausgangsprod. — alle unangegriffene Peptidbindungen besitzen. Die nicht identifizierten Prodd. bestehen aus einem dickfl. Öl, das reich an Chlor ist u. wahrscheinlich durch die gleichzeitige Einw. von HNO₂ u. HCl auf die Polypeptide entstanden ist; die erhaltenen Stickstoffwerte sind vergleichbar mit denen der isolierten Produkte. Die Verss. zeigen, daß die VAN SLYKE-Best. nur annäherungsweise gelten kann, jedoch bei Vergleichsmessungen, wie z. B. beim Verfolgen eines Hydrolysenverlaufes gute Dienste leisten kann.

Versuche: 1. *Gasanalysen*, durchgeführt in der SCHLÖSINGSchen Apparatur; CO₂ wurde in konz. KOH u. Stickoxyd in gesätt. ammoniakal. Lsg. von FeSO₄ aufgefangen. Untersucht wurde die Einw. von NaNO₂ in Eisessig auf Glykokoll, Glykolsäure, Ozalsäure, Glycylglycin u. Diglycylglycin. — 2. *Isolierung der Zersetzungsprodd.* beim Glykokoll: Glykokoll in W. wird mit NaNO₂ u. Eisessig versetzt, nach Istd. Gasentwicklung Einengen auf dem Wasserbad bei 30 mm Hg, Zers. des Rückstands mit konz. HCl; der von einem A.-Ac.-Gemisch aufgenommene Rückstand hinterläßt beim Abdunsten ein gelbliches Öl, aus dem mit CaO Calciumglykolat, C₄H₆O₆Ca, in 19,5% ig. Ausbeute erhalten wurde. Analoge Isolierung der Zersetzungsprodd. bei den übrigen Substanzen. (Helv. chim. Acta 29. 1491—98. 1/10. 1946. Paris, Institut Pasteur.) 248.860

E. Cherbuliez und F. Landolt, *Über die Acidolyse von Amiden.* (Vorl. Mitt.) Der Gesamtvorgang der Acidolyse von Amiden entsprechend der Reaktionsgleichung $RCONH_2 + R'COOH \rightleftharpoons R'CONH_2 + RCOOH$ wird für den Fall der Kohlensäureamide betrachtet. So liefert Harnstoff mit einer beliebigen Säure bei geeigneter Temp. das Amid der Säure u. freie Carbonsäure (I), die in CO₂ u. NH₃ zerfällt u. dadurch das Gleichgewicht in einer Richtung verschiebt. I reagiert unter Druck mit Säuren zu deren Amiden. Auf diese Weise kann CO₂ als Katalysator der Amidbildung, aus NH₃-Salzen von Säuren dienen. Auf die biol. Bedeutung des Vorganges wird hingewiesen. (Helv. chim. Acta 29. 1315. Aug. 1946. Genf, Univ., Organ.- u. pharmazeut.-chem. Labor.) 197.1051

W. Shand jr., Verner Schomaker und J. Rodney Fischer, *Die Strukturen von Methylencyclobutan und von 1-Methylcyclobuten.* Gegenüber ROGOWSKI (C. 1939. II. 4216), der auf Grund von Elektronenbeugungsunterss. für Methylencyclobutan (I) eine Spiropentstruktur annahm, wird mit der Elektronenbeugungsmeth. die schon von BAUER u. BEACH (J. Amer. chem. Soc. 64. [1942.] 1142; C. 1945. I. 998) bewiesene monocycl. Struktur endgültig bestätigt. Die Darst. von I, Kp₇₅₀ 41,39°, durch Erwärmen von Pentaerythritetribromid mit Zn-Staub u. A. ist eingehend beschrieben, wie auch die von 1-Methylcyclobuten (II), Kp₇₅₀ 37,1°, durch tropfenweise Zugabe von 1-Chlor-, Kp₇₄₅ 90—91°, 1-Brom-, Kp₇₀₀ 55—57°, oder 1-Jod-1-methylcyclobutan, Kp₇₂₀ 40—42° (alle 3 aus I mit HgI₂ gewonnen) zu 100% Überschuß einer sd. Lsg. von KOH in Cellosolve (Äthylenglykolmonoäthyläther). Auch die Elektronenbeugungsdiagramme von II, die von I nicht sehr verschieden sind, bestätigen dessen Struktur. (J. Amer. chem. Soc. 66. 636—40. April 1944. Pasadena 4, California Inst. of Technol.) 101.1112

Leonard H. P. Weldon und Christopher L. Wilson, *Benzolstruktur.* XII. Mitt. *Darstellung von Deuterobenzol durch Grignard-Reaktion. Mono- und 1,4-Dideuterobenzol.* (XI. vgl. J. chem. Soc. [London] 1946. 222.) Durch Anwendung der GRIGNARD-Meth. von REDLICH u. STRICKS (C. 1937. I. 1119. 2759) zur Darst. von Mono- u. 1,4-Dideuterobenzol aus Brom- bzw. p-Dibrombenzol erhielten Vff. aus Brombenzol über Phenyl-MgBr durch Zers. mit schwerem W. (D₂O) ohne besondere Vorsichtsmaßregeln ein Monodeuterobenzol, das nur 11,5 Atom-% (statt 16,67%) Deuterium enthält. Durch eine eigens hierzu konstruierte, eingehend beschriebene App., die jeden Zutritt von Luftfeuchtigkeit ausschließt, gelang es, ein reines Präp. mit 17 Atom-% ²H zu erhalten. Durch Einw. von überschüssigem Mg auf p-Dibrombenzol entsteht eine Mischung der Mono- u. Dimagnesiumverb., aus der durch Zers. mit schwerem W. ein mit leichtem H verunreinigtes p-Dideuterobenzol, dagegen reines p-Brommonodeuterobenzol (I) erhalten wird. Nur bei der Bldg. von I wird das eine reagierende Br-Atom quantitativ durch Deuterium ersetzt. Da I bei weiterer Umsetzung mit Mg u. Zers. mit D₂O dasselbe Verh. wie die Monobromverb. zeigt, das Halogenatom quantitativ durch ²H zu ersetzen, ermöglicht die Anwendung der stufenweisen GRIGNARD-Rk. unter Isolierung von I die Gewinnung von reinem p-Dideuterobenzol. Die Ursache des unterschiedlichen Verh. der Mono- u. Dimagnesiumverb. liegt in der höheren Reaktionsfähigkeit der letzteren u. hat elektrost. Gründe. — Monodeuterobenzol, C₆H₅D, aus Mg (im Vakuum erhitzt u. unter N₂-Strom mit J aktiviert), Ae. (durch Na sowie eine GRIGNARD-Lsg. aus Mg u. C₂H₅Br im N₂-Strom getrocknet u. dest.) u. Brombenzol, Trennung der GRIGNARD-Verb. vom Ae. durch Erhitzen bis auf 100° im Vakuum (48 Stdn.), Zers. mit D₂O (99,95% Deuterium) u. fraktionierte Dest., 17,0 Atom-% ²H

(theoret. 16,67%), wobei der ²₁H-Geh. durch Verbrennung u. Dichtebest. des Verbrennungswassers ermittelt wurde; Ausbeute 40%. — 1.4-Dideuterobenzol, C₆H₄D₂, 1. analog aus p-Dibrombenzol, Zers. der äther. Lsg. mit D₂O, fraktionierte Dest. u. Behandlung mit konz. HCl, 29,9 Atom-% ²₁H, 54% Ausbeute, daneben p-Brommonodeuterobenzol, C₆H₄DBr, mit 20,2 Atom-% ²₁H, Ausbeute 20%. 2. aus vorst. Monobromverb., F 5,9°, 32,2 bis 32,5 Atom-% ²₁H (theoret. 33,3%), Ausbeute 46%. — 3.5-Dibromjodbenzol, aus o-Nitroanilin durch Bromierung in Essigsäure, Deaminierung der Dibromverb., Red. mit Fe, Diazotierung des 3.5-Dibromanilins u. Umsetzung nach SANDMEYER, aus Bzl., F. 122°; blieb ebenso wie 1.3.5-Tribrombenzol gegen hochaktiviertes Mg in Ae. inaktiv. (J. chem. Soc. [London] 1946. 235—39. April. London WC 1, Univ. Coll. Sir W. Ramsay and R. Forster Labor.) 301.1143

Arthur P. Best und Christopher L. Wilson, *Benzolstruktur*. XIII. Mitt. *Wasserstoffaustauschreaktionen mit Benzolderivaten. Darstellung von 1.3.5-Tri-, 1.2.4.5-Tetra- und Pentadeuterobenzol.* (XII. vgl. vorst. Ref.) Auf Grund des H-Austauschs zwischen Anilinhydrochlorid u. *schwerem W.*, der, wie Verss. ergeben haben, mit verd. D₂O von 3% Deuteriumgeh. nach 24 Stdn. bei 100° zu einem auch nach 72 Stdn. unveränderten Gleichgewicht führt, wobei nur o- u. p-ständiger H am Austausch beteiligt ist, stellten Vff. durch wiederholte Anwendung der Gleichgewichtsrk. mit immer wieder frischen Mengen reinen schweren W. das 2.4.6-Trideuteroanilin her u. hieraus durch Deaminierung das reine 1.3.5-Trideuterobenzol. Hierbei zeigte es sich, daß durch den Deaminierungsprozeß die Kern-²₁H-Atome nicht angegriffen werden. Durch eine analoge Austauschrk. zwischen p-Dibrombenzol u. wss. *schwerer Schwefelsäure* (88,5% D₂SO₄ u. 11,5% D₂O) bei 107° konnte unter Bldg. des 1.4-Dibromtetradeterobenzols ein vollständiger Austausch ohne übermäßige Sulfonierungsverluste erreicht werden. Unter Eliminierung der beiden Br-Atome mittels der GRIGNARD-Rk. entstand 1.2.4.5-Tetradeterobenzol. Die Herst. des Pentadeuterobenzols gelang aus dem Hexadeuterobenzol durch vorsichtige Bromierung mittels unterbromiger Säure u. Ersatz des Br durch leichten H über die GRIGNARD-Verbindung.

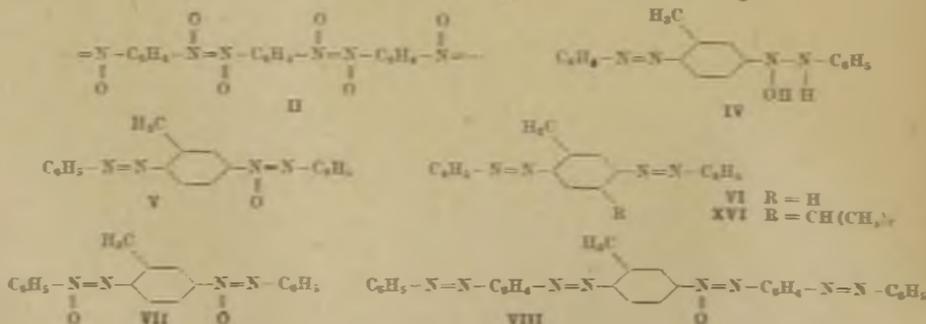
Versuche: 1.3.5-Trideuterobenzol, aus Anilinhydrochlorid u. reinem D₂O im Verhältnis 1 : 9 durch 24std. Erhitzen auf 100°, Vakuumdest. des D₂O u. sechsmalige Wiederholung der Rk. mit frischem D₂O, dann Deaminierung, D.²⁵₂₅ = 0,91100; 49,96 Atom-% Deuteriumgeh., Ausbeute 65%. — 1.4-Dibromtetradeterobenzol, aus p-Dibrombenzol (F. 88,1—88,4°) u. wss. D₂SO₄ (Konz. wie in vorst. Ref.) durch Schütteln in einem Pyrexrohr bei 107° u. 30 Stdn., fünfmalige Wiederholung der Behandlung, Aufnahme in CCl₄ u. Dest., F. 87,7—88,4°. — 1.2.4.5-Tetradeterobenzol, aus vorst. Verb. mit Mg in Ae, unter Kühlung u. Zers. mit konz. HCl, fraktionierte Dest., D.²⁵₂₅ = 0,92274, 66,04 Atom-% Deuterium, daneben etwas 1-Brom-2.3.5.6-tetradeterobenzol. — Hexadeuterobenzol, durch Einw. von wss. D₂SO₄ (51 Mol-% D₂SO₄ u. 49 Mol-% D₂O) auf thiophenfreies Bzl. 10 Tage lang wie vorst.; hieraus *Brompentadeuterobenzol* durch abwechselnde Behandlung mit wss. Br u. HgO u. 16std. Schütteln, Extraktion mit Ae. u. fraktionierte Dest., Kp.₃₁ 154 bis 155°, n_D²⁰ = 1,5600, neben kryst. p-Dibromtetradeterobenzol. — Pentadeuterobenzol, aus vorst. Verb. durch Einw. von Mg in Ae. unter N₂, Zers. mit konz. HCl, F. 6,2°, 83,14 Atom-% Deuteriumgehalt. (J. chem. Soc. [London] 1946. 239—43. April.) 301.1143

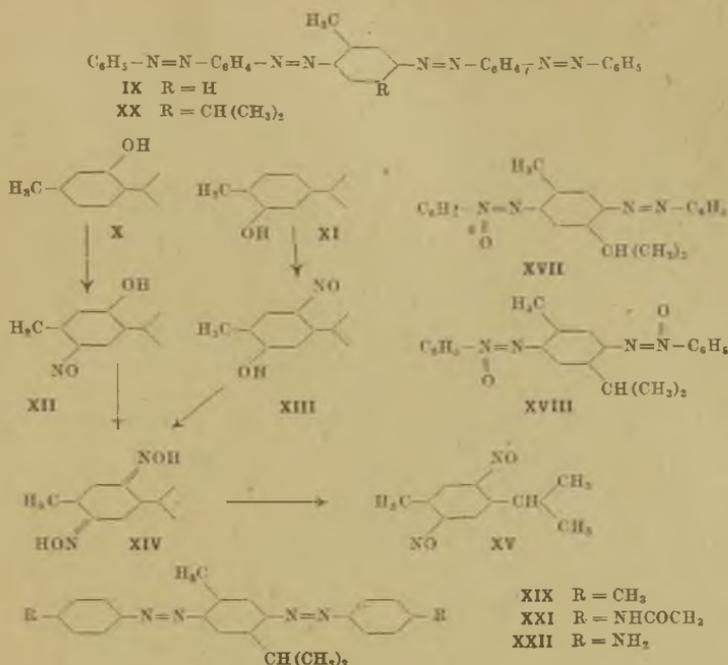
Leonard H. P. Weldon und Christopher L. Wilson, *Benzolstruktur*, XIV. Mitt. *Beschränkte Anwendung der Decarboxylierungsmethode in bezug auf die Darstellung partiell deuterierter Benzole.* (XIII. vgl. vorst. Ref.) Durch Decarboxylierung des Ca-Salzes der Trimesinsäure mittels 3 Mol Ca-Deuteriumoxyd [Ca(OD)₂] (I) bei Temp. zwischen 430 u. 550° unter Schütteln erhielten Vff. kein reines Trideuterobenzol, sondern ein Prod., das statt 50 Atom-% Deuterium 62,8% enthielt. Der höhere Deuteriumgeh. ist, wie eine eingehende Unters. der Rk. ergeben hat, auf zwei nebenherlaufende Austauschrrk. zurückzuführen. Die eine tritt vor der Decarboxylierung durch Austausch der Kern-H-Atome der noch unveränderten Trimesinsäure gegen Deuterium unter Aufnahme von 1,9% ein, die zweite erfolgt nach der Decarboxylierung zwischen dem Benzol u. I, nachgewiesen durch Überleiten von leichtem Benzoldampf über I bei der Reaktionstemp., wobei bis 9,6 Atom-% Deuterium vom Benzol aufgenommen wird. Bei Anwendung von vermindertem Druck u. 430 bis 480° sinkt der Austausch von 9,6 auf 2,9% Deuterium. Unter diesen Bedingungen, wie auch bei Anwendung verschied. Molverhältnisse von I u. trimesinsaurem Ca führt die Decarboxylierung zu Prodd. mit 49,7, 52,3 u. 54,6 Atom-% Deuterium, wobei das erste dem fast theoret. Deuteriumgeh. für Trideuterobenzol nahekommt, aber auf Grund spektrometr. Unters. sich als Mischung von Isomeren erweist. Die Decarboxylierung von Ca-Benzoat mittels Ca- oder Na-Deuteriumoxyd ergibt ebenfalls Prodd. mit höherem D-Geh., als dem Monodeuterobenzol (16,7 Atom-%) entspricht. — Die Trimesinsäure wurde durch Oxydation von Mesitylen mit KMnO₄ in W. unter 26std. Rühren bei 95°

erhalten, aus Eisessig, F. 370° (korr.): Ca- bzw. Na-Deuteriumoxyd aus CaO bzw. Na u. D₂O im N₂-Strom. (J. chem. Soc. [London] 1946, 244—45. April) 301.1143

V. Brustier, G. Subra und Labatut, *Einwirkung organischer Nitroverbindungen auf PbO₂ und PbO*. Leitet man Dämpfe von Nitrobenzol bei 400° über PbO₂ oder PbO, so erhält man außer einem Nd. von C u. NO₂-Dämpfen in den kühleren Teilen des Reaktionsrohres einen kristallinen Überzug von (NH₄)₂CO₃. Durch Rektifikation der kondensierten Fl. wurde eine beträchtliche Fraktion abgeschieden, die nach der Abkühlung orangefelbe rhomb. Krystalle vom F. 68° lieferte u. die als Azobenzol erkannt werden konnte. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 13. 207. März/April 1946.) 110.1152

Paul Ruggli und Gerd Bartusch, *Über p-Dinitroverbindungen, ihre Molekülgröße und ihre Kondensation mit aromatischen Aminen*. 26. Mitt. über Azoverbindungen und ihre Zwischenprodukte. (25. vgl. C 1943. II. 1623) Die synthet. Verwendbarkeit des p-Dinitrosobenzols (I), namentlich bei Umsetzungen mit arom. Aminen (vgl. RUGGLI u. PETITJEAN, C. 1938. II. 2107), veranlaßte Vff. zu einem eingehenderen Studium dieser Verb. sowie anderer arom. p-Dinitrosokörper, wie 2,5-Dinitrosotoluol (III) u. p-Dinitrosocymol (XV). Es gelang, zu einem sehr brauchbaren „Rohprod.“ von I zu kommen, das bei der beidseitigen Umsetzung mit arom. Aminen fast ebenso gute Ausbeuten wie ein sublimiertes oder mit Wasserdampfdest. erhaltenes Präp. ergab. Bei der Sublimation im Vakuum wurde erstmalig neben gelbem Sublimat eine grüne kryst. Form beobachtet, in der wahrscheinlich die monomol. Form von I vorliegt. Sie geht nach einigen Min., noch rascher in Berührung mit Lösungsm. oder beim Erwärmen in die gelbe Form über, in welcher ein niederes Polymeres vorliegen dürfte. Da die Brauchbarkeit für Kondensationen sowie die Fähigkeit zur Sublimation u. Dampfdest. mit dem Alter des Präp. nachlassen, dürfte auch im festen Präp. ein langsames Kettenwachstum im Sinne der Formeln I → II eintreten. Ähnliches gilt für III. Zur Aufarbeitung älterer Präp. von III eignet sich bei kleinen Ansätzen die Sublimation im Vakuum, ein zwei Monate altes Präp. verhielt sich hierbei ebenso wie ein frisches. III wurde wie I mit Anilin kondensiert. Vff. erhielten in analoger Weise 2''-Methylazoxybenzol (V) u. als Nebenprod. Toluchinondioxim infolge Dehydrierung des intermediär auftretenden N-Oxyhydrazokörpers IV durch einen weiteren Anteil von III. Da o-Substituenten „azoxyfeindlich“ sind (s. später), erscheint die Stellung der Methylgruppe auf der Azoseite in Formel V gesichert. Durch vorsichtige Hydrierung ließ sich das O-Atom in V eliminieren unter Bldg. der Disazoverb. VI. Andererseits entstand durch Oxydation der Disazokörper VII. Die Kondensation von III mit Aminoazobenzol lieferte 2''-Methyl-p-trisazo-(3)-azoxybenzol (VIII), das durch Red. in den Tetrakisazokörper IX übergeführt wurde. Von den untersuchten Dinitrosokörpern zeigte XV, das bereits grünlich gelb ist u. nach „Jod oder Thymochinon riecht“, die günstigsten Eig. bzgl. Löslichkeit, Flüchtigkeit u. Neigung zu monomol. Zustand (Einfl. der o-ständigen Alkylgruppen). Darst. aus Thymol (X) oder besser Carvacrol (XI) (Formeln X → XV). Die Mol.-Gew. Best. eines frisch dargestellten u. aus Ae. umkryst. Prod. in Bzl. ergab das einfache Mol.-Gew., wodurch erstmalig eine monomol. Dinitroverb. als solche nachgewiesen wurde. Aus XV u. Anilin wurde 2''-Methyl-5''-isopropyl-p-disazobenzol (XVI) erhalten. o-Substituenten verhindern die bei den anderen Dinitrosokörpern beobachtete Azoxykondensation. Jedoch konnte bei der Oxydation zunächst eine einseitige O-Aufnahme zum Azoxyazokörper (XVII) u. weiterhin zum Disazoxykörper (XVIII) bewirkt werden. Die Kondensation von XV mit p-Toluidin u. p-Aminoazobenzol führte zu den Azoverbb. XIX bzw. XX. Letztere konnte auch auf anderem Wege gewonnen werden, u. zwar durch Kondensation des bei der Verseifung des N-Diacetylderiv. (XXI) (Kondensationsprod. aus XV u. p-Aminoacetanilid) erhaltenen Diamins (XXII) mit 2 Moll. Nitrosobenzol. Über die Lösungsfarbe der beschriebenen Azo- u. Azoxykörper in konz. H₂SO₄ s. Tabelle im Original.

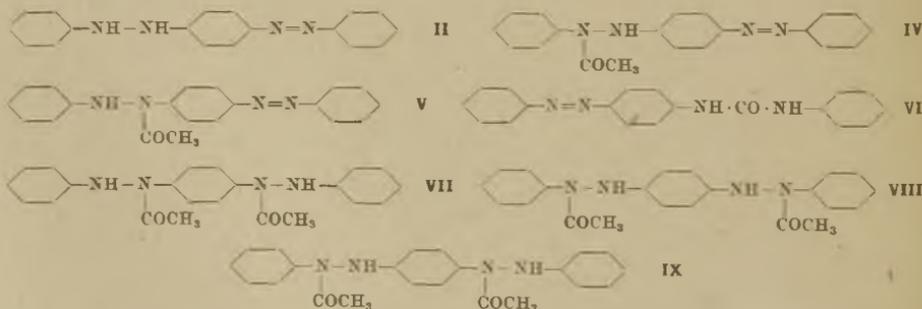




Versuche: *Nitrosophenol*, durch Nitrosierung von Phenol bei -5° . — *Chinondioxim*, aus voriger Verb. u. $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (Molekularverhältnis 1 : 1,5), Trennung von nicht Umgesetztem durch Aufschlänmen in $n\text{NH}_3$. — *p-Dinitrosobenzol* (I), durch Dehydrierung des vorst. Dioxims mit $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ u. $n\text{NaOH}$ bei 0° , hellgelbes Prod. vom F. 170° bei raschem Erhitzen; Ausbeute 40% (bezogen auf Phenol). — *Nitroso-m-kresol* bzw. *Toluchinonmonoxim*, durch Nitrosierung von *m*-Kresol; Ausbeute 60%, aus Bzl. Nadeln, F. 161° . *Toluchinondioxim*, aus voriger Verb. u. $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$; Ausbeute 76%, aus A. Nadeln, F. 220° . — *2,5-Dinitrotoluol* (III), in analoger Weise wie I, hellgelbes Prod., F. 131° ; Ausbeute 90%. Die Verb. ist, abweichend von früheren Literaturangaben, lösl. in kochendem Toluol, desgl. in Xylol u. Pyridin bei $100-110^\circ$ mit grüner Farbe u. kryst. daraus in goldgelben Nadeln. Die Flüchtigkeit mit Wasserdampf ist vom Alter des Präp. abhängig. — *2''-Methylazoazybenzol* (V), $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ON}_4$, aus III u. überschüssigem Anilin in Essigsäure enthaltendem A. auf dem Wasserbad; Ausbeute 90%, rote Nadeln aus A., F. 103° . Aus dem Filtrat der Reaktionslg. wurde Toluchinondioxim isoliert, Identifizierung durch F. u. Dehydrierung zu III. — *2''-Methyl-p-disazobenzol* (VI), $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_4$, durch katalyt. Hydrierung von V (RANEY-Ni) in Essigester bei Zimmertemp.; Ausbeute 90%, rote Nadeln aus A., F. 109° , oder durch Red. von V mit Zn-Staub u. Essigsäure in Pyridinlg.; Ausbeute 67%. — *2''-Methyl-p-disazozybenzol* (VII), $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4$, durch Oxydation von V mit 30%ig. H_2O_2 in Essigsäure; Ausbeute 95%, gelbe Nadeln aus A., F. 100° . — *2'''-Methyl-p-trisazo-(3)-azozybenzol* (VIII), $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{ON}_8$, aus III u. *p*-Aminoazobenzol in Essigsäure auf dem Wasserbad, rotbraune Krystalle aus Toluol, F. 193° ; Ausbeute 46%. Aus dem Filtrat der Reaktionslg. konnte wieder Toluchinondioxim isoliert werden. — *2'''-Methyltetraisazobenzol* (IX), $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{N}_8$, durch katalyt. Hydrierung von VIII in Pyridin bei Zimmertemp., rote Krystalle aus Toluol oder Xylol, F. $209-210^\circ$; Ausbeute 80%. — *4-Nitrosothymol* bzw. *Thymochinonmonoxim* (XII), durch Nitrosierung von X mit NaNO_2 in gekühlter alkoh.-wss. HCl; Ausbeute 98%. — *Thymochinondioxim* (XIV), aus XII u. $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (Molekularverhältnis 1 : 2) in kochendem A., gelbliche Krystalle, F. 234° (Zers.) (verbessertes Darstellungsverf.); Ausbeute 29%. — *Carvacrol* (XI), Darst. nach KLAGES (1899) oder KREYSLER (1885). — *Nitrosocarvacrol* (XIII), aus XI u. festem NaNO_2 in alkoh.-wss. HCl bei 0° , Überführung in XIV nach KEHMANN u. MESSINGER (1890) mit einer Ausbeute von 80%, F. 143° (Rohprod.); Ausbeute 78%. — *p-Dinitrosocymol* (XV), durch Dehydrierung von XIV mit $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bei 0° in 2*n* NaOH; Ausbeute 72%, F. des rohen Präp. bei 121° (Zers.), kryst. am besten aus kaltem Ae. als mikrokryst. grünlich gelbes Pulver, Darst. der festen grünen monomol. Form durch Sublimation im Vakuum (12 mm, Badtemp. $50-110^\circ$), Krystalle, die bei $65-70^\circ$ in die rein gelbe Form über-

gehen u. bei 120° schmelzen. — 2''-Methyl-5''-isopropyl-p-disazobenzol (XVI), C₂₂H₂₂N₄, aus XV u. Anilin in Essigsäure enthaltendem A. bei 70–80°, karminrote Nadelchen aus A., F. 108°; Ausbeute 40%. Aus dem Filtrat der Reaktionslg. XV u. XIV isoliert. — 2''-Methyl-5''-isopropylazoxyazobenzol (XVII), C₂₂H₂₂ON₂, durch Oxydation von XVI mit 30% ig. H₂O₂ in Essigsäure bei Zimmertemp., orangefarbene Nadeln aus A., F. 118°; Ausbeute 65%. — 2''-Methyl-5''-isopropyl-p-disazoxybenzol (XVIII), C₂₂H₂₂O₂N₄, durch Oxydation von XVI mit 30% ig. H₂O₂ in Essigsäure, gelbe Nadeln aus A., F. 127°; Ausbeute 48%. — 4,4''-Dimethyl-2''-methyl-5''-isopropyl-p-disazobenzol (XIX), C₂₄H₂₆N₄, aus XV u. p-Toluidin in A./Essigsäure bei 70–80°, rote Krystalle aus A., F. 140°; Ausbeute 41%. — 2''-Methyl-5''-isopropyl-p-tetraisazobenzol (XX), C₃₄H₃₀N₈, aus XV u. p-Aminoazobenzol (etwas mehr als 2 Mol) in Essigsäure bei 70–75°, aus Toluol oder Xylol violettrote Nadeln, F. 226°; Ausbeute 20%. Kondensationsvers. in Pyridin/Essigsäure ergaben schlechtere Ausbeuten. — 4,4'''-Diacetamino-2''-methyl-5''-isopropyl-p-disazobenzol (XXI), C₂₆H₂₆O₂N₆, aus XV u. p-Aminoacetanilid in A./Essigsäure, rotbraune Krystalle aus Pyridin, F. 284°; Ausbeute 27%. — 4,4'''-Diamino-2''-methyl-5''-isopropyl-p-disazobenzol (XXII), C₂₂H₂₄N₆, durch Verseifen von XXI mit alkoh. KOH, dunkelrote Krystalle, F. 177°; Ausbeute 83%. Kondensation mit überschüssigem Nitrosobenzol in Essigsäure ergab 68% XX. Identifizierung durch F. u. Misch-F. (Helv. chim. Acta 27, 1371–84. 16/10. 1944. Basel, Univ., Anstalt für Organ. Chemie.) 237.1200

Paul Ruggli und Ernst Iselin, *Über die Hydrazoverbindungen aus p-Disazobenzol*. 27. Mitt. über Azoverbindungen und ihre Zwischenprodukte. (26. vgl. vorst. Ref.) Unters. über die Reduktionsprodd. des aus p-Aminoazobenzol mit Nitrosobenzol erhältlichen p-Disazobenzol (I). Je nach den Versuchsbedingungen erfolgt die Red. an einer oder an beiden Azogruppen unter Bldg. von p-Hydrazoazobenzol (II) bzw. Dishydrazobenzol (III) (vgl. RUGGLI u. ROHNER, C. 1943. I. 1566). Beide Körper werden an der Luft rasch oxidiert u. erleiden bei der Einw. von Säure oder beim Erhitzen Disproportionierung, die an einem Mol. — intramol. — oder zwischen zwei Moll. — extramol. — auftreten kann. So entsteht aus II unter extramol. Disproportionierung I neben Aminobenzol u. Anilin. Bei III liefert diese Art der Rk. gleichfalls I neben Spaltungsprodukten. Die beim Erhitzen eintretende intramol. Disproportionierung von III führt bei Dehydrierung einer Hydrazogruppe u. Spaltung der anderen zu Aminoazobenzol u. Anilin. An Derivv. von II u. III werden Acetylverb. u. ein mit Phenylisocyanat entstehendes Phenylharnstoffderiv. beschrieben. Die Einw. von Acetanhydrid auf II läßt ein Gemisch der beiden isomeren Monoacetylverb. IV u. V entstehen, wie das Ergebnis der hydrierenden Spaltung zeigt. Das empfindlichere III erleidet durch das Acetylierungsmittel bereits intramol. Disproportionierung, so daß sich nur die acetylierten Spaltungsprodd. isolieren lassen. Bei Verwendung von Keten bleiben alle schädlichen Nebenrkk. aus, u. es entstehen nebeneinander die 3 isomeren Diacetylverb. VII, VIII, IX. Charakterisierung durch hydrierende Spaltung. Phenylisocyanat, das mit gewöhnlichem Hydrazobenzol ein n. Phenylharnstoffderiv. gibt, wirkt auf III disproportionierend, so daß sich nur der 4-Benzolazo-N,N'-diphenylharnstoff (VI) fassen läßt.



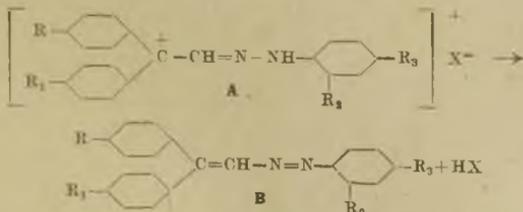
Versuche: p-Disazobenzol (I), aus p-Aminoazobenzol mit Nitrosobenzol, Krystalle aus Bzl., F.167. — p-Hydrazoazobenzol (II), C₁₈H₁₆N₄, durch Red. von I mit Zn-Staub u. einer geringen Menge Eisessig in Pyridin bei 50° unter CO₂, aus Methanol unter CO₂ kupferrot glänzende Blättchen, F. 138°, im Vakuum einige Wochen haltbar; beim Stehen an der Luft Oxydation in 4 Tagen vollständig; in A. langsamere Umwandlung in I. — Disproportionierung von II erfolgt in alkoh. Lsg. durch Einleiten von HCl-Gas unter sofortiger blutroter Verfärbung u. rascher Ausfällung von I; aus dem Filtrat p-Aminoazobenzol in Form der gelben Acetylverbindung. — Acetylierung von II mit sd. Acetanhydrid liefert neben etwas I Gemisch von IV u. V; bei der hydrierenden Spaltung mit

RANEY-Ni in A. daraus Anilin u. p-Phenylendiamin. Feststellung der Anteile an IV u. V durch quantitative Auswertung. — *p*-Dishydrazobenzol (III), C₁₂H₁₀N₂, durch Red. von I in Pyridin + A. mit Zn-Staub + konz. Ammoniak bei 50–70° bis zur Entfärbung (unter N₂), aus wss. Aceton Platten, unter Verfarbung unscharfer F. bei 125°. — Disproportionierung von III ergibt a) durch 1std. Erwärmen im Ölbad unter N₂ auf 180° neben I Anilin- u. p-Aminoazobenzol (beide Arten der Disproportionierung), b) mit Acetanhydrid bei Raumtemp. (nur intramol. Disproportionierung) *p*-Acetaminoazobenzol, F. 147–149°, u. Acetanilid; c) mit Phenylisocyanat, in Bzl. im Bombenrohr 10 Stdn. auf 100° u. weitere 2 Stdn. auf 170° erhitzt, VI, Krystalle aus A., F. 212–215°. — Acetylierung von III mit Keten (Darst. in der Ketenlampe) durch dessen Einleiten in die Aufschwemmung von III in Bzl., Zusatz von PAe. u. Kühlung auf –15°, aus Methanol Krystalle, F. 206°. Dieser Körper entspricht VII, denn bei seiner Hydrierung in A. mit RANEY-Ni entsteht *Diacetyl-p-phenylendiamin*, F. 300–304°. Neben VII aus der Mutterlauge bei weiterer Kühlung noch ein Gemisch von VIII u. IX, F. 200–201°, das bei der Hydrierung unter 100 atü Anilin, Acetanilid u. p-Phenylendiamin liefert. (Helv. chim. Acta 27. 1711–18. 1944. Basel, Univ.) 255.1200

R. Wizinger und B. Cyriax, *Über den Mechanismus der Azokuppelung*. Nach Unters. der Vff. addieren α,α -Diphenyläthylene (I) Diazoniumsalze unter Bldg. von Verb. vom Typ A. Diese Farbsalze sind zum Teil unbeständig u. gehen leicht unter Säureabspaltung in freie Äthylenazokörper B über, die Azokuppelung verläuft hier also völlig analog wie die Halogenierung unter intermediärer Bldg. eines ioniden Carbeniumsalzes. Vff. verwandten als Komponenten I-Verbb. mit verschied. auxochromen Gruppen, die mit diazotiertem Anilin (II), p-Nitranilin (III) oder 2,4-Dinitranilin (IV) in Eisessig umgesetzt wurden. Die in den meisten Fällen ausfallenden Farbsalze A wurden durch Aufnehmen in Pyridin u. Ausfällen mit W. in die Verb. B übergeführt. Bei Anwesenheit von nur schwachen Auxochromen in den I konnten die Verb. A u. B zum Teil nur in geringer Menge gefärbt werden. — Die Äthylenazokörper zeigen eine starke Abhängigkeit der Farbtiefe von der Natur des Lösungsm., im allg. nimmt die Farbtiefe mit der DE. des Lösungsm. zu. Azokörper aus unsubstituiertem Anilin sind sämtlich gelb-rot, auxochrome Gruppen in der I-Komponente haben hier geringen Einfl. auf die Farbe; Mononitroverb. B sind gelb-violett, Dinitroverb. gelb-blauviolett, in diesen Fällen ist der Einfl. der Auxochrome viel stärker. — Mit Säuren bilden die B tieffarbige Salze (analog Verb. A), die Addition erfolgt um so leichter, je stärker wirksame Auxochrome im Mol. vorhanden sind. Bei diesen Säureaddukten zeigt die Farbtiefe den umgekehrten Gang wie bei den Verb. B. Eine Erklärung findet dies Verhalten durch Vgl. mit den zugrunde liegenden Farbstoffklassen: Die Verb. B sind Azofarbstoffe, deren Resonanzkette durch eine Vinylengruppe verlängert ist, ihre Farbe ist um so tiefer, je stärker wirksame Auxochrome als Elektronendonatoren u. Antiauxochrome (NO₂-Gruppen) als Acceptoren die Kette polarisieren. Die Verb. A hingegen kann man als Diphenylarylaminoazomethincarbeniumsalze bezeichnen (s. neben-

$$\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{C} - \text{CH} = \text{N} - \text{NH} \\ | \\ \text{R} \end{array} \right]^+ \text{C} - \text{CH} = \text{N} - \text{NHR}' \text{X}^-$$

stehende Formel). Hier wird, wie bei den Triphenylmethanfarbstoffen durch Acylierung, die Auxochromwrg. der NHR'-Gruppe durch Einführung von Nitrogruppen geschwächt.



Versuche: 1. Kupplung von Diphenyläthylen (V): Azokörper C₂₀H₁₄O₄N₄, aus V u. IV, hellgelbe Krystalle aus Bzl., Zers. 207°. — Aus V u. II konnte die B-Verb. nicht isoliert werden, aus V u. III entstand die Verb. C₁₉H₁₃O₂N, hellgelbe Krystalle aus Bzl., F. 113°. Das Prod. ist kein Azokörper, seine Struktur ist noch unsicher. — 2. Kupplungen mit Anisylphenyläthylen (VI): Azokörper C₂₁H₁₆O₄N₄, aus VI u. IV, rote Krystalle aus Bzl., F. 201–202°. — 3. Kupplungen mit Dianisyläthylen (VII): Azokörper C₂₂H₁₉O₄N₃, aus VII u. III, hellrote Nadeln aus Bzl. oder Eisessig, F. 174°. — 4. Kupplungen mit Dimethylaminodiphenyläthylen (VIII): Azokörper C₂₂H₂₁N₃, aus VIII u. II; Perchlorat, grünblaues Pulver aus Chlf.-Aether. — Azokörper C₂₂H₂₀O₂N₄, aus VIII u. III, schwarzgrüne Krystalle aus Bzl., F. 166°. — Azokörper C₂₂H₁₈O₄N₅ (aus Konstitutionsformel folgt C₂₂H₁₉O₄N₅; der Referent), aus VIII u. IV, fast schwarze Krystalle aus Bzl., Zers. 201°. —

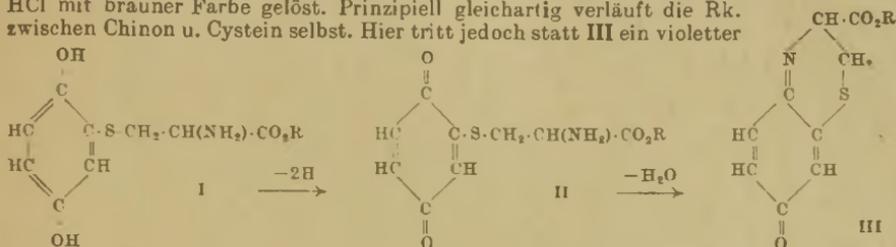
5. Kupplungen mit *Tetramethyldiaminophenyläthyle*n (IX): *Azokörper* $C_{21}H_{26}N_4$, aus IX u. II, rotes Pulver aus Bzl. mit Ligroin, F. 155° (unscharf) sehr säureempfindlich; *Perchlorat*, fast schwarze Krystalle aus Methanol, Zers. 160°. — *Azokörper* $C_{24}H_{32}O_2N_4$, aus IX u. III, violett-schwarze Krystalle mit Bronze glanz aus Xylol, F. 206° Zers. — *Azokörper* $C_{28}H_{36}O_4N_4$, aus IX u. IV, violett-schwarzes Pulver, F. 206°. — 6. Kupplungen mit *9-Methylthiozanthylimperchlorat* (X): *Azokörper* $C_{20}H_{14}N_2S$, aus X mit II u. Na-Acetat; *Perchlorat* durch spätere Zugabe von HClO₄ zur erhaltenen Lsg., violette, bronzeglänzende Krystalle, Zers. ab 90°. — *Azokörper* $C_{20}H_{12}O_2N_2S$, aus X mit III u. Na-Acetat, braune Krystalle aus Bzl., F. 180°. — *Azokörper* $C_{22}H_{12}O_4N_2S$, aus X mit IV u. Na-Acetat schwarze, bronzeglänzende Krystalle aus Bzl., Zers. 185°. — 7. Kupplungen mit *9-Methylzanthylimperchlorat* (XI): *Azokörper* $C_{20}H_{14}ON_2$; *Perchlorat*, aus XI mit II u. Na-Acetat u. späterem Zusatz von HClO₄, aus Methanol-HClO₄, grünläuzendes, dunkles Pulver, Zers. 215°. — *Azokörper* $C_{20}H_{12}O_2N_2$, aus XI mit III u. Na-Acetat, violettstichig-braune Nadeln aus Bzl., F. 209°. — *Azokörper* $C_{20}H_{10}O_5N_4$, aus XI mit IV u. Na-Acetat, dunkelgrüne Nadeln aus Bzl., Zers. 210°. — Kupplungen mit *10-Methyl-9-methylacrididylimperchlorat* (XII): *Azokörper* $C_{21}H_{17}N_3$; *Perchlorat* aus XII mit II u. späterem Zusatz von HClO₄, metallglänzende schwarze Krystalle aus Methanol, Zers. ~ 240°. — *Azokörper* $C_{27}H_{21}O_2N_4$, aus XII u. III, dunkelrot; *Perchlorat* aus dem Farbstoff in Eisessig mit HClO₄, schwarzgrünes Pulver, Zers. > 250°. — *Azokörper* $C_{21}H_{15}O_4N_5$, aus XII u. IV, violett-schwarze Krystalle aus Bzl., F. 163°. — *Farbsalz* A, $C_{22}H_{20}O_2N_4Cl$, aus IX u. *1-Anthrachinondiazoniumchlorid* (XIII), dunkelblaues Pulver, Zers. ~ 174°. — *Azokörper* $C_{32}H_{28}O_2N_4$, aus dem Farbsalz u. alkoh. KOH, braunrotes Pulver aus Bzl., F. 188—189°. — *o,a-Tetramethyldiaminodiphenyl-β,β-dimethyläthyle*n (XIV), $C_{20}H_{22}N_2$, aus MICHLER'S Keton u. Isopropyl-Mg-Jodid in Ae.-Bzl., blaßgelbes Pulver aus A. u. konz. NH₃, F. 100°. Mit XIII entstanden aus XIV rote Krystalle, F. 185—186°; die Verb. gehört nicht zur Klasse der Äthylenazokörper u. wurde nicht näher untersucht. In Eisessig bzw. verd. Essigsäure wurde durch Farbrkk. Bldg. von Verb. A u. B nachgewiesen. (Helv. chim. Acta 28. 1018—37. 1/8. 1945. Zürich, Univ.) 218.1200

Charles R. Dawson, David Wasserman und Harry Keil, *3-n-Pentadecyl-brenzcatechin*. In Hinblick auf eine Veröffentlichung von MASON (C. 1947. 30) über die Synth. von *3-n-Pentadecyl-brenzcatechin* (I) geben Vff. ihre Ergebnisse bekannt. I hat Interesse als Teilsbstanz zur experimentellen Feststellung der Hypersensitivität gegenüber den Giften des *Giftfeuers*.

Versuche. *3-n-Pentadecyl-brenzcatechin* (I), $C_{21}H_{36}O_2$, aus *3-n-Pentadecylveratrol*, wasserfreiem AlCl₃ u. Chlorbzöl durch 3std. Erhitzen, Krystalle aus PAe., F. 59—60°; 91% Ausbeute. (J. Amer. chem. Soc. 68. 534—35. März 1946. New York, Columbia Univ., Dep. of Chem. Skin and Cancer Unit.) 278.1283

Ellis Miller, Frank S. Crossley und Maurice L. Moore, *Synthese von p-Oxyphenylamylsulfid*. Es wird eine brauchbare Meth. zur Darst. von p-Oxyphenylamylsulfid angegeben, einer Substanz, die in der baktericiden Wrkg. die entsprechenden Alkylphenole übertrifft u. in der Reihe der Oxyphenylalkylsulfide selbst wieder die größte keimtötende Kraft besitzt. Obgleich nach früheren Verss. der einzuschlagende Weg nicht sehr aussichtsreich erschien (vgl. C. 1929. II. 303; 1933. I. 51), gelang es doch durch Umsetzung von diazotiertem p-Aminophenol mit dem Na-Salz von n-Amylmercaptan bei anschließender Zers. des Diazothioäthers in der Wärme die gewünschte Verb. in einer Ausbeute von 25—30% zu erhalten. Als Nebenprod. ließ sich Di-n-amyldisulfid isolieren. — p-Aminophenol wurde in 4nHCl gelöst u. in üblicher Weise bei einer Temp. unter 10° diazotiert. Die tief purpurrote Lsg. des Diazoniumsalzes bildete mit der berechneten Menge in verd. NaOH gelösten n-Amylmercaptans den Diazothioäther. Zur Zers. desselben wurde die Lsg. erst bei Zimmertemp. sich selbst überlassen u. zuletzt die Rk. durch Erhitzen auf 60° vollendet. Nach der Aufarbeitung gab die fraktionierte Dest. zwei Hauptanteile. *Fraktion A*: Kp₁ 89—91°; n_D²⁵ = 1,4876; D₄²⁵ = 0,9224. Bei der Red. mit Na in A. daraus n-Amylmercaptan in Form des Na-Salzes. Dieses gibt beim Erhitzen mit 2,4-Dinitrochlorbenzol in A. *2,4-Dinitrophenyl-n-amyldisulfid*, F. 79,5—80°. Mit HgCl₂ in alkohol. Lsg. liefert A ein Deriv. mit dem F. 134—136°. Es handelt sich bei der Fraktion A hauptsächlich um *Di-n-amyldisulfid*, C₁₀H₂₂S₂, das sich auch durch Erhitzen von Amylbromid mit einer alkohol. Lsg. von Na₂S₂ oder auch durch Oxydation von n-Amylmercaptan mit Jod in alkal. Lsg. erhalten läßt, Daten der reinen Verb.: Kp₁ 90—92° n_D²⁵ = 1,4875; D₄²⁵ = 0,9212. — *Fraktion B*: *p-Oxyphenyl-n-amyldisulfid*, C₁₁H₁₆OS. Kp₁ 142—145°, nach Umkrystallisieren aus Bzn. F. 62—62,5°. — *p-Oxyphenylisoamyldisulfid* wurde in analoger Rk. erhalten, rotes Öl. Kp₁ 134—136°; n_D²⁵ = 1,5523. Als Nebenprod. bildete sich *Diisoamyldisulfid*, Kp₁ 94—96°. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2322—23. Okt. 1942. Sharp & Dohme, Inc.) 255.1340

Richard Kuhn und Helmut Beinert, *Über die Umsetzung von Cystein mit Chinon*. Die Rk. zwischen *Cysteinäthylesterhydrochlorid* u. *Chinon* spielt sich nach Ansicht der Vff. in 3 Stufen ab. 1. Addition zu I (äquimol. Mengen); 2. Dehydrierung von I zu II (2 Mol Chinon auf 1 Mol SH); 3. innere Wasserabspaltung zu III. — III bildet einen gelben Krystallnd., C₁₁H₁₁O₃NS, wenig lösl. in fast allen Lösungsmitteln, u. wird durch konz. HCl mit brauner Farbe gelöst. Prinzipiell gleichartig verläuft die Rk. zwischen Chinon u. Cystein selbst. Hier tritt jedoch statt III ein violetter



Farbstoff, C₉H₇O₃NS, auf, der wahrscheinlich nicht einheitlich ist. (Ber. dtsh. chem. Ges. 77. 606—608. 14/10. 1944. Heidelberg, KWI für med. Forschung.) 218.1347

R. O. Clinton und T. A. Geissman, *Gallaldehydtribenzyläther*. Die Synth. von *Gallaldehydtribenzyläther* (I) nach McFADYEN u. STEVENS (vgl. C. 1936. II. 779) aus Methylgallat über *Methylgallattribenzyläther* (II), *Gallhydrazidtribenzyläther*, *Benzolsulfonylgallhydrazidtribenzyläther* wird method. verbessert durch Verwendung von Acetophenon an Stelle von Aceton als Lösungsm. in der ersten Stufe. Partielle Verseifung von I in 4-Stellung war nicht möglich.

Versuche: *Methyltribenzylgallat*, C₂₅H₂₆O₅ (II), aus Methylgallat mit Benzylchlorid + K₂CO₃ in Acetophenon bei 140° mit 87% Ausbeute, weiße Nadeln, F. 89,5 bis 90,0°. — *Benzyltribenzylgallat*, C₃₅H₃₀O₅, analog vorst. mit 47% Ausbeute, weiße Nadeln, F. 90—90,5°. — *Gallussäuretribenzyläther*, C₂₈H₂₄O₅, aus den vorst. Estern mit alk. NaOH mit 90% Ausbeute, F. 196—196,5°. — *Gallhydrazidtribenzyläther*, C₂₈H₂₆O₄N₂, aus II mit Hydrazinhydrat, weiße Nadeln, F. 137—137,5°, 86% Ausbeute. — *Benzolsulfonylgallhydrazidtribenzyläther*, C₃₄H₃₀O₆N₂S, aus vorst. mit Benzolsulfochlorid in Pyridin, weiße Nadeln, F. 165—165,5°, 88% Ausbeute. — *Gallaldehydtribenzyläther* (I), C₂₈H₂₄O₄, aus vorst. mit Na₂CO₃ in Äthylenglykol, weiße Nadeln, F. 104—104,5°. Zers. beim Versuch der Entbenzylierung mit alkoh. Säuren. — *Gallaldehydtribenzyläther*, C₂₈H₂₄O₄N, aus vorst. mit NH₂OH in Pyridin/A., F. 140—140,5°. — *Gallaldehydtribenzyläther-2,4-dinitrophenylhydrazon*, C₂₄H₂₀O₇N₄, F. 214—214,5°. — *2,4'-Dioxy-3,4,5-tribenzylloxychalkon*, C₃₆H₃₀O₆, aus I mit 2,4-Dioxyacetophenon in A. mit NaOH, F. 160—161°, 28% Ausbeute. (J. Amer. chem. Soc. 65. 85—87. Jan. 1943. Los Angeles, U. S. A., Univ. of California, Dep. of Chem.) 202.1557

Winfred C. Craig und Henry R. Henze, *Phenylserine*. Die bei der hydrolyt. Spaltung der *4-Phenyl-(2)-oxazolidon-4-carbonsäure* (I) oder des *5-Oxymethyl-5-phenylhydantoins* (II) erhaltene α -Amino- β -oxy- α -phenylpropionsäure („ α -Phenylserin“) (III) (vgl. HENZE u. CRAIG, J. org. Chemistry 10. [1945.] 2) wurde zur weiteren Identifizierung mittels salpetriger Säure in α -Phenylglycerinsäure (IV) übergeführt. Sie erwies sich als nicht ident. mit der von KERR durch Einw. von Ammoniak auf α -Chlorotropasäure (V) dargestellten u. ebenfalls als α -Amino- β -oxy- α -phenylpropionsäure formulierten Aminosäure der gleichen Zus. (vgl. KERR, J. chem. Soc. [London] 1946. 1927). Die Aminosäure von KERR wurde der näheren Unters. unterworfen u. auf Grund ihres chem. Verh. z. B. bei der Red., die zur bereits bekannten β -Amino- α -phenylpropionsäure (VI) führte, als β -Amino- α -oxy- α -phenylpropionsäure („ α -Phenylisoserin“) (VII) identifiziert. Ihre Bldg. aus V erfolgt vermutlich über eine unbeständige Epoxyverbindung. Bei der Aufspaltung des Äthylenglydrings tritt die Aminogruppe an das endständige C-Atom.

Versuche: α -Amino- β -oxy- α -phenylpropionsäure (III), C₉H₁₁O₃N, durch Hydrolyse von I bzw. II mit 10%ig. NaOH, Nadeln, F. der über konz. H₂SO₄ getrockneten Substanz 255°; Ninhydrinrk. positiv. — α -Phenylglycerinsäure (IV), durch Einw. von NaNO₂ auf die salzsaure Lsg. von HI, F. 149°. — β -Amino- α -oxy- α -phenylpropionsäure (VII), Darst. nach den Angaben von KERR (l. c.), F. 294° (Zers.), Platten; Hydrochlorid, F. 227 bis 228°; Ninhydrinrk. negativ. Red. von VII mittels roten Phosphors u. konz. HJ (D. 1,7) ergab VI, Krystalle aus H₂O, F. 223,5—225°; Ninhydrinrk. negativ. (J. org. Chemistry 10. 16—20. Jan. 1945. Univ. of Texas.) 237.1760

A. Perret und R. Perrot, *Beitrag zur Untersuchung der oxydierenden Wirkung von Benzoylperoxyd in Gegenwart von Jod auf einige ungesättigte Kohlenwasserstoffe*. Für die Rk. zwischen *Benzoylperoxyd* (I) u. KW-stoffen sind von WIELAND u. RASUWAJEW

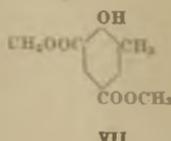
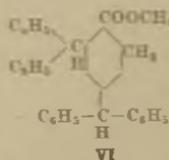
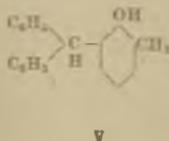
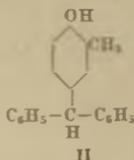
(Liebig's Ann. Chem. 480. [1930.] 160) u. von BOESEKEN u. HERMANS (C. 1935. II. 2354) zwei Reaktionsmechanismen aufgestellt worden, die beide wohl qualitativ die Versuchsergebnisse richtig wiedergeben, jedoch die Vielzahl der Reaktionsprodd. u. bes. die oxydierende Wrkg. von I nicht erklären. Vff. nehmen an, daß diese Erscheinungen, wie auch die starke CO₂-Entw., durch Nebenvorgänge bei der erhöhten Reaktionstemp. hervorgerufen werden. Normalisierte Bedingungen, die ein klareres Bild von der Rk. geben, werden daher durch Herabsetzung der Aktivierungsenergie von I, also durch Zugabe von Katalysatoren, erreicht. Vff. ließen I in Ggw. von 30% Jod bei 80° längere Zeit auf verschied. KW-stoffe einwirken. Hier tritt nur sehr wenig CO₂-Entw. auf, als Reaktionsprodd. wurden in guter Ausbeute bei ungesätt. KW-stoffen die Dibenzoate der entsprechenden Glykole, bei arom. KW-stoffen Phenolester neben Benzoessäure gefunden, alle anderen sonst beobachteten Prodd. konnten nur in geringer Menge nachgewiesen werden. In erster Stufe entsteht nach Ansicht der Vff. bei der Rk. *Benzoylthypoiodit* (II), das mit dem KW-stoff das Benzoat des entsprechenden Jodhydrins bildet. Diese Verb. sind unbeständig u. konnten in fast allen Fällen nicht isoliert werden, bei ungesätt. KW-stoffen gehen sie mit einem 2. Mol. II in die Glykoldibenzoate über, bei Aromaten wird aus dem Jodhydrin HJ abgespalten, der mit II zu Benzoessäure u. J₂ weiterreagiert. Auch die Gleichheit der Reaktionsprodd. mit denen, die bei der Rk. von KW-stoffen mit Ag-Benzoat u. Jod entstehen, macht die Annahme einer intermediären Bldg. von II wahrscheinlich. — Untersucht wurde die Rk. bei folgenden KW-stoffen: *Stilben* (→ *Stilbendioldibenzoat*, F. 247°), *Styrol* (→ *Phenyläthandioldibenzoat*, F. 94–95°), *asymm. Diphenyläthylen* (→ *asymm. Diphenyläthandioldibenzoat*, F. 96–97°), *Cyclohexen* (→ *Benzoat des 2-Jodcyclohexanols*, nicht kristallin → *Cyclohexandioldibenzoat*, F. 93–94°), *Bzl.* (→ *Phenylbenzoat*), *p-Xylo* (→ *Benzoat des 2-Oxy-1.4-dimethylbenzols*, F. 73–74°), *Toluol* (→ *Kresylbenzoat*), *Diphenyl* (→ *p-Oxydiphenylbenzoat*), *Naphthalin* (→ *α-Naphtholbenzoat*), *Chlorbenzol* (→ *o-u-p-Chlorphenolbenzoat*, daneben *o-u-p-Jodchlorbenzol*), *Triphenylmethan* (→ *Triphenylmethylbenzoat*). Bei *Nitrobenzol* ist keine „Benzoylation“ zu beobachten, hier entstanden neben jodierten Prodd. vor allem *Nitrodiphenyle* unter Abspaltung von CO₂. (Helv. chim. Acta 28. 558–75. 2/5. 1945. Mulhouse, Univ., École de Chimie; Neuchâtel, Univ.)

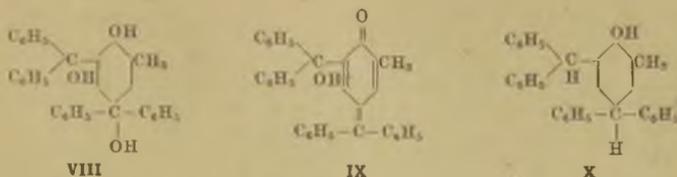
218.1800

Walter A. Cook und Kathryn Hartkoff Cook. *Die Halogenierung von m-Diphenylbenzol*. II. Mitt. *Das Monojodderivat* (I. vgl. C. 1933. I. 3077). *4-Amino-m-diphenylbenzol*, C₁₈H₁₅N, aus *4-Chlor-m-diphenylbenzol* mit 28%ig. NH₃ unter Zusatz von CoCl₂, CaO u. metall. Cu bei 190°, Krystalle aus A., F. 74°. — *Phenylthioharnstoffverb.*, C₂₅H₂₈N₂S, F. 135°. — *4-Jod-m-diphenylbenzol*, C₁₈H₁₃J, aus dem Amin nach SANDMEYER, Kp₇ 235–240°, Krystalle aus abs. A., F. 67°. Die Oxydation zu der substituierten Phenylbenzoessäure gelang nicht. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2485–86. Okt. 1942. Akron, Univ.)

255.2373

H. A. Iddles, D. H. Chadwick, J. W. Clapp und R. T. Hart, *Bildung und Umlagerung des Diphenylmethyläthers des o-Kresols*. Die Bldg. von *3-Methyl-4-oxyphenyldiphenylmethan* (II) bei der Umlagerung des *o-Tolyldiphenylmethyläthers* (I) mit ZnCl₂, also die Wanderung der Diphenylmethylgruppe in die p- u. nicht die o-Stellung des o-Kresols u. der direkte Eintritt der Diphenylmethylgruppe in die p-Stellung des o-Kresols unter Bldg. von II in Eisessig/Schwefelsäure-Medium bei Zimmertemp. wurde nachgewiesen: 1. durch Bromierung des Umlagerungsprod. von I u. Identifizierung der entstandenen Verb. mit dem aus *6-Brom-4-kresol* u. Diphenylmethylcarbinol in Eisessig/H₂SO₄ dargestellten *3-Methyl-o-oxy-5-bromphenyldiphenylmethan* (III), 2. durch Methylierung des Umlagerungsprod. von I u. Identifizierung der dabei entstandenen Verb. mit dem aus *3-Methyl-4-methoxyphenylmagnesiumbromid* u. Diphenylehormethan oder durch Hydrierung von *3-Methyl-4-methoxyphenyldiphenylcarbinol* dargestellten *3-Methyl-4-methoxyphenyldiphenylmethan* (IV). *2-Oxy-3-methylphenyldiphenylmethan* (V) wurde dargestellt u. zur Charakterisierung bromiert. V war mit dem von SCHORIGIN (Ber. dtsh. chem. Ges. 59. [1926.] 2502; 61. [1928.] 2516) durch Erhitzen von o-Kresol u. Diphenylcarbinol in Essigsäure/Schwefelsäure-Medium erhaltenen Prod. nicht identisch. *2-Methyl-4.6-di-(diphenylmethyl)-phenylacetat* (VI) wurde ausgehend von *6-Oxyvitinsäuredimethylester* (VII) u. Phenylmagnesiumbromid vermutlich über die Verb. VIII, IX u. X dargestellt u. mit SCHORIGIN'S Prod. ident. befunden.

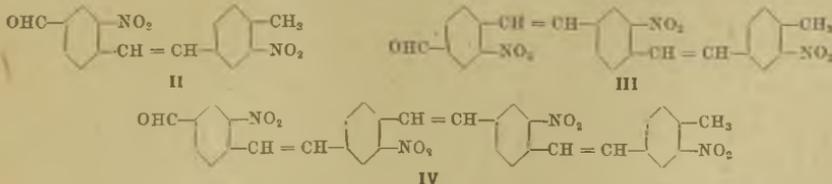




Versuche: I, aus o-Kresol u. Diphenylchlormethan durch 16std. Erhitzen in absol. Ae. unter Zusatz von Na, Aufnehmen des nach Aufarbeitung erhaltenen Öls in Ligroin (90—110°) u. Extrahieren mit CLAISEN-Lsg., viscoses gelbgrünes Öl, Kp.₄ 175 bis 178°. II, C₂₀H₁₈O, a) aus dem CLAISEN-Extrakt des vorst. Vers. durch Ansäuern, aus Ligroin Krystalle, Kp.₃ 205—215°, F. 99—100°; b) aus I durch 5std. Erhitzen auf 150° mit ZnCl₂, Kp.₃₋₅ 213—220°, F. 99°; c) aus Diphenylcarbinol u. o-Kresol durch Auflösen in Eisessig u. Zugabe von konz. H₂SO₄ innerhalb von 1 Stde. u. 7—8 tägigem Stehen bei Zimmertemp., Kp.₂ 180—185°, F. 101°. — III, C₂₀H₁₇OBr, a) aus dem Umlagerungsprod. von I u. Brom in CCl₄, hellgelbes Prod., F. 117—118° (aus A.); Ausbeute 62%; b) aus 6-Brom-o-kresol u. Diphenylcarbinol durch 2tägiges Stehen in Eisessig unter Zusatz von konz. H₂SO₄, F. 117—117,5° (aus A.); Ausbeute 70%. — IV, C₂₁H₂₀O, a) aus dem Umlagerungsprod. von I u. Dimethylsulfat in 2n NaOH bei 40° innerhalb von 2 Stdn., F. 74 bis 76°; Ausbeute 67%; b) aus 3-Methyl-4-methoxyphenylmagnesiumbromid u. Diphenylchlormethan in absol. Ae. durch 2std. Kochen, F. 74—75°; Ausbeute 43%; c) durch Red. von 3-Methyl-4-methoxytriphenylcarbinol (IDDLES u. MINCKLER, C. 1941, I. 773) mit Zn-Staub in Eisessig durch 1std. Erhitzen, F. 75,5°; Ausbeute 75%. — V, C₂₀H₁₈O, aus 2-Methyl-6-diphenylmethylphenol durch Red. mit Zn-Staub in Eisessig, Krystalle, F. 76—78° (aus A.); Ausbeute 70%. — 2-Methyl-4-brom-6-diphenylmethylphenol, C₂₀H₁₇OBr, a) aus V u. Brom in CCl₄, F. 97—100° (aus verd. A.); Ausbeute 45%; b) aus 4-Brom-o-kresol u. Diphenylcarbinol in Eisessig u. H₂SO₄, F. 100—103°; Acetat, F. 157 bis 158°. — 6-Oxyvitinsäure, aus dem K-Salz von o-Kresol durch Carboxylierung unter Druck (200 lbs.) bei 210° während 50 Stdn., schwach rotes Prod., F. 290—295°; Ausbeute 36%; Dimethylester (VII), durch Erhitzen mit Methanol u. konz. H₂SO₄, F. 129 bis 130° (aus Methanol); Ausbeute 60%. — IX, C₃₃H₂₆O₂, aus VII u. Phenylmagnesiumbromid durch 6std. Kochen in trockenem Ae. neben Biphenyl, orangefarbene Krystalle, F. 206—208°, Ausbeute 75%. — X, C₃₃H₂₈O, aus IX durch 8std. Erhitzen mit Zn-Staub in Eisessig unter Rühren, F. 50—60°, beim Stehen Umwandlung in eine dunkle gummiartige M.; 3,5-Dinitrobenzoat, C₃₀H₃₀O₆N₂, aus verd. Aceton Krystalle, F. 206—207°. — VI, C₃₅H₃₀O₂, a) aus X mit Essigsäureanhydrid u. konz. H₂SO₄, F. 139—141°; Ausbeute 60%; b) nach SCHORIGN (l. c.) aus o-Kresol u. Diphenylcarbinol durch Erhitzen in Eisessig u. konz. H₂SO₄ auf dem Wasserbad, F. 139—140° (aus A.). (J. Amer. chem. Soc. 64. 2154—57. 11/9. 1942 Durham, New Hampshire.)

51.2379

Louis Chardonnens und Oscar Klement, Über die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe. IX. Mitt. 4-Methyl-3-nitrobenzaldehyd. (VIII. vgl. C. 1944, II. 15.) In Analogie zur besonderen Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe in Ggw. von o- oder p-ständigen Nitrogruppen reagiert 4-Methyl-3-nitrobenzaldehyd (I) beim Erhitzen auf 150—155° in Ggw. von Piperidin als Katalysator unter Autokondensation zu einem polymeren Gemisch, aus dem das dimere 4-Methyl-3,2'-dinitro-4'-formylstilben (II) u. das trimere 4-Methyl-3,2'-dinitro-4'-(4-formyl-2-nitrostyryl)-stilben (III) isoliert werden konnten. Die schwerer lösl. Fraktionen enthalten neben anderen ein höher Polymeres, das aller Wahrscheinlichkeit nach das tetramere 3,2'-Dinitro-4-(4-methyl-3-nitrostyryl)-4'-(4-formyl-2-nitrostyryl)-stilben (IV) darstellt. — 4-Methyl-3,2'-dinitro-4'-formylstilben (II), C₁₆H₁₂O₆N₂, durch Nitrierung von



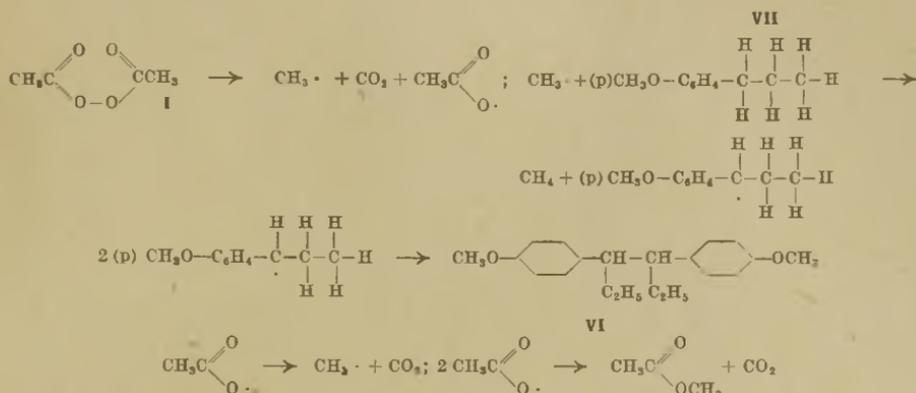
p-Toluylaldehyd nach HANZLIK u. BIANCHI (Ber. dtsh. chem. Ges. 32. [1899.] 1288) zu I, Erhitzen des aus Ae. gereinigten I mit Piperidin auf 150—155° 45 Min., Extraktion mit A., Chromatographie der Toluol- oder Nitrobenzollsg. durch Al₂O₃, feine goldgelbe Nadeln oder Prismen, F. 208°; Phenylhydrazon, C₂₂H₁₈O₄N₂, aus Toluol sowie Pyridin rotbraune Krystalle, F. 194°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₂₂H₁₆O₆N₄, aus Pyridin orange-

farbige Nadeln, F. 325° (Zers.); 4-Methyl-3,2'-dinitro-4'-(2,4-dinitrostyryl)-stilben, C₂₂H₁₆O₄N₄, aus II, 2,4-Dinitrotoluol u. etwas Piperidin unter 5 Min. Erhitzen auf 150°, aus Eisessig orangegelbe Nadeln, F. 293°. — 4-Methyl-3,2'-dinitro-4'-(4-formyl-2-nitrostyryl)-stilben (III), aus vorst. äthylalkoholunlös. Extraktionsrückstand, Reinigung in Eisessig u. Chromatographie der Toluollsg., gelbes mikrokristallines Pulver, F. 274°; Phenylhydrazon, C₂₀H₁₆O₄N₄, aus Pyridin mkr. orangebraune Krystalle, F. 258—260°. — 3,2'-Dinitro-4-(4-methyl-3-nitrostyryl)-4'-(4-formyl-2-nitrostyryl)-stilben (IV), C₃₂H₂₂O₆N₈, aus vorst. in Eisessig unlös. Rückstand durch chromatograph. Reinigung in Nitrobenzol, nicht kryst. dunkelgelbes Prod., F. 312—315° (Kupferblock). (Helv. chim. Acta 28. 221—26. 1/2. 1945. Fribourg [Suisse], Univ., Inst. de Chim.) 226.2394

Louis Chardonens und Max Buchs, Über die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe. X. Mitt. Derivate des 2-Methylazobenzols. (IX. vgl. vorst. Ref.) Vfl. zeigen, daß die Leichtigkeit, mit der Derivv. des 2-Methylazobenzols in sd. alkoh. Lsg. in Ggw. von Soda durch Einw. eines Nitrosoderiv. unter Abspaltung von 2 H-Atomen in das entsprechende 2-Phenylindazol übergehen, vom aktivierenden Einfl. von Substituenten auf die CH₃-Gruppe abhängt, wobei deren Natur u. Stellung eine Rolle spielt; eine NO₂-Gruppe in o- oder p-Stellung zur CH₃-Gruppe scheint für den Eintritt der Rk. notwendig zu sein, ein weiterer aktivierender Substituent, z. B. die C₆H₅CO-Gruppe, kann die Wrkg. der NO₂-Gruppe verstärken, wenn er sich in entsprechender Stellung befindet. Der Einfl. des „Benzolazo“-Substituenten wirkt verstärkend, wenn er acidifizierende, vermindern, wenn er basifizierende Gruppen enthält.

Versuche (Alle FF. korrig.; Ausbeute in Klammern): 2-Methyl-5-chlorazobenzol, C₁₃H₁₁N₂Cl, 2-Amino-4-chlortoluol u. Nitrosobenzol (I) in Eisessig werden mit absol. A. versetzt 2 Wochen stehengelassen, in W. gegossen, mit Ae. extrahiert u. aus Bzl. durch Chromatographie mit Al₂O₃ gereinigt, rotbraune Stäbchen, F. 31°, Kp.₁₂ 190° (39%). — 2-Amino-4-bromtoluol, durch Einw. von SnCl₂ auf 2-Nitro-4-bromtoluol in sd. A., Zugabe von NaOH bis zur stark alkal. Rk. u. Wasserdampfdest., F. 33°, Kp.₁₇ 139° (86%). — 2-Methyl-5-bromazobenzol, C₁₃H₁₁N₂Br, durch 1std. Erwärmen vorst. Verb. mit I in Eisessig auf 80°, orangefarbene Nadeln, F. 35°, Kp.₁₆ 195° (68%). — 2-Methyl-5-benzoylazobenzol, C₂₀H₁₆O₂N₂, durch 12std. Erwärmen von 4-Methyl-3-aminobenzophenon u. I in Eisessig bei 75—80°, Reinigung wie oben, orangefarbene Nadeln aus A., F. 86° (63%). — 2-Methyl-3-nitro-5-benzoylazobenzol, C₂₀H₁₅O₃N₃, durch 8std. Erwärmen von 4-Methyl-3-amino-5-nitrobenzophenon u. I in Eisessig auf 75°, braunorangefarbene Stäbchen aus A., F. 124,5° (24%). — 4-Nitro-6-benzoyl-2-phenylindazol, C₂₀H₁₃O₃N₃, 1std. Kochen des vorst. in A. mit I u. Soda, gelbrüchliche Nadeln aus Bzl., F. 220° (93%). — 2-Methyl-5,2'-dinitroazobenzol (III), C₁₃H₁₀O₄N₄, aus 2-Amino-4-nitrotoluol (II) u. 2-Nitrosobenzol in Eisessig 2½ Stdn. bei 80°, rotbraune Plättchen aus Eisessig, F. 171—172° (66%). — 2-Methyl-5,3'-dinitroazobenzol (V), C₁₃H₁₀O₄N₄, aus 2-Nitroso-4-nitrotoluol (IV) u. m-Nitranilin in Eisessig, 5 Stdn., 80°, orangefarbene Prismen aus Eisessig, F. 181 bis 182° (85%). — 2-Methyl-5,4'-dinitroazobenzol (VI), C₁₃H₁₀O₄N₄, aus IV u. p-Nitranilin in Eisessig, 5 Stdn. auf Wasserbad, dunkelrote Stäbchen aus Eisessig oder A., F. 193° (76%), oder aus 2-Methyl-5-nitroazobenzol mit HNO₃ (D. 1,42) ¼ Stde., 90—95°. — 6-Nitro-2-(2-nitrophenyl)-indazol, C₁₃H₈O₄N₄, aus III in A. u. I in sodaalkoh. Lsg. unter 8std. Kochen, gelbe Nadeln aus Eisessig, F. 176° (71%). — 6-Nitro-2-(3-nitrophenyl)-indazol, C₁₃H₈O₄N₄, aus V u. I mit Soda in A. unter 4std. Kochen, braune Blättchen aus Pyridin, F. 202—203° (90%). — 6-Nitro-2-(4-nitrophenyl)-indazol, C₁₃H₈O₄N₄, aus I u. VI in sodaalkoh. Lsg. durch 2std. Kochen, gelbe Nadeln aus Pyridin, F. 315—316° (88%). — 2-Methyl-5-nitro-4'-oxyazobenzol (VII), C₁₇H₁₃O₃N₂, Diazotierung von II u. Einw. von Phenol in 20% ig. NaOH bei -2°, braunorangefarbene Blättchen oder Stäbchen aus Eisessig oder Bzl., F. 217° (55%). — 2-Methyl-5-nitro-4'-methoxyazobenzol (VIII), C₁₇H₁₃O₄N₂, Methylierung einer verd. NaOH-Lsg. von VII mit Dimethylsulfat u. chromatograph. Reinigung, orangefarbene Stäbchen aus CH₃OH, F. 102° (73%). — 2-Methyl-5-nitro-4'-äthoxyazobenzol (IX), C₁₉H₁₅O₃N₂, wie vorst. mit Diäthylsulfat, orangefarbene Nadeln aus A., F. 95° (81%). — 6-Nitro-2-(4-methoxyphenyl)-indazol, C₁₄H₁₁O₃N₃, 48std. Kochen von VIII in sodaalkoh. Lsg. mit I, Behandlung mit W., Extraktion mit Ae. u. chromatograph. Reinigung, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 152° (43%). — 6-Nitro-2-(4-äthoxyphenyl)-indazol, C₁₅H₁₃O₃N₃, analog aus IX, gelbe Nadeln aus A., F. 150,5° (35%); auch bei 60std. Reaktionsdauer keine Verbesserung der Ausbeute. — 2-Methyl-5-nitro-4'-dimethylaminoazobenzol (X), C₁₇H₁₉O₂N₃, 1std. Stehen einer diazotierten Lsg. von II mit Dimethylanilin in 10% ig. HCl, Zusatz von CH₃COONa u. Neutralisation, rote Stäbchen aus Bzl., Eisessig oder Aceton, F. 173°. — Durch 32std. Kochen von X in sodaalkal. A. u. I entstanden neben unverändertem X Azoxylbenzol, F. 35°, u. wenig orangefarbene Prismen vom F. 198 bis 200° (unkorr.), möglicherweise das entsprechende Indazolderivat. (Helv. chim. Acta 29. 872—81. 15.6. 1946.) 374.2394

M. S. Kharasch, Henry C. McBay und W. H. Urry, *Reaktionen von Atomen und freien Radikalen in Lösung*. VIII. Mitt. *Die Reaktionen von Diacetylperoxyd mit Alkylbenzolen. Eine neue Synthese des Hexöstroldimethyläthers*. (VII. vgl. C. 1946. I. 320.) Beim Eintropfen einer Lsg. von *Diacetylperoxyd* (I) in *Isopropylbenzol* (II) in 100° warmes II entsteht neben CO₂, CH₄ u. Essigsäuremethylester *2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan* (III). Analog entstehen *Meso*- u. *dl-2,3-Diphenylbutan* (IVa bzw. IVb) aus *Äthylbenzol* (V) u. I neben einem Tetrameren sowie *Meso*- u. *dl-Hexöstroldimethyläther* (VIa bzw. VIb) aus *p-Methoxy-n-propylbenzol* (VII). Für letztere Rk. wird nachst. Schema gegeben.



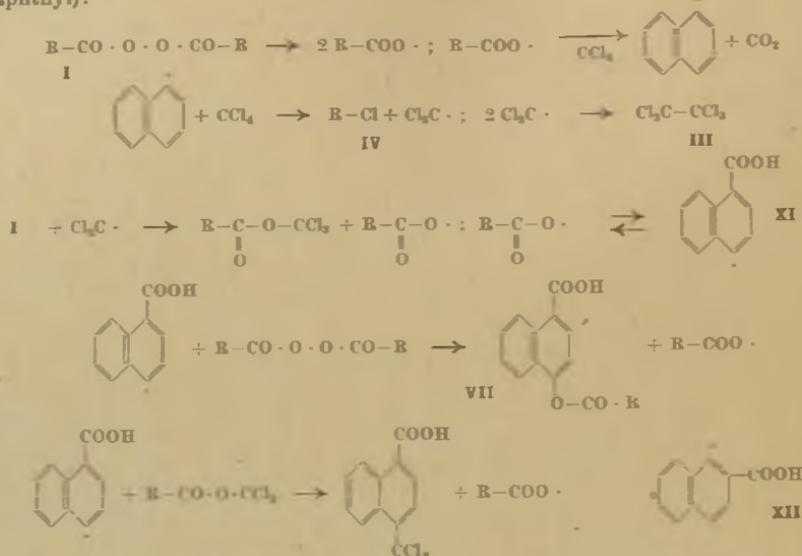
Es wird bes. darauf hingewiesen, daß das CH₃-Radikal (CH₃·) unter den 12 H-Atomen des II ganz selektiv eins der α-ständigen angreift. Ein weiterer Hinweis für die Selektivität ist die Abwesenheit von trimeren oder tetrameren Prodd. bei der Rk. I + II → III, da III kein α-C-Atom mehr enthält, während bei der Rk. I + V → IV beträchtliche Mengen an Tetrameren gebildet werden können u. gebildet werden. Ebenso entsteht neben VI Trimeres. Das tert. H-Atom des VI reagiert schneller mit CH₃· als das sek. H-Atom des VII. Die Bldg. annähernd gleicher Mengen IVa u. IVb bzw. VIa u. VIb deutet auf geringe Unterschiede der inneren Energie zwischen a- u. b-Formen.

Versuche: *Isopropylbenzol* (II), gereinigt durch Dest. über 100-Boden-PODBIELNIAK-Kolonnen, Kp.₄₂ 65,5°, n_D²⁰ = 1,4900. — *Äthylbenzol* (V), dest. durch 10-Boden-Füllkörperkolonne mit Glasschnecken, Kp. 135°, n_D²⁰ = 1,4959. — *p-Methoxypropylbenzol* (VII), aus *Anethol* mittels RANEY-Ni-H₂ in A. bei 3,5 at., dest. wie II, Kp.₆ 76,5°, n_D²⁰ = 1,5040. — *2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan* (III), aus I (0,436 Mol) u. II (2,016 Mol) bei 125°, 4 Stdn., neben Essigsäuremethylester, Kp. 56,5°, n_D²⁰ = 1,3610, CH₄, CO₂ u. unverändertem II, Krystallnadeln nach Abdest. des II. Nadeln aus A., F. 115° (0,27 Mol). — *Meso-2,3-diphenylbutan* (IVa), aus 0,56 Mol I u. 2,33 Mol V, neben 1,69 Mol unverändertem V, 0,61 Mol Methan, 0,95 Mol CO₂, 0,094 Mol Essigsäuremethylester u. Tetrameren, nach Dest. des V u. Waschen mit Methanol Krystalle aus absol. Methanol, F. 123–125° (0,09 Mol). — *rac. 2,3-Diphenylbutan* (IVb), aus dem Waschmethanol des V, Öl, Kp.₃ 106°, n_D²⁰ = 1,5517. Daneben glasiger Rückstand, wahrscheinlich C₃₂H₃₄ = CH₃(C₆H₅)CH·[C(C₆H₅)CH₂]₂CH(C₆H₅)CH₃. — *Hexöstroldimethyläther* (VI), aus 2,6 Mol VII u. 0,506 Mol I bei 145°, neben 2,16 Mol unverändertem VII, 0,57 Mol Methan, 0,745 Mol CO₂, 0,05 Mol Essigsäuremethylester, nach Hochvakuumdest. bei 62–65°/3 mm zur Entfernung des VII Krystalle aus Methanol, höherschm. Form des VI, F. 142° (unkorr.). Tieferschm. Form des VI, aus den Mutterlaugen durch Dest., Kp.₂ 172–175°, n_D²⁰ = 1,5455. — Aus dem Destillationsrückstand nach Molekulardest. das *Trimer*, C₃₀H₃₈O₃, wahrscheinlich [C₂H₆(CH₃OC₆H₄)CH]₂C(C₆H₄OCH₃)C₂H₅. (J. org. Chemistry 10, 401–05. Sept. 1945.)

197.2402

M. S. Kharasch und Ralph L. Dannley, *Reaktionen von Atomen und freien Radikalen in Lösung*. IX. Mitt. *Die thermische Zersetzung von α- und β-Dinaphthoylperoxyd in Tetrachlorkohlenstoff*. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Zur Feststellung, ob die aus der Zers. von α- bzw. β-Dinaphthoylperoxyd (I bzw. II) hervorgehenden α- bzw. β-Naphthylradikale sich in Lsg. isomerisieren u. zur semiquantitativen Best. sämtlicher auftretender Reaktionsprodd. wurden I u. II in Tetrachlorkohlenstoff zersetzt. Neben *Hexachloräthan* (III) u. CO₂, die bei der Zers. von I u. II entstehen, wurden bei der Zers. von I α-Chlornaphthalin (IV), α-Naphthoesäure (V) u. Naphthalin-1,4-dicarbonensäure (VI), die aus anschließender Hydrolyse hervorgegangen sind, sowie 4-α-Naphthoyloxy-α-naphthoesäure (VII), bei der Zers. von II β-Chlornaphthalin (VIII), β-Naphthoesäure (IX) u. Naphthalin-1,2-dicarbonensäure (X)

beobachtet. Aus den erhaltenen Reaktionsprodd. wird gefolgert, daß die α - u. β -Naphthylradikale sich nicht isomerisieren, sondern das CCl_4 -Mol. angreifen. Zur Entstehung der anderen Prodd. u. zum Reaktionsmechanismus wird folgender Weg erwogen ($\text{R} = \alpha$ -Naphthyl):

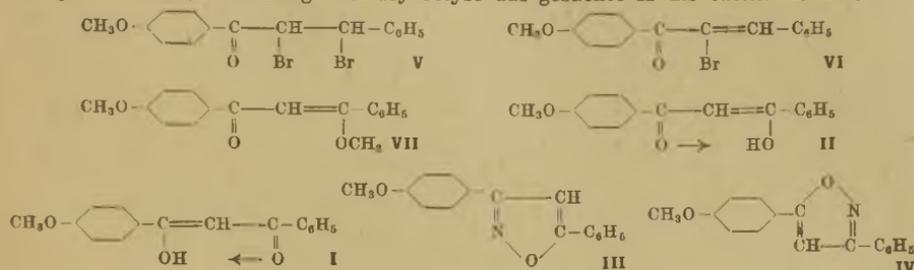


Das ferner beobachtete α -Naphthoylchlorid u. Phosgen kann einer Rk.: $\text{R-COOCCl}_2 \rightarrow \text{R-CO} \cdot \text{Cl} + \text{COCl}_2$ entstammen. Für das β -Naphthylanalogo (II) kann ein ähnlicher Reaktionsverlauf angenommen werden, nur daß an Stelle von XI das Radikal XII gebildet wird. — Ein anderer möglicher Reaktionsverlauf wird kurz erörtert.

Versuche: *Di- α -naphthoylperoxyd* (I), aus Naphthoylchlorid u. Natriumperoxyd in absol. Aceton bei 0° u. darunter, nach Fällung mit W. Krystalle aus Dioxan-W. Ausbeute 46–62%, Reinheit 85–95%, nach Fällung aus Aceton mit W. Zers. bei 98,2°. — Zers. von I: 16,8 g I in 400 g CCl_4 innerhalb 6 Stdn. in 1700 g CCl_4 eintropfen, 12 Stdn. nacherhitzen, Aufarbeitung vgl. Original. — *4- α -Naphthoyloxy- α -naphthoesäure* (VII), $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_4$, aus den bei vorst. Rk. abgeschiedenen Krystallen nach Umlösen aus Toluol, F. 229,9–230,4° (korr.). Liefert bei der Hydrolyse V u. *4-Oxy- α -naphthoesäure*. — *Methylester* von VII, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_4$, Krystalle aus Toluol, F. 132,8–134°. Zum Vgl. synthet. dargestellt aus *4-Oxy- α -naphthoesäuremethylester* u. α -Naphthoylchlorid in 8%ig. wss. KOH bei 0°, Krystalle aus Toluol, dann Aceton, F. 132–132,2°, 37% Ausbeute. — *Hexachloräthan* (III), F. u. Misch-F. 183–184°, u. α -Chlornaphthalin (IV), n_D^{20} 1,6326, durch Dest. fl. Reaktionsanteile gewonnen u. getrennt. *Naphthalin-1,4-dicarbonsäure* (VI), von V durch deren Extraktion mit Toluol getrennt, F. 235–240°, *Methylester*, F. 59,5–61°. — α -Naphthoesäure (V), aus Toluol Krystalle, F. 158,5–159,5°. Ferner aus anderen Fraktionen durch Dest. als Säurechlorid, F. u. Misch-F. 157–159°. — α -Naphthoylchlorid, Kp.₁₂ 160°, gibt bei Hydrolyse V. — *Di- β -naphthoylperoxyd* (II), analog I dargestellt, Reinigung durch Waschen mit Dioxan u. niedrigst. PAe.; Ausbeute 54–70%, Reinheit >88%, Zers. einer 96,5%ig. Probe bei 138°. — Zers. von II ähnlich der von I, Aufarbeitung vgl. Original. — β -Chlornaphthalin, F. 58°, von III, F. 182–183°, durch Dest. getrennt. — β -Naphthoesäure (IX), aus dem Gemisch mit X durch Extraktion mittels hochsd. PAe. isoliert, F. 174–176°; ferner aus anderer Fraktion durch Dest. als Säurechlorid u. Hydrolyse, F. 176–178°, Misch-F. mit Probe vom F. 179–180° keine Depression. — *Naphthalin-1,2-dicarbonsäure* (X), nach Waschen mit Ae. F. 177°; *Methylester*, Krystalle aus Ligroin-Toluol, F. 83,5–85,5°. (J. org. Chemistry, 10. 406–13. Sept. 1945. Chicago, Univ., G. H. Jones Labor.) 197.2402

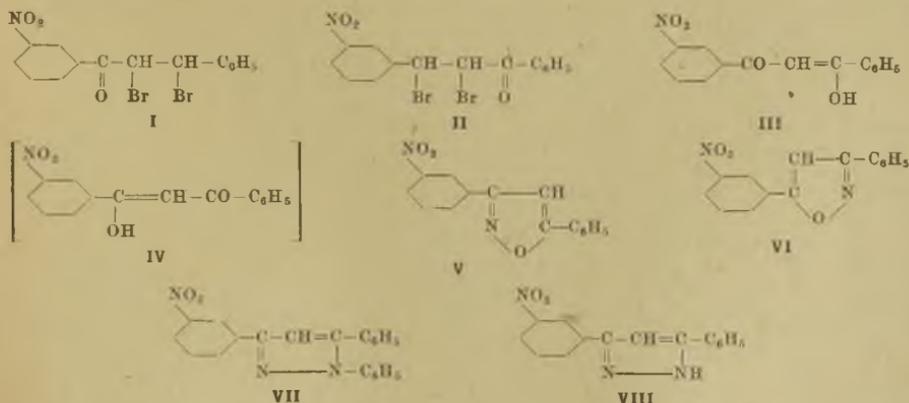
R. Percy Barnes und Alfred Brandon, *Die Eigenschaften von p-Methoxydibenzoylmethan*. Es wurde versucht zu dem früher von POND u. SHOFFSTALL (J. Amer. chem. Soc. 22. [1900] 658) beschriebenen α -Oxyanisylidenacetophenon (I), einer Enolform des *p*-Methoxydibenzoylmethans, das Isomere II herzustellen. Die zur Darst. von II ausgedachte Meth. führte von dem aus *p*-Methoxyacetophenon mit Benzaldehyd erhaltenen Benzal-*p*-methoxyacetophenon zunächst zu dem Dibromid V. Aus diesem entstand durch

Abspaltung von HBr das α -Brombenzal-*p*-methoxyacetophenon (VI), welches über den Methyläther VII bei nachfolgender Hydrolyse das gesuchte II als ident. mit I liefert.



Benzal-*p*-methoxyacetophenondibromid (V), C₁₆H₁₄O₂Br₂, aus der Benzalverb. in CS₂ mit Brom in CCl₄, F. 162°. — α -Brombenzal-*p*-methoxyacetophenon (VI), C₁₆H₁₃O₂Br, aus dem Dibromid mit wasserfreiem K-Acetat in Eisessig am Rückfluß, viscoses gelbes Öl. — Methyläther von 1-Phenyl-3-[*p*-methoxyphenyl]-propenon-3-ol-1 (VII) C₁₇H₁₆O₃, aus VI durch Erhitzen mit Na-Methylat, Öl mit Abscheidung von gelben Krystallen. — Enol II bzw. I, C₁₆H₁₄O₃, durch Erhitzen von VII mit konz. HCl in Methanol, F. 128—129°. — 3-[*p*-Methoxyphenyl]-5-phenylisoxazol (III), C₁₆H₁₃O₂N, aus II mit NH₂OH·HCl in wss. Methanol, Krystalle aus Methanol, F. 119°. Ident. mit der von POND u. SHOFFSTALL (l. c.) erhaltenen Verb., der diese jedoch die Konst. IV zugeschrieben hatten. Das Isoxazol IV war aus Anisylidenacetophenondibromid gewonnen worden. (J. Amer. chem. Soc. 65, 1070—72. Juni 1943. Washington D. C., Howard Univ.) 255.2540

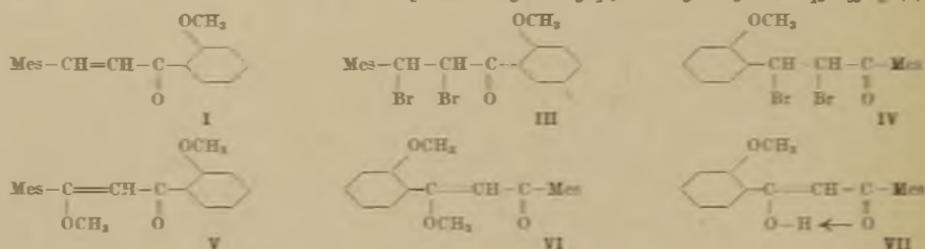
R. Percy Barnes und Louis B. Dodson, *Die Eigenschaften von m-Nitrodibenzoylmethan*. Studium der Enolformen des *m*-Nitrodibenzoylmethans mit den schon bei der Unters. des *p*-Methoxydibenzoylmethans angegebenen Methoden (vgl. vorst. Ref.). Die Verb. wird entsprechend der früheren Arbeit durch Kondensation von *m*-Nitroacetophenon mit Benzaldehyd u. Umwandlung in das Enol über die Zwischenstufe des Dibromids (I) gewonnen. Da das Dibromid u. das Enol mit Hydroxylamin ein gleiches *Isoxazol* (V) liefern, muß dem Enol die Struktur des 1-Phenyl-3-nitrophenylpropen-on-3-ols-1 zugesprochen werden. Das isomere *Isoxazol* (VI) ist nur aus dem Dibromid des *m*-Nitrobenzalacetophenons (II) zu erhalten, da die entsprechende Enolform (IV) nicht existenzfähig ist. Die *m*-Nitrogruppe hat also die gleiche richtende Wrkg. wie die *p*-ständige Methoxylgruppe. Die Ausdehnung der Unters. auf die aus dem Enol mit Phenylhydrazin bzw. Hydrazinhydrat nach BODFORSS (vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 49, [1916.] 2795) erhaltenen Pyrazole (VII u. VIII) zeigte, daß auch diese entgegen früherer Anschauung von der Enolform III abzuleiten sind. Zur Erklärung anderer bei BODFORSS angegebenen Verbb. vgl. das Original.



Versuche: Benzal-*m*-nitroacetophenon, C₁₅H₁₁O₃N, aus *m*-Nitroacetophenon mit Benzaldehyd in Methanol+NaOH, Krystalle aus Methanol, F. 125—127°. — Benzal-*m*-nitroacetophenondibromid (II), C₁₅H₁₁O₃NBr₂, aus der vorigen Verb. mit Br₂ in Chlf., Krystalle aus Methanol, F. 162—162,5°. — Enol III, aus II mit Na-Methylat in Methanol, nach dem Abfiltrieren des NaBr mit HCl angesäuert u. weiter erhitzt, oder mit alkohol.

KOH nach BODFORSS, gelbe Krystalle aus Methanol, F. 131—134°. — 5-Phenyl-3-m-nitrophenylisoxazol (V), C₁₅H₁₀O₃N₂, aus I oder III mit NH₂OH·HCl in A. oder Methanol, cremefarbene Krystalle aus A., F. 169,5—170°. — 3-Phenyl-5-m-nitrophenylisoxazol (VI), C₁₅H₁₀O₃N₂, aus II, F. 180°. — 1,5-Diphenyl-3-m-nitrophenylpyrazol (VII), aus I mit Phenylhydrazin in Methanol beim Erwärmen oder aus dem Enol, aus Methanol cremefarbene Nadeln, F. 131°. — 3-m-Nitrophenyl-5-phenylpyrazol (VIII), aus I mit 85%ig. Hydrazinhydrat in Methanol, nahezu farbloser Körper vom F. 206° (aus Methanol), gleiches Ergebnis bei Verwendung des Enols. (J. Amer. chem. Soc. 65. 1585—87. Aug. 1943. Washington, D. C., Howard Univ.) 255.2540

R. P. Barnes und Chapelle C. Cochrane, *Die Eigenschaften von o-Methoxybenzoylmesitoylmethan*. Es wurde die Darst. der beiden dem o-Methoxybenzoylmesitoylmethan zugehörigen Enolformen unter Anwendung zweier verschied. Reaktionsfolgen versucht. Als Endprod. aber ließ sich jeweils nur das eine Enol (VII) erhalten. Gleiches Verh. zeigen auch andere β-Diketone (vgl. C. 1940. II. 1286). Der Grund dafür kann in der Ausbildung eines 6-Ringsyst. mit Wasserstoffbrücke liegen, dessen beide Formen unter sehr geringem Energieaufwand ineinander übergehen. Kennzeichnend für diese besondere Bindungsart ist die Unmöglichkeit, die Verb. zu acetylieren oder zu methylieren, wie es auch beim o-Methoxybenzoylmesitoylmethan der Fall ist. Von weiterem Einfl. mag die durch die Methylgruppe bedingte ster. Hinderung sein, die die Bldg. der zweiten Enolform unterdrücken würde. — α-[o-Methoxybenzoyl]-β-mesitylälthylene, C₁₃H₂₀O₂ (I)



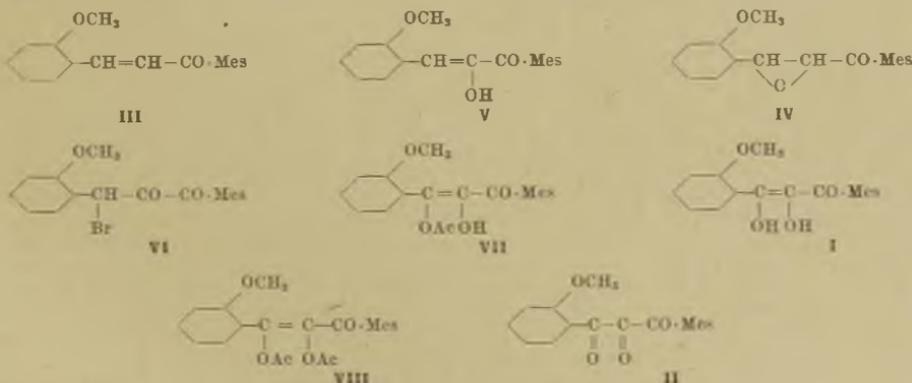
(Darst. nach Org. Syntheses 1. 71), F. 118°. — Methyläther V, C₂₀H₂₂O₃, F. 87°, u. VI, F. 85°, aus den Dibromiden III u. IV mit alkohol. NaOCH₃, Krystalle aus Methanol. — Überführung von V u. VI in das Enol VII, C₁₉H₂₀O₃, durch Erhitzen mit methylalkohol. HCl, Krystalle aus Methanol, F. 105°; tiefrote Eisenehloridrk., bei der Methylierung mit Diazomethan u. bei der Acetylierung blieb VII unverändert. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2262. Okt. 1942. Howard Univ.) 255.2540

Alfred H. Stuart und Ralph C. Tallman, *Synthetische östrogene Verbindungen*. I. Mitt. *Monosubstituierte Derivate des 1,3-Di-(p-oxyphenyl)-propan*s. Es wird eine Reihe von Alkyl- u. Arylderiv. des 1,3-Di-(p-oxyphenyl)-propan hergestellt u. (durch E. W. Blanchard) auf östrogene Wirksamkeit untersucht. Alle Verb. zeigen eine gewisse, wenn auch schwache Aktivität im ALLEN-DOISY-Test. Bei den 1-Alkylverb. wird in der homologen Reihe bei der n-Propylverb. ein Maximum der Wirksamkeit beobachtet, während bei den 2-substituierten Verb. die Äthylverb. ihren Homologen etwas überlegen ist.

Versuche: 3-Methyl-1,3-di-(p-methoxyphenyl)-propanon-(I), aus p.p'-Dimethoxychalkon (I) mit CH₃MgJ in Ae. in 45%ig. Ausbeute, F. 72° (aus A.); Semicarbazon, F. 142 bis 143°. — 3-Äthyl-1,3-di-(p-methoxyphenyl)-propanon-(I), aus I mit C₂H₅MgBr in 80%ig. Ausbeute, F. 70° (aus A.); Semicarbazon, F. 127—128°. — 3-n-Propyl-1,3-di-(p-methoxyphenyl)-propanon-(I), aus I mit C₃H₇MgBr in 80%ig. Ausbeute, F. 78—79° (aus A.); Semicarbazon, F. 126—127°. — 3-Isopropyl-1,3-di-(p-methoxyphenyl)-propanon-(I), F. 51 bis 52°; Ausbeute 75%; Semicarbazon, F. 166—168°. — 3-n-Butyl-1,3-di-(p-methoxyphenyl)-propanon-(I), F. 59°; Ausbeute 70%; Semicarbazon, F. 125—127°. — 3-n-Amyl-1,3-di-(p-methoxyphenyl)-propanon-(I), F. 70°; Ausbeute 75%. — 3-Phenyl-1,3-di-(p-methoxyphenyl)-propanon-(I), F. 88°; Ausbeute 75%. — 3-Benzyl-1,3-di-(p-methoxyphenyl)-propanon-(I), aus I u. C₆H₅CH₂MgCl in Ae., F. 102°; Ausbeute 70%; Semicarbazon, F. 146°. — 3-Anisyl-1,3-di-(p-methoxyphenyl)-propanon-(I), F. 83—84°; Ausbeute 70%; Semicarbazon, F. 161—162,5°. — 1-Methyl-1,3-di-(p-methoxyphenyl)-propan, aus dem Keton durch CLEMMENSEN-Red. oder besser durch Hydrierung in A. über einem Cu-Cr-Oxydkontakt (200°, 150 at) in fast quantitativer Ausbeute, Kp₁ 152—154°, D₄²⁰ = 1,0616, n_D²⁰ = 1,5579. — 1-Äthyl-1,3-di-(p-methoxyphenyl)-propan, Kp₁ 161—163°, D₄²⁰ = 1,0398, n_D²⁰ = 1,5488. — 1-n-Propyl-1,3-di-(p-methoxyphenyl)-propan, Kp₂ 198—200°, D₄²⁰ = 1,0238, n_D²⁰ = 1,5447. — 1-Isopropyl-1,3-di-(p-methoxyphenyl)-propan, Kp₂ 178—179°. — 1-n-Butyl-1,3-di-(p-methoxyphenyl)-propan, Kp₂ 201—203°, D₄²⁰ = 1,0123, n_D²⁰ = 1,5437.

— 1-n-Amyl-1.3-di-(p-methoxyphenyl)-propan, Kp.₂ 194—195°, D₄²⁰ = 1,0096, n_D²⁰ = 1,5403. — 1-Phenyl-1.3-di-(p-methoxyphenyl)-propan, F. 63°. — 1-Benzyl-1.3-di-(p-methoxyphenyl)-propan, F. 36—38°. — 1-Anisyl-1.3-di-(p-methoxyphenyl)-propan, F. 62—63°. — 1-Methyl-1.3-di-(p-oxyphenyl)-propan, aus dem Äther mit HJ-Eisessig (4 Stdn.) oder mit alkoh. KOH (18 Stdn., 200°), harzig. — 1-Äthyl-1.3-di-(p-oxyphenyl)-propan, F. 99 bis 100°. — 1-n-Propyl-1.3-di-(p-oxyphenyl)-propan, F. 101°. — 1-Isopropyl-1.3-di-(p-oxyphenyl)-propan, harzig. — 1-n-Butyl-1.3-di-(p-oxyphenyl)-propan, harzig. — 1-n-Amyl-1.3-di-(p-oxyphenyl)-propan, harzig. — 1-Phenyl-1.3-di-(p-oxyphenyl)-propan, F. 105 bis 106°. — 1-Benzyl-1.3-di-(p-oxyphenyl)-propan, F. 108—110°. — p-Methoxybutyrophenon wird nach dem verbesserten Verf. von SKRAUP u. NIETEN [1924] in 85%ig. Ausbeute erhalten. — Di-p-methoxy-α-methylchalkon, C₁₃H₁₈O₃, aus 1 Mol Anisaldehyd u. 1,5 Mol p-Methoxypropiofenon mit trockenem HCl in guter Ausbeute, aus A. Nadeln, F. 60°. — Di-p-methoxy-α-äthylchalkon, C₁₉H₂₀O₃, hellgelber Sirup, Kp._{1,5} 200—203°. — Di-p-methoxy-α-n-propylchalkon, C₂₀H₂₂O₃, hellgelber Sirup, Kp.₂ 207—208°. — 1.3-Di-(p-methoxyphenyl)-2-methylpropan, aus dem entsprechenden Chalkon durch Red. mit H₂ in alkoh. Lsg. (220—230°, 150—160 at) in fast quantitativer Ausbeute, F. u. Misch-F. 68 bis 69°. — 1.3-Di-(p-methoxyphenyl)-2-äthylpropan, C₁₉H₂₂O₂, aus A., F. 43°. — 1.3-Di-(p-oxyphenyl)-2-äthylpropan, C₁₇H₂₀O₂, F. 102°. — 1.3-Di-(p-methoxyphenyl)-2-n-propylpropan, C₂₀H₂₂O₂, Öl, Kp.₂ 181°. — 1.3-Di-(p-oxyphenyl)-2-n-propylpropan, C₁₈H₂₂O₂, F. 118—119°. (J. Amer. chem. Soc. 65, 1579—81. Aug. 1943. New York, N. Y., Schieffelin & Co., Res. Labor.) 50.2552

R. P. Barnes und Wendell M. Lucas, Darstellung und Eigenschaften von [α-o-Methoxyphenyl]-β-mesitylacetylenglykol. Es sollte, wie früher (vgl. C 1945. II. 16) beschrieben, die Wrkg. der Methoxylgruppe auf die Stabilität des Endiols untersucht werden. Auch hier bewirkt der Substituent die größere Beständigkeit der Verbindung. o-Methoxybenzalacetomesitylen (III), C₁₉H₂₀O₂, durch Kondensation aus o-Methoxybenzaldehyd mit 2-Acetylmesitylen unter Einw. von alkohol. NaOH. schwach gelbe Krystalle aus A., F. 95°. — α-[o-Methoxyphenyl]-β-mesityläthylenoxyd (IV), C₁₉H₂₀O₃, aus III mit 30%ig. H₂O₂ unter Zusatz



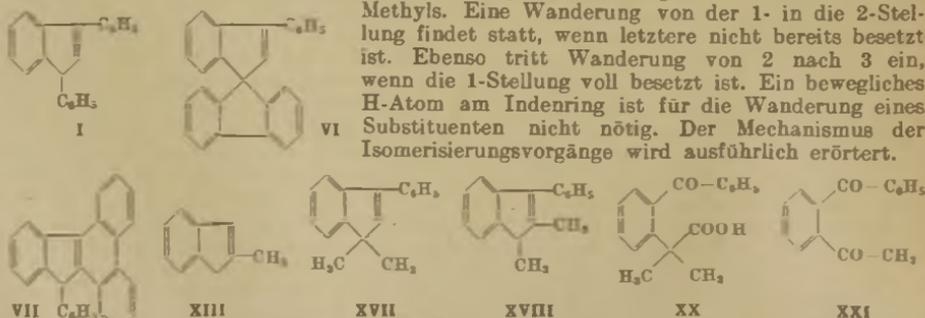
von 20%ig. NaOH, Krystalle aus A., F. 73—74°. — Enolform des Mesityl-o-methoxybenzylglyoxals (V), C₁₉H₂₀O₃, aus IV mit alkohol. NaOH, schwach gelbe Krystalle aus A., F. 137°. — α-Brom-o-methoxybenzylmesitylglyoxal (VI), C₁₉H₁₉O₃Br, aus V mit Brom in CCl₄ bei Ggw. von CaCO₃, aus Methanol goldgelbe Nadeln, F. 84°. — Acetat des [α-Oxy-o-methoxybenzyl]-mesityl-α-diketons (VII), C₂₃H₂₂O₅, aus VI durch Erhitzen mit Eisessig + K-Acetat, Krystalle aus A., F. 94°, vorwiegend Enolform, kirschröte Eisenchloridreaktion. — Diacetat des α-[o-Methoxyphenyl]-β-mesitylacetylenglykols (VIII), C₂₃H₂₄O₆, aus VII mit Acetylchlorid am Rückfluß oder aus der Bromverb. durch Erhitzen mit Acetanhydrid + K-Acetat, aus A., F. 103—104°. — α-[o-Methoxyphenyl]-β-mesitylacetylenglykol, (I), C₁₉H₂₀O₄, durch Verseifung von VII oder VIII mit kalter konz. H₂SO₄ in N₂-Atmosphäre, aus verd. A., Nadeln, F. 105°. Bläulich-grüne Eisenchloridreaktion, die allmählich nach gelb verbläßt. — Triketon II, C₁₈H₁₈O₄, gelber Körper, F. 132°, erhalten bei der Rk. von I mit FeCl₃, Jodlsg., Indophenolblau; langsame Bldg. auch unter Einw. von Luftsauerstoff. — Bei Spaltung mit alkal. H₂O₂ liefert I o-Methoxybenzoesäure u. 2.4.6-Trimethylbenzoesäure. (J. Amer. chem. Soc. 64, 2260—61. Okt. 1942. Howard Univ.) 255.2553

Johannes S. Buck und Richard Baltzly, Ester von sekundären Oxyaralkylalkylaminen. Zur Darst. von Phenolestern gemischt arom.-aliphat. Amine, wie z. B. der des 4-Oxy-

phenäthylmethylamins wird eine brauchbare Meth. angegeben. Als Ausgangsstoff werden geeignete aromat. sek. Amine verwendet, deren phenol. Hydroxyl durch Verätherung geschützt ist und die als zweiten Substituenten am N einen später leicht abspaltbaren Benzylrest besitzen. Die Verb. werden erst durch Methylierung mit Formaldehyd in tert. Amine übergeführt, anschließend wird mit konz. HCl die Ätherbindung aufgespalten, die gewünschte Veresterung durchgeführt u. zuletzt zur Gewinnung des sek. Amins der Benzylrest durch katalyt. Hydrierung entfernt. Die Stoffe besitzen erhebliches pharmakol. Interesse.

Versuche: 4-Methoxyphenäthylbenzylmethylaminhydrochlorid, C₁₇H₂₂ONCl, 4-Methoxyphenäthylbenzylamin wird mit Formaldehyd in Ameisensäure methyliert (vgl. C. 1934. I. 1472) u. das Reaktionsprod. in Form des Hydrochlorids isoliert, aus A. oder Essigester Nadeln, F. 170°. — 3,4-Dimethoxyphenäthylbenzylmethylaminhydrochlorid, C₁₉H₂₄O₂NCl, aus 3,4-Dimethoxyphenäthylmethylamin mit Benzylchlorid in alkohol. Lsg., Blätter aus A. oder Essigester, F. 205°. — 4-Oxyphenäthylbenzylmethylaminhydrochlorid, C₁₆H₂₀ONCl, Prismen, F. 198°, u. 3,4-Dioxyphenäthylbenzylmethylaminhydrochlorid, C₁₈H₂₀O₂NCl, Prismen, F. 153°, beide aus den Äthern mit konz. HCl bei 170°. — 4-Acetoxyphenäthylbenzylmethylaminhydrochlorid, C₁₉H₂₂O₂NCl; Spindeln, F. 211°, u. 3,4-Diacetoxyphenäthylbenzylmethylaminhydrochlorid, C₂₀H₂₄O₄NCl, Nadeln, F. 174—175°, durch Acetylierung mit einem Gemisch von Acetanhydrid + Acetylchlorid. — 4-Benzoyloxyphenäthylbenzylmethylaminhydrochlorid, C₂₃H₂₄O₂NCl, Prismen, F. 191°. — 3,4-Dibenzoyloxyphenäthylbenzylmethylaminhydrochlorid, C₃₀H₂₈O₄NCl, Prismen, F. 131—132°. — 4-Äthylcarbonatophenäthylmethylaminhydrochlorid, C₁₇H₂₄O₃NCl, durch Behandlung des Phenols mit Chlorameisensäureester + NaOH, aus Aceton Prismen, F. 128—129°. — Entfernung des Benzylrestes aus den angeführten tert. Aminen durch katalyt. Hydrierung in 80%ig. Eisessig mit Pd auf Holzkohle; Reaktionsprod. umkristallisiert aus Aceton oder Essigester. 4-Acetoxyphenäthylmethylaminhydrochlorid, C₁₁H₁₆O₂NCl, Blätter, F. 194°. — 3,4-Diacetoxyphenäthylmethylaminhydrochlorid, C₁₃H₁₈O₄NCl, Blätter, F. 142—143°. — 4-Benzoyloxyphenäthylmethylaminhydrochlorid, C₁₅H₁₈O₂NCl, Blätter, F. 198°. — 3,4-Dibenzoyloxyphenäthylmethylaminhydrochlorid, C₂₂H₂₂O₄NCl, Nadeln, F. 163—164°. — 4-Äthylcarbonatophenäthylmethylaminhydrochlorid, C₁₂H₁₈O₃NCl, Blätter, F. 138,5—139°. — 3,4-Diäthylcarbonatophenäthylmethylaminhydrochlorid, C₁₅H₂₂O₄NCl, Blätter, F. 115°. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2263—64. Burroughs Wellcome & Co., U. S. A.) 255.2561

C. F. Koelsch und Paul R. Johnson, Die thermische Isomerisierung einiger Indenderivate. (Vgl. C. 1941. II. 3058.) Die Pyrolyse von 1,3-Diphenylinden (I) bei 490° ergibt ein Gemisch von I (8—20%), 1,2-Diphenylinden (II) (4—6%) u. 2,3-Diphenylinden (III) (47—65%). Da dasselbe Gemisch bei der Pyrolyse von jeder der 3 Substanzen erhalten wird, ist diese Isomerisierung reversibel. Andere KW-stoffe, deren Pyrolyse durchgeführt wurde, waren 1,1,3-Triphenylinden (IV), das 86% 1,2,3-Triphenylinden (V) lieferte; 3'-Phenylspiro-[fluoren-9,1'-inden] (VI), das 80% 13-Phenyl-(13)-dibenzo-[a,c]-fluorene (VII) neben 17% VI gab; 1,3-Diphenyl-1-methylinden (VIII), das unter den vorst. Bedingungen in 82%ig. Ausbeute ein Gemisch von 2,3-Diphenyl-1-methylinden (IX) u. 1,2-Diphenyl-3-methylinden (X), neben 15% Ausgangsmaterial gab; ebenso wurden aus 1,1-Dimethyl-3-phenylinden (XVII), 2,3-Dimethyl-1-phenylinden (XIX) u. 1,1-Dimethyl-2-phenylinden (XXII) die erwarteten Isomerisierungsprod. erhalten; 3-Methylinden (XII) u. 2-Methylinden (XIII) blieben jedoch bei der Pyrolyse unverändert. In einigen Fällen wurden die Isomerisierungsprod. isoliert, in anderen wurde ihre Ggw. durch oxydativen Abbau der untrennbaren Gemische bewiesen. Alkyl- oder Arylgruppen, die am 5-Ring des Indens substituiert sind, erfahren beim Erhitzen eine reversible Wanderung zu einer Nachbarestellung. Die Ggw. einer Arylgruppe am 5-Ring ist notwendig für das Wandern eines Methyls. Eine Wanderung von der 1- in die 2-Stellung findet statt, wenn letztere nicht bereits besetzt ist. Ebenso tritt Wanderung von 2 nach 3 ein, wenn die 1-Stellung voll besetzt ist. Ein bewegliches H-Atom am Indenring ist für die Wanderung eines Substituenten nicht nötig. Der Mechanismus der Isomerisierungsvorgänge wird ausführlich erörtert.

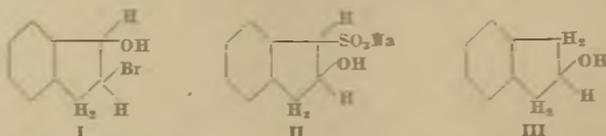


Versuche: 1.2-, 1.3- u. 2.3-Diphenylinden (II, I, III) wurden nach KOELSCH u. JOHNSON (C. 1941. II. 3058) dargestellt u. die Pyrolysen mit dem dort beschriebenen App. durchgeführt. Die Analyse zeigte in jedem Fall die Ggw. derselben Substanzen in fast denselben Mengenverhältnissen. In einigen Verss. wurden die 3 Verb. durch Krystallisation isoliert (II, 4%, III, 47%, I, 20%). — 1.1.3-Triphenylinden (IV), aus Diphenylvinyl-MgBr u. Benzophenon in 50%ig. Ausbeute zu *Tetraphenylallylalkohol*, der beim Krystallisieren aus Essigsäure *Tetraphenylallen* lieferte, u. Kochen der letzteren Verb. mit Essigsäure/H₂SO₄, F. 132—134°; Ausbeute 64%. Die Pyrolyse von IV (4 g) ergab 3 g reines 1.2.3-Triphenylinden (V). — 3'-Phenylspirofluoren-9.1'-inden (VI), Synth. nach KOELSCH (J. Amer. chem. Soc. 55. [1933.] 3394); die Pyrolyse lieferte ein braunes Rohprod., F. 194 bis 197°, aus dem durch Umkrystallisation aus Xylol 72% VII erhalten wurden. — 1-Methyl-1.3-diphenylinden (VIII), aus Phenyl-MgBr u. 3-Methyl-3-phenylindanon, Dehydratisierung des Reaktionsprod. durch Erwärmen mit Essigsäure/H₂SO₄, Dest. (Kp., 205—210°) u. Umkrystallisation aus Methanol/Ae., F. 59—60°; die Pyrolyse von 4 g bei 470° ergab 3,9 g gelbes, viscoses Öl, das aus Methanol/Ae. 1,03 g Krystalle vom F. 78—86° lieferte; F. nach dem Umkrystallisieren aus Essigsäure 91°, identifiziert als 3-Methyl-1.2-diphenylinden (X). Aus dem Öl in der Mutterlauge wurden 2,24 g gelbe Krystalle aus Ligroin u. Essigsäure erhalten; F. 105—106°, identifiziert als 1-Methyl-2.3-diphenylinden (IX). — 1-Methyl-2.3-diphenylinden (IX), C₂₂H₁₈, aus Crotonsäure in trockenem Ae. u. der berechneten Menge Brom bei 10—15°, kurzes Kochen der erhaltenen rohen Dibrombuttersäure in Bzl. mit AlCl₃ zur 2.3-Diphenylbuttersäure (aus Bzl., F. 182—183°), Erhitzen dieser Säure mit PCl₅ in Bzl. u. anschließendes Zufügen von AlCl₃, Zers. mit Eiswasser/HCl zum 3-Methyl-2-phenylindanon, C₁₆H₁₄O (Kp.₁₃ 196—200°, F. 84,5—86°, aus Methanol), Umsetzung des Indanons mit Phenyl-MgBr u. Dehydratisierung des Reaktionsprod. mit Essigsäure/H₂SO₄, aus absol. A. Nadeln, F. 106,5°. — 3-Methyl-1.2-diphenylinden (X), C₂₂H₁₈, aus 2.3-Diphenylindanon u. Methyl-MgJ, Zers. u. Dehydratisierung, aus Essigsäure durchsichtige Rhomben, F. 91°; Ausbeute 70%. — 3-Methylinden (XII), aus α-Hydrindon u. Methyl-MgJ (STORMER u. LAAGE, Ber. dtsh. chem. Ges. 50. [1917.] 989), Kp.₂₄ 91 bis 92°, n_D²⁵ = 1,5595. Die Pyrolyse ergab bei 490° (3 Stdn.) unverändertes XII. — 2-Methylindanol-2, aus β-Hydrindon, nach PORTER u. SUTER (C. 1936. I. 1009) u. nach POPE u. READ (J. chem. Soc. [London] 121. [1922.] 2550) dargestellt mit 54% Ausbeute, u. Methyl-MgJ, F. 52—53°; Ausbeute 73% u. 2 Nebenprod., die mittels PAe. entfernt wurden; aus A. konnte das eine als Anhydro-bis-β-hydrindon, F. 173—176°, das andere vom F. 156—157°, vermutlich ein Reaktionsprod. zwischen Methyl-MgBr u. Anhydro-bis-hydrindon, isoliert werden. — 2-Methylinden (XIII), durch Dehydratisierung vorst. Alkohols mittels P₂O₅ in Bzl., Kp.₂₄ 97—99°, n_D²³ = 1,5646; Ausbeute 55%; kein kryst. Anisalderiv.; Pikrat, F. 79—79,5°; durch Pyrolyse bei 490° (45 Min.) keine Veränderung der Verbindung. — 1.1-Dimethyl-3-phenylinden (XVII), aus 3.3-Dimethylindanon-1 nach BERGMANN u. Mitarbeitern (Ber. dtsh. chem. Ges. 64. [1931.] 1493), Kp.₂₇ 184—185°, F. 50—51°; Oxydation mit CrO₃ in Essigsäure bei 25—30° (15 Min.) lieferte nur o-Benzoyl-α,α-dimethylphenylelessigsäure (XX) (KOELSCH u. LE CLAIRE, C. 1941. II. 3060); Pyrolyse bei 490° (5 Stdn.) 63% Ausgangsmaterial u. 26% XVIII u. XIX (s. unten). — 1.1-Dimethyl-2(?)-nitro-3-phenylinden, C₁₇H₁₅O₂N, durch Nitrierung von XVII in Essigsäure mit HNO₃ (D. 1,42) bei 100° (30 Min.), aus A. gelbe Nadeln, F. 141—142°. — 2.3-Dimethyl-1-phenylinden (XIX), aus Benzalpropiophenon nach SMITH u. HANSON (C. 1935. II. 2810), F. 68 bis 69°; Ausbeute 50%; die Pyrolyse von 6 g XIX bei 490° (90 Min.) ergab 1,6 g Ausgangsmaterial, die Oxydation des restlichen Öls hauptsächlich die Allylsomeren XVIII u. XIX neben wenig XX; eine 2. Pyrolyse von 5,17 g XIX ergab 1,2 g XIX u. 2,7 g gelbes Öl, letzteres durch Oxydation o-Acetylbenzophenon (0,7 g), o-Benzoylbenzoesäure (0,3 g) u. XX (0,05 g). — o-Acetylbenzophenon (XXI), C₁₅H₁₂O₂, durch Oxydation von XIX mit CrO₃ in Essigsäure bei 30° (20 Min.), aus A., F. 99°; Disemicarbazon, C₁₇H₁₃O₂N₆, Pulver, F. 214 bis 216° (Zers.). — 1.1-Dimethyl-2-phenylinden (XXII), Darst. u. Oxydation nach KOELSCH u. JOHNSON (J. Amer. chem. Soc. 65. [1943.] 565). Die Pyrolyse (2,5 g) bei 490° (40 Min.) ergab 1,5 g Ausgangsmaterial u. ein Öl, dessen Oxydation mit CrO₃ in Eisessig o-Benzoylbenzoesäure (0,2 g) u. α,α-Dimethyldeoxybenzoin-o-carbonsäure (0,3 g) lieferte. (J. Amer. chem. Soc. 65. 567—73. April 1943. Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem.)

170.2620

C. M. Suter und H. Bayard Milne, Die Reaktion von Inden- und Styrolbromhydrin mit Natriumsulfit. Spaltung von Alkalisulfonaten mit Natrium in flüssigem Ammoniak. Das verschied. Verh. einiger Bromhydrine gegenüber NH₃ u. Aminen veranlaßte Vff., die Rk. zwischen Inden- u. Styrolbromhydrinen mit Na₂SO₃ u. a. alkal. Reagenzien zu untersuchen. Aus Indenbromhydrin (1-Oxy-2-bromindan) (I) entsteht mit überschüssiger, heißer Na₂SO₃-Lsg. 2-Oxyindan-1-Na-sulfonat (II) neben etwas trans-Indenglykol. Durch Na in fl. NH₃ wird II rasch gespalten, wobei 2-Indanol (III) entsteht. Styrolbromhydrin (IV) liefert mit

Na_2SO_3 unter den gleichen Bedingungen ein Gemisch von *Styrolglykol*, *2-Phenyläthan-1-Na-sulfonat* u. *1-Oxy-1-phenyläthan-2-Na-sulfonat* (V). Durch Na in fl. NH_3 wird V nicht gespalten. Es wurde gefunden, daß bei Sulfonaten, in welchen das S-Atom mit einer Benzyl- oder Allylgruppe verknüpft ist, die C—S-Bindung unter der Einw. von Na in fl. NH_3 sehr rasch gelöst wird, während Sulfonate von β -Phenyläthyltyp nicht reagieren. Bei der Spaltung wird die Sulfonatgruppe durch H ersetzt, wobei Na_2SO_3 entsteht.



Versuche: *2-Indanol-1-Na-sulfonat* (II), $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{SNa}$, aus *Indenbromhydrin* (I) u. Na_2SO_3 in W. durch Erhitzen unter Röhren (20 Min.), nach Eindampfen der Lsg. unter vermindertem Druck zur Trockne u. Extraktion mit heißem A. Krystalle; Ausbeute 83%; daneben aus der Mutterlauge *trans-Indenglykol*, F. 158—159°. *Acetat*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{SNa}$, durch $\frac{1}{4}$ st. Erhitzen von II mit Essigsäureanhydrid, aus A. Nadeln, F. 235—236°. — *2-Indanol*, durch Red. von II mit überschüssigem Na in fl. NH_3 u. nach $1\frac{1}{2}$ st. Stehen Zugabe von NH_4Cl , F. 70°. *Na-Sulfonate des Styrols*: *1-Phenyl-1-oxyäthan-2-Na-sulfonat* (V), $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{SNa}$, aus einer Emulsion von Styrol (64 g) in heißem W. u. Brom in W. + NaBr, Zugabe von Na_2SO_3 , 12 st. Röhren u. Erhitzen der Mischung, V als Hauptprod. (26 g), daneben aus dem Ätherextrakt des festen Rückstandes *Styrolglykol* (1 g), F. 66—67°, u. aus A. *2-Phenyläthan-1-Na-sulfonat* (7 g); *p-Chlorbenzylthiuroniumsalz* (von V), F. 182—183°. *2-Indanol*, durch Red. von Indenoxyl in fl. NH_3 unter Zugabe von Na, bis die blaue Farbe bestehen blieb, nach $\frac{1}{2}$ Stde. Zufügen von NH_4Cl aus Ligroin, F. 70°, oder aus *Indenbromhydrin* u. Na in fl. NH_3 , Ausbeute 75%. (J. Amer. chem. Soc. 65. 582—84. April 1943. Evanstone, Ill., Northwestern Univ., Chem. Labor.) 170.2620

Thomas L. Jacobs, S. Winstein, Jack W. Ralls, John H. Robson, Robert B. Henderson, Richard L. Akawie, Warner H. Florsheim, Dexter Seymour und Christian A. Seil, *Substituierte α -Dialkylaminoalkyl-1-naphthalinmethanole*. I. Mitt. *Aminoketonmethode*. Auf der Suche nach neuen Antimalariamitteln wurden 18 α -Dialkylaminomethyl-1-naphthalinmethanole der nebenstehenden allg. Formel (R_1 u. R_2 sind Alkylreste bzw. eine Pentamethylenbrücke) hergestellt, u. zwar durch Umsetzung der α -Halogenketone mit einem Dialkylamin (bzw. Morpholin) zu den entsprechenden Aminoketonen u. anschließende Red. dieser Verbb. mit Al-Isopropylat. Der Naphthalinkern trug in 2- oder 4-Stellung als Substituenten ein Halogenatom oder eine Methoxygruppe.

Die Prodd. zeigten einige Wrkg. gegenüber Vogel malaria. — Die Halogenketone (ω -Brom- oder ω -Chlor-1-acetonaphthon) wurden in ausgezeichnete Ausbeute durch Halogenierung der entsprechenden Methylketone, diese durch FRIEDEL-CRAFTS-Rk., gewonnen. *4-Methoxy-1-chloracetonaphthon* (IV) wurde bequemer direkt aus *1-Methoxynaphthalin* (I) u. *Chloracetylchlorid* nach FRIEDEL-CRAFTS erhalten. — Um die Entstehung von quaternärem Salz zu verhüten, wurde das α -Halogenacetonaphthon langsam zu 2 Mol des Dialkylamins in trockenem Ae. gegeben. Bei Verwendung von 4-Methoxy-1-naphthacylhalogeniden gelang die Isolierung der α -Dialkylaminomethyl-4-methoxy-1-naphthalinmethanole nur in N_2 -Atmosphäre. In Ggw. von O_2 wurden stets teerige Prodd. erhalten; mitunter konnte *4-Methoxy-1-naphthoesäure* (III) isoliert werden. — Die Ausbeuten waren oft unbefriedigend.

Versuche: *4-Methoxy- ω -chlor-1-acetonaphthon* (IV), F. 70,5—71°. — *2-Methoxy- ω -brom-1-acetonaphthon* (enthielt ölige Verunreinigung), F. 100—101°. — *4-Methoxy- ω -brom-1-acetonaphthon*, aus I u. Bromacetylchlorid oder aus I u. Acetylchlorid mit nachfolgender Bromierung, F. 72,5—73°. — *4-Chlor- ω -brom-1-acetonaphthon* (II), F. 50—51°. — *4-Brom- ω -brom-1-acetonaphthon*, F. 68—68,5°. — *4-Fluor- ω -brom-1-acetonaphthon*, F. 43 bis 44°. — Die Kondensation von *Tetrahydrochinolin* mit II führte zu keinem Ergebnis. — III fiel hauptsächlich bei der Umsetzung von IV mit Di-*n*-propyl- oder Di-*n*-butylamin u. anschließender Red. bei Ggw. von Luft an. — Die Reduktionsprodd. wurden als Hydrochloride gefällt. — Folgende Endprodd. wurden erhalten: *4-Chlor- α -dimethylaminomethyl-1-naphthalinmethanol*, *p-Toluolsulfonat*, F. 185—186,5°; *4-Chlor- α -diäthylaminomethyl-1-naphthalinmethanol*, *Hydrochlorid*, F. 185,5—186,5°. — *4-Chlor- α -dipropylaminomethyl-1-naphthalinmethanol*, *Hydrochlorid*, F. 185—187°. — *4-Chlor- α -dibutylaminomethyl-1-naphthalinmethanol*, *Hydrochlorid*, F. 125—126°. — *4-Chlor- α -dihexylaminomethyl-1-naphthalinmethanol*, F. 48—48,5°. — *4-Chlor- α -piperidinomethyl-1-naphthalinmethanol* (Zers. unterhalb F.). — *4-Fluor- α -diäthylaminomethyl-1-naphthalinmethanol*, *Hydrochlorid*,

F. 150—151°. — 4-Fluor- α -dibutylaminomethyl-1-naphthalinmethanol, Hydrochlorid, F. 119—121°. — 4-Brom- α -dimethylaminomethyl-1-naphthalinmethanol, *p*-Toluolsulfonat, F. 166—168°. — 4-Brom- α -diäthylaminomethyl-1-naphthalinmethanol, F. 92—93°; Hydrochlorid, F. 200—201°. — 4-Brom- α -dipropylaminomethyl-1-naphthalinmethanol, F. 40—41°; Hydrochlorid, F. 181—183°. — 4-Brom- α -dibutylaminomethyl-1-naphthalinmethanol, F. 44 bis 45°; Hydrochlorid, F. 135—150°. — 4-Brom- α -dihexylaminomethyl-1-naphthalinmethanol, F. 53—54°; Hydrochlorid, F. 101—103°. — 2-Methoxy- α -diäthylaminomethyl-1-naphthalinmethanol, Hydrochlorid, F. 180,5—181,5°. — 2-Methoxy- α -dibutylaminomethyl-1-naphthalinmethanol, Hydrochlorid, F. 171—172°. — 2-Methoxy- α -diethylaminomethyl-1-naphthalinmethanol, Hydrochlorid, F. 113—114° u. 128—130°. — 4-Methoxy- α -diäthylaminomethyl-1-naphthalinmethanol, Hydrochlorid, F. 180—182°. — 4-Methoxy- α -dibutylaminomethyl-1-naphthalinmethanol, Hydrochlorid, F. 147—149°. (J. org. Chemistry 11, 21—26. Jan. 1946. Los Angeles, Cal., Univ. of Calif., Chem. Dep.) 320.2695

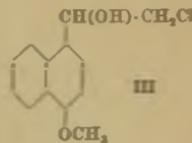
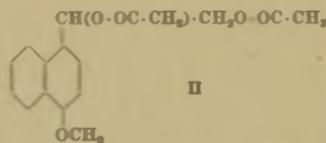
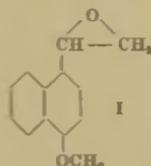
Thomas L. Jacobs, S. Winstein, Jack W. Ralls und John H. Robson, *Substituierte α -Dialkylaminoalkyl-1-naphthalinmethanole*. II. Mitt. 1-Halogen-naphthaline in der Friedel-Crafts-Reaktion. (I. vgl. vorst. Ref.) 1-Fluor-, 1-Chlor- u. 1-Bromnaphthalin reagieren mit Acetylchlorid u. $AlCl_3$ in CS_2 glatt, wobei 4-Fluor-, 4-Chlor- u. 4-Brom-1-acetonaphthon in ausgezeichneter Ausbeute erhalten werden. Der Nachw., daß das aus 1-Fluornaphthalin erhaltene Prod. in der Hauptsache aus diesem einen Isomeren, 4-Fluor-1-acetonaphthon, besteht, wurde durch Oxydation zu 4-Fluor-1-naphthoesäure (V) erwiesen. Seine Struktur ergab sich aus der Umwandlung in das bekannte 4-Äthoxy-1-acetonaphthon. Die bei der Umsetzung von 1-Chlornaphthalin u. nach Abtrennung des 4-Chlor-1-acetonaphthons verbleibende Restketonfraktion gab kein kristallin. Pikrat. Wie die Oxydation ergab, lag ein Gemisch vor; Semicarbazonbdg. ermöglichte die Isolierung eines reinen Ketons, das sich als 6-Chlor-2-acetonaphthon (I) erwies (Umwandlung in 2,6-Dichlornaphthalin) u. bei der Oxydation eine von 1-Chlornaphthoesäure verschied., reine Chlornaphthoesäure lieferte. I wurde auch mit 2-Chlornaphthalin in der FRIEDEL-CRAFTS-Rk. erhalten (33% Ausbeute). Ein weiteres Bromacetonaphthon konnte außer dem 1,4-Isomeren nicht in reinem Zustand isoliert werden. Ein Fall von Halogenwanderung in der FRIEDEL-CRAFTS-Rk. wurde weiterhin an 1-Chlornaphthalin (II) beobachtet, das leicht zu 2-Chlornaphthalin (IV) isomerisiert wird, wenn es mit großen Mengen $AlCl_3$ in CS_2 unter langsamem Durchleiten von wasserfreiem HCl unter Rückfluß behandelt wird. Dabei trat auch beträchtliche Polymerisation auf, u. 1-Bromnaphthalin ergab unter den gleichen Bedingungen einen zähen Teer, aus dem nur Naphthalin isoliert werden konnte. — In Nitrobenzol führte die Rk. mit II zu starker Polymerisation; auch ist hier die Isomerisierung stärker. Isomere, die durch Einführung der Acetogruppe in den anderen Benzolring hätten entstehen können, wurden nicht beobachtet.

Versuche: 4-Chlor-1-acetonaphthon (III), aus I u. Acetylchlorid in CS_2 bei Ggw. von $AlCl_3$; Kp.,₁₅ 140—142°; Pikrat, F. 91—91,5°. Aus dem bei der Abtrennung des Pikrats anfallenden Filtrat eine Semicarbazonmischung, dann ein reines Semicarbazon, F. 223,5—225,5°. Das daraus freigesetzte Keton gab bei der Oxydation mit Hypochlorit eine Chlornaphthoesäure vom F. 283—284,5°. — Semicarbazon von III, F. 224,5—225,5°; Ozim, F. 124—125°. BECKMANN-Umlagerung des Oxims führte zu 4-Chlor-1-acetonaphthalid, F. 190—191°; hieraus durch Hydrolyse 4-Chlor-1-naphthylamin. — Aus III mit Hypochlorit 4-Chlor-1-naphthoesäure, F. 223—224°; Amid, F. 235—236°. — Aus IV 6-Chlor-2-acetonaphthon (I), Kp.,_{4,2} 225—227°, F. 83,5—84°. Ozim, F. 154—155°; hieraus mit PCl_5 6-Chlor-2-acetonaphthalid, dann durch Hydrolyse ein Amin, das durch Diazotierung u. Behandlung mit CuCl in 2,6-Dichlornaphthalin, F. 137—138°, übergeführt wurde. — Oxydation von I ergab 6-Chlor-2-naphthoesäure, F. 285—286°; Amid, F. 206,5 bis 207°. — 4-Fluor-1-acetonaphthon, Kp.,_{4,5} 138—140°, F. 38—39°; Pikrat, F. 90,5—91,5°. Das Keton kann zu V, F. 224,5—225°, oxydiert werden. — 4-Brom-1-acetonaphthon, F. 47—47,5°; Pikrat, F. 89—91°; Ozim, F. 143—144°; Semicarbazon, F. 225,5—226,5°. Oxydation zu 4-Brom-1-naphthoesäure, F. 217—219°. (J. org. Chemistry 11, 27—33. Jan. 1946. Los Angeles, Cal., Univ. of California.) 320.2695

S. Winstein, Thomas L. Jacobs, Robert B. Henderson und Warner H. Florsheim, *Substituierte α -Dialkylaminoalkyl-1-naphthalinmethanole*. III. Mitt. Reduktion von substituierten Naphthylhalogenmethylketonen zu Halogenhydrinen. Aminoalkohole, die sich hiervon ableiten. (II. vgl. vorst. Ref.) Da die für die Herst. von Aminoalkoholen übliche Meth. der Umsetzung von Halogenketonen mit sek. Aminen zu Dialkylaminoketonen u. Red. dieser Verb. bei in 4-Stellung Substituenten tragenden Naphthalin-1-halogenketonen (1-Halogenacetylnaphthalinen) Schwierigkeiten ergab, wurde ein anderer Weg gewählt, nämlich Red. der Naphthalin-1-halogenketone mit Al-Isopropylat zu den entsprechenden Halogenhydrinen u. Kondensation derselben mit sek. Aminen. Anfangs

war es schwierig, die erste Stufe dieses Verf. (Red.) zu beherrschen: die Rk. verlief (beim 4-Methoxy-1-naphthylchloromethylketon) sehr rasch u. führte unter Bldg. von weit mehr als der theoret. Menge Aceton über das Chlorhydrin hinaus zu einer Epoxyverb. I u. (wahrscheinlich über den 4-Methoxynaphthalin-1-acetaldehyd) zum 4-Methoxynaphthalin-1-äthylalkohol (IV). Aus I konnte mit Essigsäure u. Essigsäureanhydrid ein festes Glykoldiacetat II isoliert werden. Dest. des Reaktionsgemisches mit HCl lieferte das Chlorhydrin III in mäßiger Ausbeute. Als sehr kurze Reaktionszeiten (ca. 18 Min.) u. Mengen von ca. 5 Mol Al-Isopropylat pro 1 Mol Halogenketon angewendet wurden, gelang es jedoch, die Halogenhydrine in Ausbeuten bis zu 97% zu fassen.

Versuche: Als Ausgangsstoffe wurden u. a. 4-Brom- u. 4-Chlor-1-naphthylbrommethylketon, 4-Methoxy-1-naphthylchloromethylketon u. 4-Chlor-1-naphthylchloromethylketon, F. 69—70°, verwendet (diese Verb. durch Chlorierung von 4-Chlor-1-acetonaphthon in Eisessig); ferner: 2-Chlor- u. 2-Brom-1-naphthylbrommethylketon, 6- u. 7-Chlor-1-naphthylchloromethylketon. An Halogenhydrinen sind außer III (F. 98—99° bzw. 66—67°) genannt: 4-Brom- u. 4-Chlor-1-naphthyläthylbromhydrin, FF. 89—90° u. 68—69°, sowie 4-Chlor-1-naphthyläthylchlorhydrin, F. 75—76,5°, — IV, F. 83—84°, II, F. 86—87,5°. — Die Aminoalkohole wurden durch 12—24 std. Erhitzen der Halogenhydrine mit sek. Aminen (Di-n-butyl-, Di-n-amyl-, Di-n-heptyl-, Di-n-nonylamin) hergestellt. 4-Methoxy-1-naphthyl- $[\beta$ -di-n-butylamino- α -äthylalkohol], Hydrochlorid, F. 151—154°; 4-Methoxy-1-naphthyl- $[\beta$ -di-n-amylamino- α -äthylalkohol], Hydrochlorid, F. 125—127°; 4-Brom-1-naphthyl- $[\beta$ -di-n-amylamino- α -äthylalkohol], Hydrochlorid, F. 106—108° bzw. 126,5—128°; 4-Brom-1-naphthyl- $[\beta$ -di-n-heptylamino- α -äthylalkohol], F. 44°; 4-Brom-1-naphthyl- $[\beta$ -di-n-nonyl-

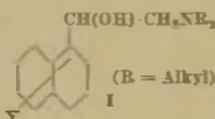
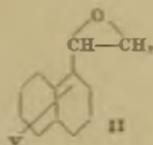


amino- α -äthylalkohol], F. 39—40°; 4-Chlor-1-naphthyl- $[\beta$ -di-n-amylamino- α -äthylalkohol], Hydrochlorid, F. 100—101°. — Die Aminoalkohole zeigen Antimalariawirkung. (J. org. Chemistry 11. 150—56. März 1946. Los Angeles, Calif., Univ. of California, Chem. Dep.)

320.2695

S. Winstein, Thomas L. Jacobs, Robert B. Henderson, John H. Robson und Bruce F. Day, *Substituierte α -Dialkylaminoalkyl-1-naphthalinmethanole*. IV. Mitt. *Substituierte α -Naphthyläthylenoxyde und sich hiervon abteilende Aminoalkohole*. (III. vgl. vorst. Ref.)

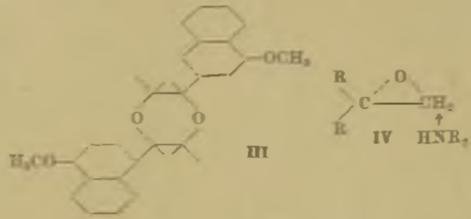
Bei der Synth. von substituierten α -Dialkylaminomethyl-1-naphthalinmethanolen (I) aus den Halogenketonen herrühren, ist es in manchen Fällen vorteilhaft, zunächst die entsprechenden Naphthyläthylenoxyde (II) herzustellen u. zu isolieren. Sie werden aus den Halogenhydrinen durch kurze Behandlung mit alkohol. Alkali bei



Raumtemp. in nahezu quantitativer Ausbeute gewonnen. Die Verbb. sind sehr empfindlich gegenüber Wärme u. Spuren von Säuren. 4-Methoxy-1-naphthyläthylenoxyd (V) konnte zwar einer Mol.-Dest. bei $5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg unterworfen werden, lagerte sich aber bei der Dest. bei 0,5—1 mm Hg in einen Aldehyd (VII) um, der eine Bisulfidadditionsverb. u. ein Oxim bildete u. positive SCHIFFSche Rk. gab. Der nach der Dest. bei 0,5—1 mm verbleibende Rückstand bestand überwiegend aus einer festen Substanz, die die Zus. eines Dioxans III hatte. — Aus 4-Brom-1-naphthyläthylenoxyd entstand in einem Falle, anscheinend unter dem Einfl. von W. u. einer Spur Säure, 4-Brom-1-naphthyläthylenglykol (VI). — Die Aminoalkohole entstanden in hoher Ausbeute durch Erhitzen von äquimol. Mengen Äthylenoxydverb. u. Dialkylamin. Der Fortgang der Rk. (Ringöffnung) kann durch Messung des Brechungsindex verfolgt werden. Obwohl ein asymm. Äthylenoxyd theoret. 2 isomere Aminoalkohole liefern kann, besteht kein Zweifel, daß die hergestellten Äthanolamine der Formel I entsprechen. Die Ringöffnung scheint eine bimol. Verlagerung des Ringsauerstoffatoms durch ein Aminol. zu sein. Dies ergibt sich daraus, daß die Rk., wenn das Oxyd dem Typ IV angehört (Propylenoxyd, Isobutylenoxyd, Styroloxyd), vorzugsweise an dem prim. C-Atom einsetzt u. nicht an dem sek. oder tert. C-Atom, auch wenn dieses eine arom. Gruppe trägt.

Versuche: 0,1 Mol Halogenhydrin in 50 ccm A. werden bei Zimmertemp. mit 0,15 Mol NaOH oder KOH in 50—75 ccm A. umgesetzt, das Gemisch mit 500 ccm W.

verd., mit 200 ccm Ae. extrahiert, der Ae. verdampft. 4-Methoxy-1-naphthyläthylenoxyd (V), Öl, $n_D^{20} = 1,625-1,626$; 4-Chlor-1-naphthyläthylenoxyd, F. 49°; 4-Brom-1-naphthyläthylenoxyd, F. 49-50°; 6-Chlor-1-naphthyläthylenoxyd, F. 32,5-32,8°; 7-Chlor-1-naphthyläthylenoxyd, F. 40,2-41,0°. — VI, F. 126,5-128°; Acetat C₁₆H₁₅O₄Br, F. 103 bis 104,5°. — VII, C₁₃H₁₃O₂N, K_p 142-144°, $n_D^{20} = 1,6208$, F. 47,5-48,5°. Bisulfidadditionsprod.; Oxim, F. 132-134°. — III, C₂₂H₂₁O₄, F. 240-241°. — Folgende Aminoalkohole wurden hergestellt: 4-Methoxy-1-naphthalin-(α -oxy- β -di-n-butylamino)-äthan, Hydrochlorid, F. 151-154°; 4-Methoxy-1-naphthalin-(α -oxy- β -di-n-octylamino)-äthan, Hydrochlorid, F. 137-139°; 4-Brom-1-naphthalin-(α -oxy- β -di-n-amyloxy)-äthan, Hydrochlorid, F. 106-108° u. 126,5-128°; 4-Brom-1-naphthalin-(α -oxy- β -di-n-octylamino)-äthan, F. 40,5 bis 41,3°, Hydrochlorid, F. 106-108,5°; 4-Brom-1-naphthalin-(α -oxy- β -di-n-decylamino)-äthan, F. 35-36,5°, Hydrochlorid, F. 93-94°; 4-Chlor-1-naphthalin-(α -oxy- β -di-n-octylamino)-äthan, F. 34,4-34,8°; 4-Chlor-1-naphthalin-(α -oxy- β -di-n-decylamino)-äthan, F. 33,5-34,5°; 6-Chlor-1-naphthalin-(α -oxy- β -di-n-butylamino)-äthan, Hydrochlorid, F. 151-154°; 7-Chlor-1-naphthalin-(α -oxy- β -di-n-butylamino)-äthan, Hydrochlorid, F. 123-125°. — Die Aminoalkohole zeigen Antimalariawirkung. (J. org. Chemistry 11, 157-62. März 1946. Los Angeles, Calif., Univ. of California, Chem. Dep.)

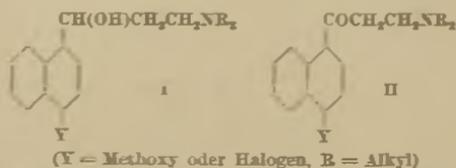


Ronald F. Brown, Thomas L. Jacobs, S. Winsten, Edward F. Levy, Harland Ray Moss und Melvin Leroy Ott, *Substituierte α -Dialkylaminomethyl-1-naphthalinmethanole*. V. Mitt. Die Herstellung einiger α -Dialkylaminomethyl-2-chlor- und -brom-1-naphthalinmethanole. (IV. vgl. vorst. Ref.) Als Ausgangsstoffe für die Synth. dieser Aminoalkohole (I) dienten 2-Halogen-1-acetonaphthone. Zur Herst. dieser Verbb. benutzte man zunächst die FRIEDEL-CRAFTSsche Methode. Aus 2-Bromnaphthalin (III) entstand mit Acetylchlorid u. AlCl₃ in 66%ig. Ausbeute ein Gemisch von 2-Brom-1- u. -6-acetonaphthon, das über die Phenylhydrazone zerlegt wurde u. 2-Brom-1-acetonaphthon (II) schließlich in 37%ig. Ausbeute lieferte. Da III aus β -Naphthylamin (IV) in 50-55%ig. Ausbeute erhalten wird, beträgt die Gesamtausbeute an II nur ca. 9%, bezogen auf IV. — β -Chlornaphthalin ergab ein Gemisch, aus dem 2-Chlor-1-acetonaphthon (X) ziemlich leicht isoliert werden konnte (Ausbeute 32%, bezogen auf IV). — Ein Vers., III durch Chlormethylierung in 2-Brom-1-chlormethylnaphthalin (V) überzuführen, war nicht erfolgreich. V sollte zu 2-Brom-1-naphthoesäure oxydiert u. diese auf dem Wege über das Diazoketon zum Brommethylketon aufgebaut werden. Als beste Meth. erwies sich die Diazotierung von 2-Amino-1-acetonaphthon (VI) u. Umwandlung in die 2-Halogenverb. nach SANDMEYER. — Es gelang nicht, VI durch BUCHERER-Rk. aus 2-Oxy-1-acetonaphthon oder durch FRIES-Umlagerung von 2-Acetamidonaphthalin (VII) herzustellen, doch wurden zufriedenstellende Reaktionsbedingungen für die FRIEDEL-CRAFTS-Rk. von VII zu 2-Acetamido-1-acetonaphthon (VIII) u. Hydrolyse zu VI ermittelt. Gute Ergebnisse wurden in CS₂ bei Einhaltung eines Molekularverhältnisses von 8 : 2 : 1 zwischen AlCl₃, Essigsäureanhydrid (IX) u. VI erzielt (48%ig. Ausbeute). — Die Gesamtausbeute an VI aus VII konnte noch dadurch verbessert werden (auf 60-70%), daß von der Isolierung von VIII abgesehen u. IX durch Acetylchlorid ersetzt wurde. — Die Halogenierung der 2-Halogen-1-acetonaphthone zu 2-Halogen-1-halogenacetonaphthonen u. deren Umwandlung in die Aminoalkohole erfolgte nach üblichen Methoden.

Versuche: II, F. 63-64°. — X, F. 62,5-64°. — VII, F. 131-132°; hieraus VIII, F. 151°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 244°. — VI, durch Hydrolyse von VIII mit Eisessig u. HCl, oder direkt aus VII, F. 110-111°. Daneben geringe Mengen eines Prod. vom F. 163-164°, wahrscheinlich eines Stellungsisomeren von VI (2-Amino-6-acetonaphthon?). — X, aus VI nach SANDMEYER, K_p, 158-160°, F. 64-65°. — 2-Chlor- α -bromacetonaphthon (XI) aus X u. Br₂ in Ae., F. 97-98°. — 2-Brom- α -bromacetonaphthon (XII), F. 116 bis 117°, aus II. — Die Red. von XI u. XII zu den entsprechenden Bromhydrinen (XIII u. XIV) erfolgte mit Hilfe von Al-Isopropylat. — Die Aminoalkohole wurden entweder aus XI u. XII durch Rk. mit sek. Amin (Diäthyl-, Dibutyl-, Dihexylamin) u. Red. der Dialkylammoniumbromide mit Al-Isopropylat, oder aus den Bromhydrinen u. 4 Mol sek. Amin (Dibutyl-, Diamyl-, Dihexylamin) hergestellt. — 2-Chlor-1-naphthalin- β -bromäthylenhydrin (XIII), F. 80-81°; 2-Brom-1-naphthalin- β -bromäthylenhydrin (XIV), F. 78,5 bis 79,5°; 2-Chlor-1-naphthalin-(β -diäthylamino- α -oxy)-äthan, F. 64-64,5°; 2-Chlor-

1-naphthalin-(β -dibutylamino- α -oxy)-äthanhydrochlorid, F. 136,5—137° u. 124,5—125°; 2-Chlor-1-naphthalin-(β -diämylamino- α -oxy)-äthanhydrochlorid, F. 121—126°; 2-Chlor-1-naphthalin-(β -dihexylamino- α -oxy)-äthanhydrochlorid, F. 121—122°; 2-Brom-1-naphthalin-(β -dibutylamino- α -oxy)-äthanhydrochlorid, F. 134—135°. — Die Aminoalkohole zeigen Antimalariawirkung. (J. org. Chemistry 11. 163—69. März 1946. Los Angeles, Calif., Univ. of California, Chem. Dep.) 320.2695

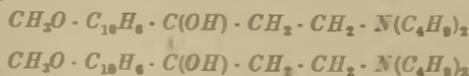
S. Winstein, Thomas L. Jacobs, Dexter Seymour und Gustave B. Linden, *Substituierte α -Dialkylaminoalkyl-1-naphthalinmethanole*. VI. Mitt. *Einige Mannichketone und sich davon ableitende Propanolamine*. (V. vgl. vorst. Ref.) Im Rahmen umfassender Verss. zur Auffindung neuer Antimalariamittel wurden in 4-Stellung methoxy- oder halogen-substituierte Propanolamine I über die zugehörigen MANNICH-Ketone II hergestellt. (In manchen Fällen war der Weg über II jedoch nicht möglich; vgl. nachst. Referat.) Die Ketone II wurden aus 4-Methoxy- u. 4-Chlor-1-acetonaphthon mit verschied. Dialkylaminen bereitet. Als Lösungsm. bewährte sich bes. Nitromethan. Bei dem



Vers., von 4-Methoxy-1-isobutyronaphthon (IV) aus zu einem verzweigten Aminoalkohol III zu gelangen, ergab sich eine interessante strukturell bedingte Inaktivität der MANNICH-

Reaktion. IV wurde nämlich, auch unter energ. Reaktionsbedingungen, unverändert wiedergewonnen. In gleicher Weise überstand Isobutyrophenon (V) die Bedingungen der MANNICH-Rk. ohne Umsetzung. Methylacrylketone werden glatt umgesetzt, bei 4-Methoxypropiophenon verläuft die Rk. etwas langsamer als bei 4-Methoxyacetophenon. Die zweite Methylgruppe (in IV u. V) scheint einen erheblich stärkeren

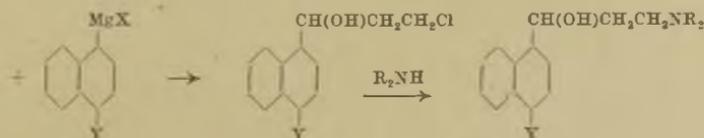
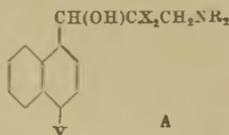
Einfl. auszuüben. — Der verzweigte Isobutyraldehyd (VI) reagiert glatt nach MANNICH. Das Diisopropylketon (VII) liegt, wie ein Vers. ergab, hinsichtlich seiner Reaktionsfähigkeit zwischen VI u. den Arylketonen mit verzweigter Kette. Das Prod. aus VII u. Dibutylamin (VIII) enthielt ca. 8% des Ketons $(\text{CH}_2)_2\text{CHCO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ u. 12% Bis-[dibutylamino]-methan (aus Formaldehyd u. VIII). Das Mischprod. gab Formaldehyddinitrophenylhydrazon aus saurem Medium. — Folgende Verbb. wurden aus 4-substituierten 1-Acetonaphthonen gewonnen: *Aminoketone* der allg. Zus. II: Y = OCH₃, R = CH₃, F. 172,7—173,7°; Y = OCH₃, R = C₂H₅, Monohydrat, F. 105,3—106,3°, wasserfreie Form, F. 152,3—152,8°; Y = OCH₃, R = n-C₄H₉, F. 137,5—139°; Y = OCH₃, R = n-C₈H₁₇, F. 126—126,5°; Y = Cl, R = CH₃, F. 155—156,5°; Y = Cl, R = C₂H₅, F. 128—129°; Y = Cl, R = n-C₄H₉, F. 131—132°. — *Aminoalkohole* der allg. Zus. I (Hydrochloride): Y = OCH₃, R = n-C₄H₉, F. 125,8—127,8°; Y = OCH₃, R = n-C₈H₁₇, F. 117,7—118,7°; Y = Cl, R = C₂H₅, Monohydrat, F. 112—114°. — Die Verbb. wurden durch Red. aus II gewonnen. Katalyt. Hydrierung der 4-Methoxyaminoketonhydrochloride mit ADAMS-Katalysator gab geringe Ausbeuten an I, zusammen mit ca. 4-Methoxy-1-propionaphthon, dem Prod. einer hydrierenden Spaltung. Bei Verwendung von RANEY-Ni oder Pd wurde nur hydrierende Spaltung beobachtet, ebenso dann, wenn die freien Aminoketone benutzt wurden. [Die freie MANNICH-Base (n-C₃H₇)₂NCH₂C(CH₃)₂CHO aus VI u. Dipropylamin wird mit ADAMS-Katalysator quantitativ zum Alkohol der Zus. (n-C₃H₇)₂NCH₂C(CH₃)₂CH₂OH reduziert.]. — Die Hydrierung des 4-Chloridibutylamino-ketonhydrochlorids mit ADAMS-Katalysator bewirkte weitgehende Abspaltung des Kernhalogenatoms. — Ein kernhalogenierter Aminoalkohol wurde in geringer Ausbeute durch Red. mit Al-Isopropylat erhalten. Das 4-Methoxydibutylaminoketon (IX) konnte mit Al-Isopropylat nicht red. werden. Die Verwendung von Na-Amalgam in saurer Lsg. oder von Isobutyl-MgBr gab nur undefinierbare Öle. — Aus IX entstanden mit aktiviertem Al zwei diastereomere Glykole



Versuche: 20 g 1-Aceto-4-methoxyacetophenon, 11 g Diäthylammoniumchlorid, 4,5 g Paraformaldehyd, 0,25 cem HCl (konz.), 35 cem Nitromethan, 5 cem A. u. 10 cem Toluol werden 1/2 Stde. am Rückfluß erhitzt, das Gemisch mit 300 cem Ae. verd., aus Aceton-A. umkristallisiert. 4-Methoxy-1-[β -diäthylaminopropio]-naphthon; Monohydrat, F. 105,3—106,3°, Hydrochlorid, F. 152,3—152,8°. Analog werden die anderen Aminoketone erhalten (die Dimethylaminoverb. wird in Isoämylalkohol als Lösungsm. hergestellt). — IV, aus Isobutyrylchlorid, α -Methoxynaphthalin u. AlCl₃ in CS₂, F. 97—97,5°.

Durch Oxydation mit $K_3Fe(CN)_6$ 4-Methoxy-1-naphthoesäure, F. 237—239°. — Aus VII mit Di-n-butylammoniumchlorid ein Prod. vom Kp.₃ 112—114°. (J. org. Chemistry 11. 215—22. Mai 1946. Los Angeles, Calif., Univ. of California, Chem. Dep.) 320.2695

Thomas L. Jacobs, S. Winstein, Gustave B. Linden und Dexter Seymour, *Substituierte α -Dialkylaminoalkyl-1-naphthalinmethanole*. VII. Mitt. *Synthese einiger Propanolamine mit Hilfe von Grignard-Reagenzien*. (VI. vgl. vorst. Ref.). Da für die Synth. von β -Dialkylaminoäthyl-1-naphthalinmethanolen (vgl. vorst. Ref.) der Formel A in den Fällen, wo $Y = Cl$, $X = H$ oder $Y = OCH_3$, $X = CH_3$ ist, die Meth. der Herst. u. Red. der MANNICH-Ketone versagt, wurden andere Methoden versucht. Für den Fall $Y = OCH_3$ u. $X = CH_3$ erwies sich die Behandlung von α,α -Dimethyl- β -dialkylaminopropionaldehyden (I) mit 4-Methoxy-1-naphthyl-MgBr (II) als erfolgreich. Die Verb. I wurden nach MANNICH, LESSER u. SILTEN (Ber. dtsch. chem. Ges. 65. [1932.] 378) hergestellt; neu sind die Di-n-propyl-, Di-n-butyl- u. Di-n-amyloxyverbindungen. II, aus 1-Brom-4-methoxynaphthalin (V) gewonnen, reagiert glatt mit diesen Aldehyden. — Die Meth. von FOURNEAU (F. P. 372212), bzw. FOURNEAU u. RAMART-LUCAS (Bull. Soc. Chim. France [4] 25. [1919.] 364) wurde für Verb. benutzt, in denen $Y = OCH_3$ oder Cl u. $X = H$ ist:



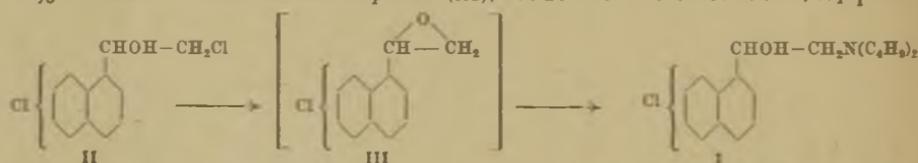
III neigt zur Polymerisation unter Bldg. eines Trimeren. Diese wurde durch Dest. des Monomeren unter vermindertem Druck in mit Trockeneis-A. gekühlten A. (oder in Toluol) verhindert. — Als GRIGNARD-Verb. wurden II u. 4-Chlor-1-naphthyl-MgJ (IV) verwendet. Das für die Bereitung von IV erforderliche 1-Chlor-4-jodnaphthalin (VII) wurde durch Chlorierung von α -Acetaminonaphthalin (VI) u. Austausch der Aminogruppe gegen J gewonnen. — Die intermediär auftretenden Chlorhydrine wurden nicht isoliert, sondern direkt mit den Dialkylaminen umgesetzt.

Versuche: Der Vers., α,α -Dimethyl- β -di-n-amyloxyaminopropionaldehyd in sein 2,4-Dinitrophenylhydrazon überzuführen, schlug fehl. α -[2-Diäthylamino-tert.-butyl]-4-methoxy-1-naphthalinmethanolhydrochlorid, aus α,α -Dimethyl- β -diäthylaminopropionaldehyd in trockenem Ae. durch tropfenweisen Zusatz zu einer GRIGNARD-Lsg. von V in trockenem Ae. + Bzl. (thiophenfrei) u. 7 $\frac{1}{2}$ std. Erhitzen unter Rühren sowie äther. HCl, Krystalle aus A. + Ae., F. 170—170,4°; dimorphe Modifikation in Nadeln, F. 107,5 bis 109°. — 1-Chlor-4-jodnaphthalin, aus VI über 1-Amino-4-chlornaphthalin u. dessen Diazotierung + KJ, F. 52,5—53,8°. — α -[2-Diäthylaminoäthyl]-4-chlor-1-naphthalinmethanolhydrochlorid, aus III u. IV über α -Chloräthyl-4-chlor-1-naphthalinmethanol mit Diäthylamin, F. 112—113°. In analoger Weise α -[Dibutylaminoäthyl]-4-chlor-1-naphthalinmethanolhydrochlorid, F. 147,5—149° — α -[Dibutylaminoäthyl]-4-methoxy-1-naphthalinmethanolhydrochlorid, F. 121,3—122,8°. — Als Zwischen- u. Endprodd. treten auf: α,α -Dimethyl- β -dibutylaminopropionaldehyd, Kp.₁₅ 120—125°. — α,α -Dimethyl- β -di-amyloxyaminopropionaldehyd, Kp.₁₀ 138—146°. — α -[2-Dipropylamino-tert.-butyl]-4-methoxy-1-naphthalinmethanolchlorid, F. 182—182,5°. — α -[2-Dibutylamino-tert.-butyl]- bzw. α -[2-Diamylamino-tert.-butyl]-4-methoxy-1-naphthalinmethanol, Hydrochloride, F. 166 bis 167° bzw. kein F. — Die Arbeit diente der Auffindung neuer Antimalariamittel. (J. org. Chemistry 11. 223—28. Mai 1946.) 320.2695

Thomas L. Jacobs, S. Winstein, Robert B. Henderson, John Bond, Jack W. Ralls, Dexter Seymour und Warner H. Florsheim, *Substituierte α -Dialkylaminoalkyl-1-naphthalinmethanole*. VIII. Mitt. 5-, 6- und 7-Chlorderivate. (VII. vgl. vorst. Ref.) Die Arbeit diente der Auffindung neuer Antimalariamittel. Es wurden 5-, 6- bzw. 7-Chlornaphthalin- α -di-n-butylaminomethanole (I) auf folgendem Wege hergestellt: 5-, 6- bzw. 7-Chlor-1-naphthoesäure \rightarrow Säurechlorid; mit $CH_2N_2 + HCl \rightarrow$ 5-, 6- bzw. 7-Chlor- ω -chloroacetanaphthon; mit Al-Isopropylat \rightarrow 5-, 6- bzw. 7-Chlor-1-[α -chloromethyl]-1-naphthalinmethanol (II) [mit NaOH \rightarrow 5-, 6- bzw. 7-Chlor-1-naphthyläthoxyoxyd (III)] \rightarrow I. Die 3 Chlornaphthoesäuren sind schon früher beschrieben worden, doch erwies sich die durch Kondensation von Brenzschleimsäuremethylester mit Chlorbenzol in Ggw. von $AlCl_3$ erhaltene Substanz vom F. 188 bis 189° (vgl. MC CORKLE u. TURK, C. 1938. II. 1950 u. PRICE u. Mitarbeiter, C. 1941. II. 3066; J. Amer. chem. Soc. 64. [1942 2136] nicht als 6-Chlornaphthoesäure (IV), sondern als ein eutekt. Gemisch dieser Verb. mit 7-Chlornaphthoesäure (V). Bei der Wie-

derholung der Synth. wurde das zunächst anfallende Säuregemisch in das Säurechlorid- u. dann in das Chlorketongemisch übergeführt. Für gewöhnlich wurde dabei ein *Chlorketon*, F. 94–95°, u. in einem Fall ein *isomeres Keton*, F. 98,5–99,5°, erhalten. Hypochloritoxydation des ersteren führte zu reiner IV, F. 215,8–216,2°, u. die des letzteren zu unreiner V. Der beste Weg zur Trennung von IV u. V besteht darin, daß das 7-Iomere aus dem Säurechloridgemisch abgeschieden u. der Rest dieses Gemisches in die Methyl-ester übergeführt wird, aus dem der IV-Methylester leicht krystallin zu erhalten ist. Die Dest. des Säurechloridgemisches bei vermindertem Druck ergab einen niedrigst. Vorlauf, der bei der Hydrolyse 5–8% an *o*-Chlorbenzoesäure lieferte (wahrscheinlich aus beigemischtem *o*-Chlorotoluol). — 6-Chlor-1-naphthaldehyd (X) konnte durch Red. des Säurechloridgemisches nach ROSENMUND hergestellt werden. — Die Konst. von IV wurde durch Umwandlung ihres Säurechlorids in das *Methylketon* (XI) mit Hilfe von Dimethyl-Cd, BECKMANN-Umlagerung des *Oxims* (XII) u. Hydrolyse des dabei entstehenden *Acetamids* (XIII) zum bekannten 6-Chlor-1-naphthylamin (XIV) festgelegt. Der HOFMANNsche Abbau von 6-Chlor-1-naphthoesäureamid war undurchführbar. — α -Diäthylaminomethyl-6-chlor-1-naphthalinmethanol (IX) wurde aus dem Halogenhydrin II hergestellt.

Versuche: 5-Chlor-1-naphthoesäure (VI), aus 1-Naphthoesäure u. Cl₂ in Eisessig, F. 245°; mit Methanol der *Methylester* (VII) neben 8-Chlor- u. 5,8-Dichlor-1-naphthoesäuremethylester, Kp.₂ 130°, F. 42°. — *Säurechloride* von VI, F. 146–148°, Kp. 160–165°; von IV, F. 69–70°, Kp.₁ 140–150°; von V, F. 106–107°, Kp.₁ 140–150°. — 5-Chlor-1-naphthylchloromethylketon, durch Rk. des Säurechlorids mit Diazomethan in Ae. u. Zers. des *Diazoketons* mit HCl, F. 147–148°. In analoger Weise 6-Chlor-1-naphthylchloromethylketon (VIII), F. 95–96°; 7-Chlor-1-naphthylchloromethylketon, F. 98,5–99,5°. VIII auch aus dem erwähnten Gemisch von 6- u. 7-Chlor-1-naphthoylchlorid in 30–50% ig. Ausbeute. Daneben ein *Prod.* vom F. 97–99°, das mit VIII u. mit IV-Methylester eine F.-Erniedrigung gab. Hieraus durch Oxidation mit NaOCl eine Säure, F. 231–233,5° (unreine V). Aus dem Säurechloridgemisch außerdem eine *Verb.* vom F. 145,7–146,2° (N- u. S-frei), die mit Al-Isopropylat nicht red. werden kann. — *Methylester* von IV, F. 66–66,5°, Kp.₂ 165–170°; *Amid*, F. 215–216°; *Anilid*, F. 196–197°. — *Methylester* von V, *Amid*, *Anilid*. — Die Red. der Chlorketone mit Al-Isopropylat ergab die α -Chlormethyl-5-, -6- u. -7-chlor-1-naphthalinmethanole in 94–99% ig. Ausbeute. FF. 153–154°, 74–75° u. 77–77,5°. Zur Herst. der entsprechenden *Äthylenoxyde* vgl. IV. Mitt., WINSTEIN u. Mitarbeiter, C. 1946. I. 934). — Die α -Di-*n*-butylaminomethyl-5-, -6- u. -7-chlor-naphthalinmethanole I aus äquimol. Mengen des entsprechenden Äthylenoxyds III u. *n*-Butylamin; die 6-Chlorverb. auch aus dem 6-Chlorhydrin. — α -Di-*n*-butylaminomethyl-5-chlor-1-naphthalinmethanolhydrochlorid, F. 157–159°. — IX aus 6-Chlorhydrin u. Diäthylamin in Dioxan, *Hydrochlorid*, F. 174–176°. — X, F. 83–84°, *Oxim*, F. 126–127°; 4-Chlor-1-naphthaldehyd, in analoger Weise aus 4-Chlor-1-naphthoesäure, F. 81,5–82°, 75% Ausbeute. — 6-Chlor-1-acetonaphthon (XI), aus IV über das Säurechlorid, Kp.₁ 140°;



Oxim (XII), F. 130,5–131,5° (daneben eine *Verb.* vom F. 180–182°). — *N*-Acetyl-6-chlor-1-naphthylamin (XIII) durch Umlagerung des *Oxims* XII mit PCl₅ in Ae., F. 210–211° XIV, durch Hydrolyse von XIII, F. 62–64°. (J. org. Chemistry 11. 229–38. Mai 1946. Los Angeles, Calif., Univ. of California, Chem. Dep.) 320.2695

Ss. W. Bogdanow, Über die Sulfonierung mit schwefeligen Säuren. X. Mitt. Bisulfitoxydation mit Eisenoxyd, Bleidioxyd und Quecksilberoxyd. (IX. vgl. Журнал Общей Химии [J. allg. Ch.m.] 15. (77.) [1945.] 967). Wie Vf. zeigt, bildet sich bei der Oxidation von Bisulfit mit PbO₂, Hg-Oxyd oder Fe-Oxyd in Ggw. von 2-Oxy-3-naphthoesäure (I) aus letzterer Verb. 1-Sulfo-2-oxy-3-naphthoesäure, gleichzeitig 2-Naphthol-1-sulfonsäure. Während bei Fe-Oxyd wenig Sulfonsäure erhalten wird, verläuft die Sulfonierung bei Hg-Oxyd glatt. Fe-Oxyd u. PbO₂ veranlassen verschied. Nebenreaktionen. Wird an Stelle von I in Ggw. von PbO₂ 2-Naphthol-6-sulfonsäure angewandt, so erhält man 2-Naphthol-1,6-disulfonsäure. Auch mittels Hg-Na-Sulfit oder Hg-Disulfit kann sulfoniert werden. Zur Erklärung des Sulfonierungsmechanismus in Ggw. von Hg-Oxyd wird die Bldg. von Hg enthaltenden Zwischenverb. der schwefligen Säure angenommen, deren Zerfall zu Sulfonsäure oder Sulfat führt. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 16. (78.). 1535–40. 1946. Zentralinst. für Malaria u. medicin. Parasitologie, Chem. Abtlg.)

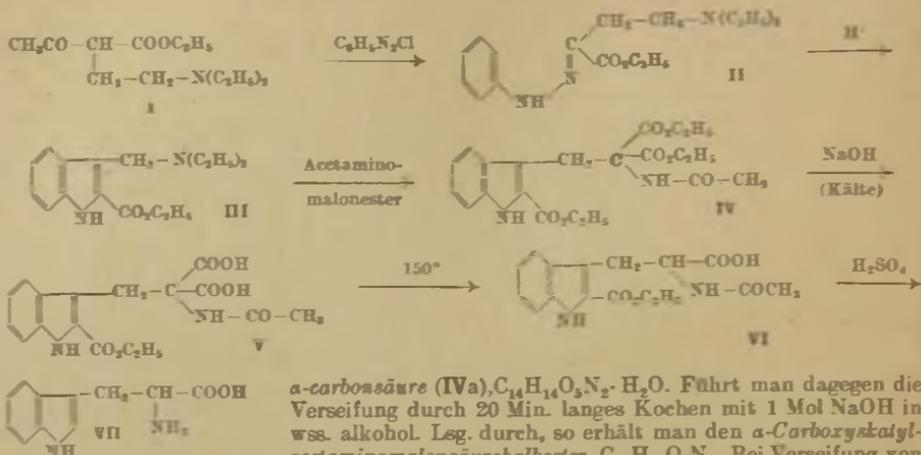
Ss. W. Bogdanow und N. N. Karandaschewa, *Über die Sulfonierung mit schweflig-sauren Salzen*. XI. Mitt. *Die Einwirkung von Bisulfat auf Natriumnitrit*. (X. vgl. vorst. Ref.) Wie Vff. finden, bilden sich bei der Rk. von NaNO_2 mit Bisulfat Verbb., die die Fähigkeit besitzen, verschied. Stoffe zu sulfurieren. Gibt man zu 0,05 Mol Na-Salz der 2-Oxy-3-naphthoesäure 0,4 Mol. NaHSO_3 in Form einer 5 n Lsg., 8,2 ml 37%ig. NaOH in 200 ml W. u. unter gutem Rühren im Verlaufe 1 Stde. 0,1 Mol. NaNO_2 in 40 ml W. hinzu, so findet man, daß 34,6% der angewandten Säure in 1-Sulfo-2-oxy-3-naphthoesäure (I) übergegangen sind, die in Form des Na-Salzes, $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_5\text{SNa} \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$ kryst., ausfällbar ist. Gelbliche Nadelchen. Entsprechend wurden bei Anwendung von 2-Naphthol 7,2% in 2-Naphthol-1-sulfonsäure übergeführt. Bei 12std. Kochen von I mit NaHSO_3 u. NaOH wird 2-Naphthol-1-sulfonsäure erhalten. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 16. (78). 1613—18. 1946. Zentral-Inst. f. Malaria u. medicin. Parasitologie, chem. Abt.) 146.2707

Louis Chardonens und Albert Würmli, *Über die Derivate des Fluorens*. II. Mitt. *Das 3.6-Dimethylfluoren*. (I. vgl. Helv. chim. Acta 28. [1945] 593.) Vff. stellten, ausgehend von der 4-Methyl-2-aminobenzoesäure (I), das 3.6-Dimethylfluoren (II) dar.

Versuche (Alle FF. sind kor.): 5.5'-Dimethyldiphenyldicarbonensäure-(2.2') (III), $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$, durch Diazotierung von I in konz. HCl + W. (2:3) mit NaNO_2 bei 0—5°, Eingießen der Lsg. in eine wss.-alkal. Lsg. von CuSO_4 , konz. NH_3 u. $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$ bei 5° unter Rühren, Zusatz von wenig Ae. u. 2 n HCl bis zur sauren Rk., Flitter aus A. u. verd. CH_3COOH , F. 269°; 84% Ausbeute. — 4-Methyl-2-tosylaminobenzoesäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{NS}$, durch Einw. von techn. p-Toluolsulfonylchlorid auf I in 8%ig. NaOH bei 50—60° unter Rühren u. Eingießen des Reaktionsprod. in konz. HCl, aus Eisessig u. Xylol Krystalle, F. 208—209°; 77% Ausbeute. — 4.4'-Dimethyl-2-aminobenzophenon, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ON}$, aus vorst. durch Erhitzen in Toluol mit PCl_5 auf dem Wasserbad, nach Zugabe von AlCl_3 weiteres Erhitzen (2 Stdn.), Zers. mit konz. HCl u. Eis, das hierbei entstandene Gemisch aus 4.4'-Dimethyl-2-tosylaminobenzophenon u. 4.4'-Dimethyldiphenylsulfon (IV) in konz. H_2SO_4 gelöst, nach 3std. Stehen auf Eis gegossen u. mit 25%ig. H_2SO_4 gekocht; Rückstand IV (F. 158°), Lsg. mit überschüssiger konz. NH_3 versetzt u. in Ae. aufgenommen, gelbe Nadeln aus Bzl. u. Ligroin, F. 119°; 65% Ausbeute. — 3.6-Dimethylfluoren (II), $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}$, durch Diazotierung des vorst. Amins in konz. H_2SO_4 u. W. bei —5 bis 0°, 1std. Erwärmen auf 80° u. Aufnahme in Ae., Entfernung der nachst. V durch Rühren mit 1%ig. KOH, Wasserdampfdest., gelbe Blättchen aus Ligroin, F. 118°; Ausbeute 70%; daneben 4.4'-Dimethyl-2-oxybenzophenon (V), $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$, durch Ansäuern der vorst. KOH-Lsg. mit HCl, hellgelbe Blättchen aus Ligroin, F. 73—74°; II auch aus III durch 2std. Erhitzen mit CaO auf 350° u. 1/2 Stde. auf 450°, Chromatographie der äther. Lsg. mit Al_2O_3 , aus PAe. kryst., 23% Ausbeute; Oxim, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON}$, hellgelbe Krystalle aus Methanol u. Bzl., F. 189—191°. — 3.6-Dimethylfluoren, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}$, durch 6std. Erhitzen von II mit Hydrazinhydrat u. Na in absol. A., Blättchen aus A., F. 130—131°; 85% Ausbeute. — 3.6-Dimethyl-2.7-dinitrofluoren (VI), $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2$, aus II in konz. H_2SO_4 mit KNO_3 in konz. H_2SO_4 bei 0°, gelbe Nadeln aus Pyridin, Xylol u. Chlorbenzol, F. 281° (Zers.). — 4.4'-Dimethyl-5-nitro-2-chlorbenzophenon, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NCl}$, durch 3—4std. Kochen von 4-Methyl-5-nitro-2-chlorbenzoesäure in Bzl. mit PCl_5 bei 80°, Versetzen des Säurechlorids mit Toluol u. AlCl_3 bei 0° u. nach einwöchigem Stehen Zugabe von Eis u. HCl, Krystalle aus CH_3OH , F. 108,5°; Ausbeute 69%. — 4.4'-Dimethyl-2-amino-5-nitrobenzophenon, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$, durch 8std. Erhitzen der vorst. mit NH_3 -Gas gesätt. A. auf 160—170° im verschlossenen Rohr, gelbe Nadeln aus Bzl. u. A., F. 162,5°; Ausbeute 82%. — 3.6-Dimethyl-2-nitrofluoren (VII), $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$, aus vorst. in konz. H_2SO_4 mit Nitrosylsulfatlg. (aus NaNO_2 u. konz. H_2SO_4) bei 0°, Gießen auf Eis u. 2std. Erwärmen auf 80°, Entfernung der nachst. Verb. mit 1%ig. KOH bei 70°, goldgelbe Flitter aus CH_3COOH u. Xylol, F. 222—224°; Ausbeute 59%. — 4.4'-Dimethyl-5-nitro-2-oxybenzophenon, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$, aus vorst. KOH-Lsg. durch Ansäuern, Nadeln aus verd. Aceton, verd. CH_3COOH u. Hexan, F. 144°. — Nitrieren von VII in schwefelsaurer Lsg. mit äquimol. KNO_3 führte zu VI. (Helv. chim. Acta 29. 922—28. 15/6. 1946. Fribourg [Suisse], Univ., Inst. de Chim.) 374.2765

B. Hegedüs, *Über eine neue Synthese von dl-Tryptophan*. Die Synth. wurde in folgender Weise (siehe umstehende Formel!) durchgeführt:

Zuerst sollte II über das Phenylhydrazon (IIa) der α -Keto- γ -diäthylaminobuttersäure in das des γ -Diäthylaminopropionaldehyds verwandelt werden, das nach der FISCHERSchen Indolsynth. Skatyläthylamin ergeben hätte. Doch entstand durch Decarboxylieren von IIa eine schwer zersetzbare Base von der mutmaßlichen Zus. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3$. Die Verseifung der α -ständigen Estergruppe von III kann nur mit verd. H_2SO_4 durch längeres Kochen durchgeführt werden, doch gelingt die therm. Zers. der Carbonsäure nicht, so daß die Estergruppe erst am Schlusse der Synth. abgespalten wurde. Beim Kochen von IV mit verd. H_2SO_4 entsteht neben wenig dl-Tryptophan (5—7%) dl-Acetyltryptophan-



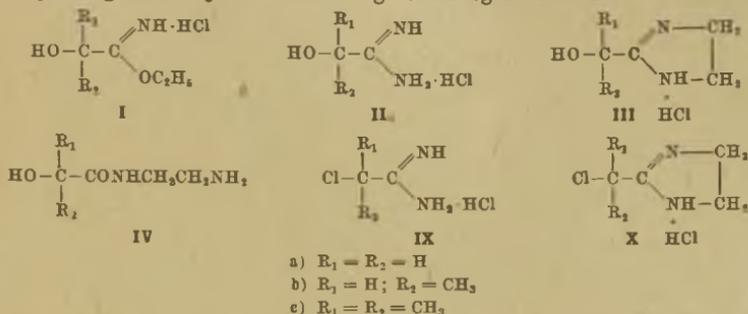
III, Acetaminomalonester, $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{N}_2$, umwandeln, der bei Verseifung mit 1 Mol NaOH in den *dl*- α -Carboxyacetatyltryptophanäthylester, $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{N}_2$, übergeführt wird. Dieser zu VI isomere Ester läßt sich durch Kochen mit verd. H_2SO_4 nicht zu Tryptophan verseifen.

Versuche: α -Keto- γ -diäthylaminobuttersäureäthylesterphenylhydrazon (II), $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$, durch Eintragen von NaOH in der verd. H_2SO_4 in Eis verd. 3nNaOH , wobei das pH durch Zugabe von verd. NaOH ständig auf 5,5–6 gehalten werden muß, braunrotes Öl, $\text{Kp}_{\text{red.}}$ 145–150°. — α -Keto- γ -diäthylaminobuttersäurephenylhydrazon (IIa), $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2$, durch Versetzen von II in A. mit $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in W., weiße Krystalle aus W., F. 160° (Ausbeute 62%). — α -Carbäthoxy- β -diäthylaminomethylindol (III), $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$, aus II in Eisessig durch Zutropfen von konz. H_2SO_4 unter Rühren u. 2-std. Belassen bei 80–90°, aus P.Ae. weiße Nadelchen, F. 104°, Ausbeute 34%. — α -Carbäthoxykatylacetaminomalonester (IV), $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_7\text{N}_2$, nach SNYDER durch Erhitzen von III u. Acetaminomalonester in Xylol u. Zugabe von pulverisiertem NaOH unter Durchleiten eines N_2 -Stromes bei 130° 24 Stdn., Krystallisation des Öls beim Verreiben mit Ae., glitzernde Nadelchen (aus A.-W.), F. 125°, Ausbeute 72%. — α -Carbäthoxykatylacetaminomalonsäure (V), $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_2$, aus IV u. NaOH in A.-W. (1:1) durch Rühren bei Zimmertemp. über Nacht, aus Aceton-P.Ae., mit 1 Mol Krystallaceton. — *dl*- α -Carbäthoxyacetatyltryptophan (VI), $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2$, durch 1-std. Erhitzen von V auf 150°, Krystalle (aus abs. A.), F. 215°, Ausbeute 56%. — *dl*-Tryptophan (VII), durch Verseifen von VI mit $3\text{nH}_2\text{SO}_4$ am Rückfluß über Nacht; Ausbeute 38%. (Helv. chim. Acta. 29. 1499–1507. 1/10. 1946. Basel, F. Hoffmann-La Roche u. Co., Akt.-Ges.) 248.2982

Edwin T. Mertz, Spaltung des Imidazolrings von Histidin und Carnosin durch Brom. Werden Histidin u. verwandte Verbb. mit Br bei pH 1–1,5 behandelt, der Überschuß an Br entfernt, die Lsg. alkal. gemacht, so treten beträchtliche Mengen an NH_3 auf, die durch Aufspaltung des Imidazolrings entstanden sind. Das Cu-Salz des Carnosins, Cu-Acetylhistidin u. Imidazolmilchsäure ergaben Mengen an NH_3 , die eine vollkommene Spaltung des Imidazolrings erkennen lassen. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 47. 312–15. Juni 1941. Columbia, Univ. of Missouri, Dep. of Agric. Chem.) 160.3092

W. Klarer und E. Urech, Über Oxyalkyl- bzw. Halogenalkylformamidine und imidazoline. Oxyalkylamine u. ihre Halogensubstitutionsprodd. spielen in der Arzneimittel-synth. zur Einführung bas. Gruppen eine wichtige Rolle. Diese Arbeit befaßt sich mit der Darst. entsprechender Amidine u. Imidazoline, die dem gleichen Zweck dienen sollen. Zur Gewinnung der Oxyalkylformamidine (II) bzw. imidazoline (III) dienen geeignete Cyanhydrine oder noch besser deren gegen Polymerisation beständigere Benzoesäureester als Ausgangsstoff. Die Nitrile wurden mit A. + HCl in die Imidoätherhydrochloride (I) übergeführt, die ihrerseits mit Ammoniak bzw. Äthylendiamin die salzsauren Salze der gewünschten Verbb. ergaben. Bei den Estern ließ sich zur Bldg. der Oxyverb. der Benzoylrest mit überschüssigem Ammoniak abspalten, eine Rk., die bei der Bldg. der Imidazoline infolge des Austritts von Ammoniak spontan erfolgte u. nur durch Neutrali-

sation unterbunden werden konnte. Bei der Verseifung eines so erhaltenen Benzovloxyalkylimidazolins (VII) mit Alkali trat Ringöffnung unter Bldg. eines Amids (IV) ein. Schließlich gelang auch die Darst. von III durch Erhitzen von II mit Äthylendiamin unter Abspaltung von NH₃. Zur Gewinnung der Halogenverb. IX u. X konnte man von



den halogensubstituierten Nitrilen ausgehen oder das Halogen nachträglich mit SOCl₂ einführen. In dieser Reihe wurden auch einige substituierte Amidine u. Imidazoline dargestellt, die sich durch Einw. von Substitutionsprod. des Ammoniaks bzw. des Äthylendiamins auf die *Chloralkylimidoäther* (VIII) gewinnen ließen. Alle angeführten Verb. sind nur in der Form der Hydrochloride haltbar. Über die Umsetzung mit Aminen soll später berichtet werden.

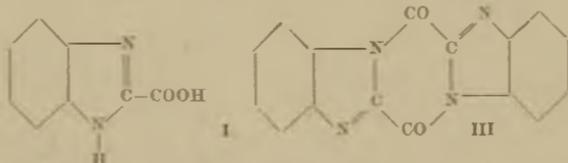
Versuche: Oxyalkylformamidine bzw. -imidazoline. 1. Darst. über die freien Oxyalkylimidoäther: *2-Oxymethylimidazolinhydrochlorid* (IIIa), C₃H₆ON₂·HCl, aus Glykolsäureimidoäthylätherhydrochlorid (Ia) in absol. A. mit Äthylendiamin bei 0°, später bis zur vollendeten NH₃-Abspaltung mit alkoh. HCl kongosauer gemacht, Krystalle, F. 150–151°; *Freie Base*, aus Aceton bräunliche, sehr leicht in W. lösl. Krystalle, F. 89–90°. — *Glykolsäure-β-aminoäthylamidhydrochlorid* (IVa), C₄H₁₀O₂N₂·HCl, aus IIIa mit nNaOH. Ansäuern mit HCl, Krystalle aus A., F. 167–168°. — *2-α-Oxyäthylimidazolinhydrochlorid* (IIIb), C₅H₁₀ON₂·HCl, aus Ib mit Äthylendiamin, Krystalle aus A. + Aceton, F. 173–174°. — *2-α-Oxyisopropylimidazolinhydrochlorid* (IIIc), C₆H₁₂ON₂·HCl, aus Ic mit Äthylendiamin, Krystalle aus A. + Essigester, F. 192–193°. — *1-Methyl-2-oxymethylimidazolinhydrochlorid*, C₅H₁₀ON₂·HCl, aus Ia mit N-Methyläthylendiamin, Krystalle aus A., F. 157–158°. — 2. Darst. über die benzoilierten Oxyalkylimidoäther: *Benzoylglykolsäureimidoäthylätherhydrochlorid* (Va), C₁₁H₁₃O₃N·HCl, aus Benzoylglykolsäurenitril in Chlf. mit absol. A. + HCl-Gas unter Kühlung, F. 112–114° (Zers.); *Hydrobromid*, F. 95° (Zers.). — *Benzoylmilchsäureimidoäthylätherhydrochlorid* (Vb), C₁₂H₁₆O₃N·HCl, aus Benzoylmilchsäurenitril in Ae. mit absol. A. + HCl-Gas, F. 110 bis 112°. — *Benzoyloxymethylformamidinhydrochlorid* (VIa), C₉H₁₀O₂N₂·HCl, aus Va in absol. A. mit NH₃, Krystalle aus A., F. 228–229°. — *Benzoyl-α-oxylätherformamidinhydrochlorid* (VIb), C₁₀H₁₂O₂N₂·HCl, aus Vb in A. mit NH₃, Krystalle aus A. + Essigester, F. 182°. — *2-[Benzoyloxymethyl]-imidazolinhydrochlorid* (VIIa), C₁₁H₁₂O₂N₂·HCl, aus Va in absol. A. bei 0° mit Äthylendiamin, nach 1 Stde. mit der berechneten Menge HCl in absol. A. neutralisiert, dann 1 Stde. bei 0° u. weitere 1–2 Stdn. bei Raumtemp. gehalten, zuletzt erhitzt, aus A., F. 208–210°; *freie Base*, Krystalle aus P.Ae., F. 85–86°, daneben IVa. — *2-[α-Benzoyloxyäthyl]-imidazolinhydrochlorid* (VIIb), C₁₂H₁₄O₂N₂·HCl, aus Vb in absol. A. mit Äthylendiamin, Krystalle aus A. + Ae., F. 185–186°. — *Oxymethylformamidinhydrochlorid* (IIa), C₂H₆ON₂·HCl, aus VIa durch Verseifung mit NH₃ in A., F. 148–149°. — *α-Oxyäthylformamidinhydrochlorid* (IIb), C₃H₈ON₂·HCl, aus VIb mit NH₃, Krystalle aus A. + Essigester, F. 164–165°. — IIIa, aus Va mit Äthylendiamin oder aus VIIa durch Verseifung mit NH₃; *Hydrobromid*, aus A., F. 113–115°. — IIIb, aus Vb mit Äthylendiamin. — 3. Darst. der Oxyalkylimidazoline über die Oxyalkylformamidine: IIIa, aus IIa mit Äthylendiamin in absol. A.; IIIb, aus IIb in gleicher Weise. — Halogenalkylformamidine bzw. -imidazoline: *Chloromethylformamidinhydrochlorid* (IXa), C₂H₅N₂Cl·HCl, aus *Chloracetimidäthylätherhydrochlorid* (VIIIa) mit NH₃ in absol. A. oder aus IIa durch Erhitzen mit SOCl₂, Krystalle aus A. + Essigester, F. 104–106°. — *2-Chlormethylimidazolinhydrochlorid* (Xa), C₄H₇N₂Cl·HCl, aus VIIIa mit Äthylendiamin in A. oder aus IIIa mit SOCl₂, Krystalle aus A., F. 202 bis 204°; *freie Base*, F. 72–73°; nach kurzem Stehen an der Luft Gelbfärbung u. Verflüssigung. — *2-Brommethylimidazolinhydrobromid*, C₄H₇N₂Br·HBr; aus Bromacetnitril mit absol. A. + HBr-Gas in Ae. bei –10° über den *Imidoäther* (F. 92–93°) u. daraus mit Äthylendiamin in A. u. alkoh. HBr, oder bei 24std. Erhitzen von Xa mit NaBr in

Methanol, F. 206—209°. — 2- α -Chloräthylimidazolinhydrochlorid (Xb), C₆H₉N₂Cl·HCl, aus IIIb mit SOCl₂, Krystalle aus A. + Essigester, F. 213—214°; freie Base, F. 64—65°. — 2- α -Chlorisopropylimidazolinhydrochlorid (Xc), C₆H₁₁N₂Cl·HCl, aus IIIc mit SOCl₂, Krystalle aus A. + Essigester, F. 198°; freie Base, F. 122—124°. — 1-Methyl-2-chlor-methylimidazolinhydrochlorid, C₆H₉N₂Cl·HCl, aus VIIIa mit N-Methyläthylendiamin, zähfl. Öl; freie Base nicht unzerstört erhalten. — Chlormethyl- $[\beta$ -phenyläthyl]-formamidinhydrochlorid, C₁₀H₁₃N₂Cl·HCl, aus VIIIa mit β -Phenyläthylamin in absol. A., Krystalle aus A., F. 150—151°; freie Base, aus Isopropyläther, F. 85—86°. — Chlormethylpiperidinoformamidinhydrochlorid, C₇H₁₃N₂Cl·HCl, aus VIIIa mit Piperidin, Krystalle aus A. + Aceton, F. 176°. — γ -Chlorbutyroidoäthylätherhydrochlorid, C₆H₉ONCl·HCl, aus γ -Chlorbutyronitril mit A. + HCl in Ae. bei -10°, F. 100—102°. — 2- γ -Chlorpropylimidazolinhydrochlorid, C₆H₁₁N₂Cl·HCl, aus der vorst. Verb. mit Äthylendiamin, Krystalle aus A. + Ae., F. 146—148°. (Helv. chim. Acta 27. 1762—76. 1944. Basel, CIBA, Pharm. Abtlg.) 255.3093

Ralph A. B. Copeland und Allan R. Day, Die Darstellung und Reaktionen der 2-Benzimidazolcarbonsäure und der 2-Benzimidazolessigsäure. Die hier untersuchten Säuren besitzen wie die Aminosäuren neben der bas. Gruppe einen Carboxylrest u. teilen deshalb manche Eig. mit den Aminosäuren. Bes. auffallend ist die Bldg. eines Diketopiperazinderiv. (III), dessen Rkk. eingehend behandelt werden. Ausgangsmaterial für beide Säuren ist o-Phenylendiamin, welches in einem Falle mit Glykolsäure über das 2-Oxymethylbenzimidazol die 2-Benzimidazolcarbonsäure (I) liefert, im anderen mit Cyanacetamid über das 2-Cyanmethylbenzimidazol die 2-Benzimidazolessigsäure (II) zu bilden vermag.

Versuche (Alle FF. korr.): 2-Oxymethylbenzimidazol, C₈H₉O₂N₂, aus o-Phenylendiamin mit Glykolsäure nach PHILLIPS (J.chem.Soc. [London] 1928, 2393), F. 171—172°.

2-Benzimidazolcarbonsäure (I), C₈H₆O₂N₂, aus der vorigen Verb. durch Oxydation mit alk. KMnO₄, Krystalle aus A., F. 169—171° unter CO₂-Abspaltung; aus W. mit 2 Moll. Krystallwasser. — Di-benzimidazolo-[1.2-a; 1'2'-d]-



tetrahydropyrazin-6.13-dion (III), C₁₆H₈O₂N₄, aus I mit Thionylchlorid 6 Stdn. auf dem Wasserbad, gelbe Krystalle aus Aceton. F. um 300°, unlösl.; Erhitzen mit konz. HCl oder 1nNaOH liefert I. III gibt mit den wss. Lsgg. verschied. Amine erhitzt, die entsprechenden 2-Benzimidazolcarbonsäureamide des Methylamins, F. 246,5°; Äthylamins, F. 210—211°; Äthanolamins, F. 219—220°; β -Methoxyäthylamins, F. 138°; n-Butylamins, F. 180,5—181,5°; Benzylamins, F. 172,4°; Cyclohexylamins, F. 269,5° Dimethylamins, 223—224°; Diäthylamins, F. 124,5°; Di-n-butylamins, F. 101,2°; Morpholins, F. 181,2°.

— Mit konz. NH₃ am Rückfluß 2-Benzimidazolcarbonsäureamid, C₈H₇ON₃, aus A. Nadeln, F. um 300°. — III mit 10%ig. alkoh. HCl bis zur vollständigen Lsg. erhitzt, führt zu 2-Benzimidazolcarbonsäureäthylester, C₁₀H₁₀O₂N₂, aus A. u. W. Nadeln, F. 212,7 bis 213,7°; gleiches Ergebnis mit Na-Alkoholat. — 2-Benzimidazolcarbonsäuremethyl-ester, C₉H₈O₂N₂, mit Na-Methylat, Krystalle aus A. u. W., F. 187,3°. — 2-Cyanmethylbenzimidazol, C₈H₇N₃, aus o-Phenylendiamin mit Cyanessigester im Anilinbad, Krystalle aus A. u. W., F. 209,7—210,7°; gleiches Ergebnis mit Cyanacetamid im Nitrobenzoldad. — 2-Benzimidazolessigsäure (II), C₉H₈O₂N₂, aus dem Nitril mit halbkonz. H₂SO₄ oder mit alkoh. Lauge, Nadeln, erster F. 116°, Zers., gibt beim weiteren Erhitzen über den F. 2-Methylbenzimidazol, F. 176°. — Äthylester von II, C₁₁H₁₂O₂N₂, aus dem Nitril mit 9%ig. alkoh. HCl, Krystalle aus A., F. 128,5—129,5°. — 2-Benzimidazolacetamid, C₉H₉ON₃, aus dem Ester mit konz. Ammoniak, F. 244—247°. — N-Methyl-2-benzimidazolacetamid, F. 214 bis 216,5°; N-n-Butyl-2-benzimidazolacetamid, F. 209,5—212,5° (Zers.); u. N- $[\beta$ -Methoxyäthyl]-2-benzimidazolacetamid, F. 183,5—185° (Zers.), auf entsprechende Weise. (J. Amer. chem. Soc. 65. 1072—75. Juni 1943. Philadelphia, Pa., Univ. of Pennsylvania.) 255.3105

H. Erlenmeyer und Dieter Markees, Über Derivate des 4-Aminothiazols. Von der 2-Chlorthiazol-4-carbonsäure wurden durch Erwärmen des Äthylesters mit N₂H₄·H₂O hergestellt das Hydrazid, C₄H₄ON₂ClS, Krystalle, F. 147—150°, u. aus diesem mit NaNO₂ u. wss. HCl das Azid, C₄HON₄ClS, Krystalle, F. 112°. Letzteres geht bei 1std. Erhitzen mit Acetanhydrid u. Eisessig auf dem Wasserbad über in 2-Chlor-4-[acetylamino]-thiazol, C₆H₅ON₂ClS, Krystalle aus Ligroin, F. 151°. — Analog Thiazol-4-carbonsäureazid, Nadeln aus PAe., F. 82°, u. daraus 4-Acetylamino-thiazol, C₅H₆ON₂S, Krystalle aus CCl₄, F. 175 bis 176°. (Helv. chim. Acta 29. 1229—31. 1/8. 1946. Basel, Univ.) 101.3134

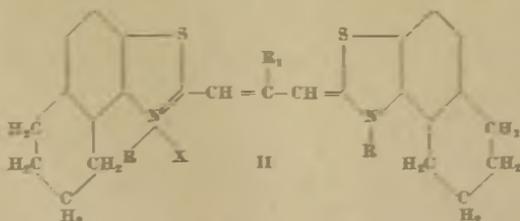
H. Erlenmeyer, P. Buchmann und H. Schenkel, *Über Derivate von Thiazolcarbonsäuren*. Vff. stellten fest, daß in 2-Stellung substituierte Thiazol-4.5-dicarbonensäuren (s. Versuchsteil) ebenso wie die unsubstituierte Thiazol-4.5-dicarbonensäure (vgl. ERLÉNMEYER u. MOREL, C. 1943. I. 1050) bei der Decarboxylierung die 5ständige Carboxylgruppe abgeben. Um die Ergebnisse auswerten zu können, wurden jeweils die noch unbekannteren entsprechenden 4- bzw. 5-Monocarbonensäuren synthetisiert. Vff. verweisen in diesem Zusammenhang auf die Decarboxylierungsrk. der 2-Methyl-4.5-dicarbonensäure (vgl. SCHÖBERL u. STOCK, C. 1941. I. 203).

Versuche: 2-Phenylthiazol-4.5-dicarbonensäurediäthylester (I), C₁₅H₁₅O₄NS, durch Kondensation von Thiobenzamid (II) mit Chloroaleessigester in Ae.; nach Abdest. des Ae. wurde 10 Min. auf 70° erwärmt u. das Hydrochlorid durch H₂O zerlegt, F. 93°, kryst. aus Ae. in gelben Nadeln. — 2-Phenylthiazol-4.5-dicarbonensäure, C₁₁H₇O₄NS, durch Verseifen von I mit alkoh. KOH bei Zimmertemp. (12 Stdn.), isoliert über das kryst. K-Salz, aus A. weiße Nadeln, F. 180°. Beim Erhitzen auf 200° trat CO₂-Entw. ein, das Decarboxylierungsprod. war ident. mit 2-Phenylthiazol-4-carbonsäure, C₁₀H₇O₂NS, dargestellt durch Verseifen des bei der Kondensation von II mit Brombrenztraubensäureester erhaltenen 2-Phenylthiazol-4-carbonsäureesters (F. 47°) mit alkoh. KOH, weiße Nadeln aus o-Xylol, F. 172°. Misch.-F. keine Depression. — 2-Phenylthiazol-5-carbonsäure, C₁₀H₇O₂NS, durch Verseifen des bei der Kondensation von II mit Chlorformyleessigester erhaltenen 2-Phenylthiazol-5-carbonsäureesters (F. 58—60°) mit alkoh. KOH, F. 186°, Kristalle aus Äthylalkohol. — Bei der partiellen Verseifung von I mit alkoh. KOH (Zimmertemp. 2—3 Stdn.) wurde die 5ständige Carboxylgruppe zuerst verseift, die erhaltene Monoestersäure, C₁₃H₁₁O₄NS, kryst. aus Ae. in weißen Nadeln, F. 126°. — 2-Chlorthiazol-4.5-dicarbonensäurediäthylester, C₉H₁₀O₄NCIS, durch Diazotieren von 2-Aminothiazol-4.5-dicarbonsäureester (aus Chloroaleessigester u. Thioharnstoff [III], gelbe Nadeln aus Bzl., F. 90°) in H₃PO₄ + HNO₃ mit NaNO₂ bei —5 bis 0° u. Eintragen der Diazoniumlsg. in eine Mischung von GATTERMANN-Kupfer u. konz. HCl bei derselben Temperatur. Der Ester wurde mittels NaHCO₃ in Freiheit gesetzt, wasserklares Öl vom Kp._{0,01} 145°. — 2-Chlorthiazol-4.5-dicarbonensäure (IV), C₈H₆O₂NCIS, durch Verseifen des Esters mit alkoh. KOH, kryst. aus Dioxan in langen, Lösungsm. enthaltenden Nadeln, F. 60°. Die durch Erhitzen im Vakuum von Krystallisationsdioxan befreite Substanz zeigte den F. 110°. — 2-Chlorthiazol-4-carbonsäure (V), C₈H₆O₂NCIS, durch Diazotierung von 2-Aminothiazol-4-carbonsäureester, darauffolgende SANDMEYER-Rk. u. Verseifung des hierbei gewonnenen 2-Chlorthiazol-4-carbonsäureäthylesters, C₈H₆O₂NCIS (gelbe Kristalle aus PAe. vom F. 79°), mit alkoh. KOH, F. 220°, kryst. aus Essigsäure. — 2-Aminothiazol-5-carbonsäureäthylester, C₆H₆O₂N₂S, durch Kondensation von III mit Formylchloroessigester in A., F. 163—164°, glänzende Blättchen aus Bzl./A. (4:1) (die Verb. wurde zur gleichen Zeit u. in analoger Weise von DANN, vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 76. [1943.] 419, synthetisiert). — 2-Chlorthiazol-5-carbonsäureäthylester, aus voriger Verb. durch Diazotierung in H₃PO₄ u. anschließende SANDMEYER-Rk., gelbliches Öl, Kp._{0,01} 70°. — 2-Chlorthiazol-5-carbonsäure (VI), C₄H₂O₂NCIS, F. 165° nach Sublimation im Vakuum (145°, 13 mm). — Die Decarboxylierung von IV führte wider Erwarten nicht zu einer 2-Chlorthiazolmonocarbonensäure. Man erhielt 2-Oxythiazol-4.5-dicarbonensäure (VII), C₅H₃O₅NS, die beim Erhitzen auf höhere Temp. in 2-Oxythiazol-4-carbonsäure (VIII), C₄H₃O₃NS, überging. — VII, durch 5std. Erhitzen von IV mit 20% ig. H₂SO₄, aus Essigsäure Kristalle, F. 234°. — VIII, in analoger Weise aus V, F. 287°, kryst. aus Essigsäure. — 2-Oxythiazol-5-carbonsäure, C₄H₃O₃NS, durch 3std. Erhitzen von VI in 25% ig. HCl im Paraffinbad, aus Essigsäure Kristalle, F. 225°. — Beim Erhitzen von VII auf 230—240° trat CO₂-Abspaltung ein unter Bldg. von VIII. (Helv. chim. Acta 27. 1432—36. 16/10. 1944. Basel, Univ., Anstalt für Anorgan. Chemie.) 237.3135

H. Schenkel, E. Marbet und H. Erlenmeyer, *Zur Kenntnis der 4-Methylthiazol-2-carbonsäure*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. beschreiben eine neue einfachere Darstellungsmeth. der 4-Methylthiazol-2-carbonsäure (I) (vgl. KONDO u. NAGASAWA, C. 1938. II. 859). Die Verb. interessierte im Zusammenhang mit Studien über die Symmetrieverhältnisse der Thiazolstruktur. — 4-Methylthiazol-2-carbonsäureäthylester, durch Kondensation von Monothioacetamid säureäthylester, dargestellt nach den Angaben von WEDDIGE (1874), mit Chloroacetan. Darst. des freien Esters aus dem Hydrochlorid mittels NaHCO₃, Kp.₁₅ 130—132°. Zur Gewinnung der freien Säure I wurde der Ester mit alkoh. KOH verseift, isoliert über das kryst. K-Salz, Reinigung der Säure durch wiederholtes Lösen in Na₂CO₃ u. Fällen mit HCl, F. 95°. Benzylthiuroniumsalz, F. 168,5°, kryst. aus wss. Äthylalkohol. — 4-Methylthiazol-2-carbonsäuremethylester, C₆H₇O₂NS, aus I mittels Diazomethan in Ae., F. 65—66° (unkorr.), Nadeln aus Petroläther. — 4-Methylthiazol-2-carbonsäureamid, C₆H₆ON₂S, aus dem Äthylester, Kristalle aus A., F. 152°. (Helv. chim. Acta 27. 1437—38. 16/10. 1944.) 237.3135

I. I. Lewkojew, N. N. Sweschnikow und Ss. A. Cheifetz, *Untersuchungen auf dem Gebiet der Cyaninfarbstoffe*. II. Mitt. *Über einige isomere Dimethoxythiocarbocyanine*. (Vgl. Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 15. (77.) [1945.] 215.) Die zur Darst. der unten beschriebenen Dimethoxythiocarbocyanine notwendigen entsprechenden Benzthiazole wurden nach der für 4-Methoxy-2-methylbenzthiazol angegebenen Weise dargestellt. Man behandelt Thioacetyl-o-anisidin in 4% ig. NaOH mit einer wss. K₂Fe(CN)₆-Lsg. bei 0—5°, extrahiert am folgenden Tage mit Ae. u. behandelt den Rückstand nach Abdampfen des Ae. mit Pikrinsäure. Pikrat, C₁₅H₁₂O₄N₄S, gelbe Prismen aus A., F. 151,5—152,5°. — Freie Base, C₉H₆ONS, glänzende, farblose Blättchen aus A., fast unlösl. in kaltem W., relativ schwer lösl. in Ae., leicht lösl. in A., bei der Dest. unter 5—6 mm Druck findet teilweise Zers. statt. — Jodmethylat, C₁₀H₁₂ONJS, Nadeln aus Methanol, F. 208—209°. — Jodäthylat, C₁₁H₁₄ONJS, Prismen aus A., F. 185—186° (Zers.). — Jod-n-propylat, C₁₂H₁₆ONJS, Krystalle aus A., F. 186—187° (Zers.). — Äthyl-p-toluolsulfonat, C₁₅H₂₁O₄NS₂, Prismen aus absol. A., F. 186—187°; leicht lösl. in W. und Alkohol. — Zur Darst. der Cyanine wurden die entsprechenden Äthyl-p-toluolsulfonate mit dem Äthylorthoester der entsprechenden Säure (Ameisen-, Essig- oder Propion-) u. etwas Pyridin 30—60 Min. auf 130—135° im Ölbad erhitzt. Die erkaltete M. wurde mit Ae. versetzt, der Nd. in ad. Methanol gelöst u. der Farbstoff durch Versetzen mit dem gleichen Vol. 5% ig. KJ-Lsg. abgeschieden. Reinigen durch Umkrystallisieren aus Methanol oder Alkohol. — 3,3'-Di-äthyl-4,4'-dimethoxythiocarbocyaninjodid, C₂₂H₂₀O₂N₂J₂S₂, blaviolette Nadeln aus Methanol, F. 241° (Zers.). — 3,3'-Diäthyl-9-methyl-4,4'-dimethoxythiocarbocyaninjodid, C₂₄H₂₂O₂N₂J₂S₂, ziegelrote Nadeln aus Methanol, F. 224° (Zers.). — 3,3'-9-Triäthyl-4,4'-dimethoxythiocarbocyaninjodid, C₂₂H₂₀O₂N₂J₂S₂, blaugrüne Blättchen aus Methanol, F. 214° (Zers.). — 3,3'-Dimethyl-9-äthyl-4,4'-dimethoxythiocarbocyaninjodid, C₂₂H₂₀O₂N₂J₂S₂, rotbraune Nadeln aus Methanol, F. 209° (Zers.). — 3,3'-Diäthyl-5,5'-dimethoxythiocarbocyaninjodid, C₂₂H₂₀O₂N₂J₂S₂, dunkelblaue Nadeln aus A., F. 244° (Zers.). — 3,3'-Diäthyl-9-methyl-5,5'-dimethoxythiocarbocyaninjodid, C₂₄H₂₂O₂N₂J₂S₂, dunkelviolette Nadeln aus Methanol, F. 236° (Zers.). — 3,3'-9-Triäthyl-5,5'-dimethoxythiocarbocyaninjodid, C₂₂H₂₀O₂N₂J₂S₂, grüne Prismen aus A., F. 241° (Zers.). — 3,3'-Dimethyl-9-äthyl-5,5'-dimethoxythiocarbocyaninjodid, C₂₂H₂₀O₂N₂J₂S₂, braungrüne Nadeln aus Methanol, F. 227° (Zers.). — 3,3'-Diäthyl-6,6'-dimethoxythiocarbocyaninjodid, C₂₂H₂₀O₂N₂J₂S₂, violette Prismen aus Methanol, F. 270° (Zers.). — 3,3'-Diäthyl-9-methyl-6,6'-dimethoxythiocarbocyaninjodid, C₂₄H₂₂O₂N₂J₂S₂, graubüne Prismen aus Methanol, F. 267° (Zers.). — 3,3'-9-Triäthyl-6,6'-dimethoxythiocarbocyaninjodid, C₂₂H₂₀O₂N₂J₂S₂, dunkelblaue Prismen aus Methanol, F. 242° (Zers.). — 3,3'-Dimethyl-9-äthyl-6,6'-dimethoxythiocarbocyaninjodid, C₂₂H₂₀O₂N₂J₂S₂, braunrote Prismen aus Methanol, F. 255° (Zers.). — 3,3'-Diäthyl-7,7'-dimethoxythiocarbocyaninjodid, C₂₂H₂₀O₂N₂J₂S₂, blaviolette Prismen aus Methanol, F. 269—270° (Zers.). — 3,3'-Di-äthyl-9-methyl-7,7'-dimethoxythiocarbocyaninjodid, C₂₄H₂₂O₂N₂J₂S₂, violettrote Nadeln aus Methanol, F. 282° (Zers.). — 3,3'-9-Triäthyl-7,7'-dimethoxythiocarbocyaninjodid, C₂₂H₂₀O₂N₂J₂S₂, violette, grünschimmernde Nadeln aus Methanol, F. 263° (Zers.). — 3,3'-Dimethyl-9-äthyl-7,7'-dimethoxythiocarbocyaninjodid, C₂₂H₂₀O₂N₂J₂S₂, rote, dünne Nadeln aus Methanol, F. 275° (Zers.). — Bei der Unters. der Absorptionsspektren in 1·10⁻⁴ mol. Legg. in Methanol wurde bei den 5,5'- u. 6,6'-Dimethoxyderiv. ein beträchtlicher, fast gleich großer, bathochromer Effekt beobachtet. Die 4,4'- u. 7,7'-Dimethoxyderiv. zeigten nur eine geringe Verschiebung des Absorptionsmaximums nach dem langwelligeren Teil des Spektr. hin. Aus der großen Ähnlichkeit des opt. Verh. der 5,5'- u. 6,6'-Dimethoxyderiv. einerseits u. der 4,4'- u. 7,7'-Deriv. andererseits werden Schlüsse auf die Struktur der Farbstoffe gezogen. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 16. (78.) 1489—94. 1946. Moskau, Wiss. Kino-Photo-Forschungs-Inst.) 119.3145

I. I. Lewkojew und N. N. Sweschnikow, *Untersuchungen auf dem Gebiet der Cyaninfarbstoffe*. III. Mitt. *Über einige 4,5,4',5'-Bis-(tetramethylen)-thiocarbocyanine*. (II. vgl. vorst. Ref.) Vff. synthetisieren u. untersuchen die opt. u. photograph. Egg. von 2-Methyl-4,5-tetramethylenbenzthiazol (I) u. einiger 4,5,4',5'-Bis-(tetramethylen)-thiocarbocyanine (II). Bestimmungen des Absorptionsmaximums dieser Farbstoffe ergaben, daß beim Übergang der nicht substituierten Kette des 4,5,4',5'-Dibenzthiocarbocyanins in das entsprechende Bis-(tetramethylen)-prod. eine Verschiebung des Absorptionsmaximums von 19—21 m μ im kurzwelligeren Teil des Spektr. erfolgt. Der Eintritt der Tetramethylen-Gruppe in das Mol. des Thiocarbocyanins ruft jedoch einen verhältnismäßig großen bathochro-

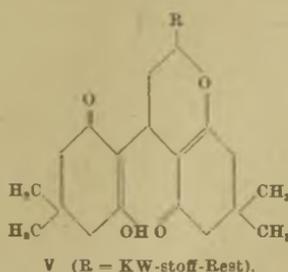
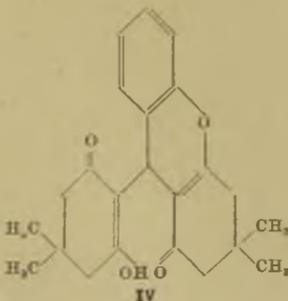
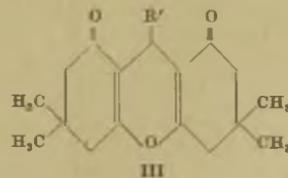
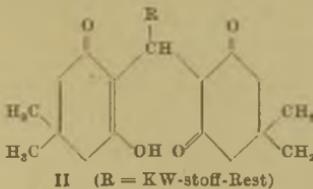


nen bathochromen Effekt beobachtet. Die 4,4'- u. 7,7'-Dimethoxyderiv. zeigten nur eine geringe Verschiebung des Absorptionsmaximums nach dem langwelligeren Teil des Spektr. hin. Aus der großen Ähnlichkeit des opt. Verh. der 5,5'- u. 6,6'-Dimethoxyderiv. einerseits u. der 4,4'- u. 7,7'-Deriv. andererseits werden Schlüsse auf die Struktur der Farbstoffe gezogen. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 16. (78.) 1489—94. 1946. Moskau, Wiss. Kino-Photo-Forschungs-Inst.) 119.3145

men Effekt, bis 17 μ , hervor. Wird in diesen Farbstoffen der H in 9-Stellung durch CH₃ ausgetauscht, ist die Verschiebung des Maximums im kurzwelligen Teil des Spektr. verhältnismäßig groß (20 μ) u. unterscheidet sich nur wenig von Beobachtungen bei 4.5.4'.5'- u. 6.7.8'.7'-Dibenzoderivaten. 4.5.4'.5'-Bis-(tetramethylen)-thiocarbocyanine erwiesen sich als mittlere Sensibilisatoren. Die 9-Äthylderiv. dieser Farbstoffe sind im Gegensatz zu den entsprechenden Dibenzoderiv. wenig geeignet zur Sensibilisation 2. Ordnung.

Versuche (Gemeinsam mit N. Ss. Antonowa und W. W. Durmaschkina): *Thioacetyl-ar-tetrahydro- α -naphthylamin*, C₁₂H₁₅NS, durch 1std. Kochen von Acetyl-ar-tetrahydro- α -naphthylamin in 20 Teilen trockenem Bzl. mit 0,3 Mol. P₂S₅, Ausziehen mit NaOH-Lsg. u. Fälln durch CO₂, Ausbeute 36%, Nadeln aus 50% ig. A., F. 106—107°. — I, C₁₂H₁₃NS, durch Zugabe des vorst. Amins in 40% ig. NaOH-Lsg. zu Blutlaugensalz in W. unter Rühren bei 2—3°, aus A. kryst., Nadeln, F. 67—68°. — 3.3'-Diäthyl-4.5.4'.5'-bis-(tetramethylen)-thiocarbocyaninjodid (II, R = C₂H₅, R₁ = H), C₂₉H₃₃N₂J₂S₂, durch Erhitzen von I u. Toluolsulfonsäureäthylester 10 Stdn. auf 100—170°, des weiteren nach Zugabe von trockenem Pyridin u. Orthoameisensäureäthylester 1 Stde. auf 139—140°, Ausfällung mit Ae. u. Überführung mit einer 10% ig. Lsg. von KJ in das Jodid, aus A. grüne Nadeln, F. 228—229°. — 3.3'-Diäthyl-9-methyl-4.5.4'.5'-bis-(tetramethylen)-thiocarbocyaninjodid (II, R = C₂H₅, R₁ = CH₃), C₃₀H₃₅N₂J₂S₂, wie vorige Verb. unter Verwendung von Orthoessigsäureäthylester, rotviolette Prismen, F. 204—207° (Zers.). — 3.3'.9-Triäthyl-4.5.4'.5'-bis-(tetramethylen)-thiocarbocyaninjodid (II, R u. R₁ = C₂H₅), C₃₁H₃₇N₂J₂S₂, wie vorige Verb. unter Verwendung von Orthopropionsäureäthylester, violette Prismen, F. 197 bis 199°. — 3.3'-Dimethyl-9-äthyl-4.5.4'.5'-bis-(tetramethylen)-thiocarbocyaninjodid (II, R = CH₃, R₁ = C₂H₅), C₂₉H₃₃N₂J₂S₂, aus äquimol. Mengen von I u. p-Toluolsulfonsäuremethyl-ester durch 5 std. Erhitzen auf 130—140°; das in einer Ausbeute von 71% erhaltene Methyl-p-toluolsulfonat von I (F. 202°) wird wie bei den vorigen Verbb. mit Orthopropionsäureäthylester in Pyridin kondensiert u. in das Jodid übergeführt, braunrote Prismen, F. 193—195°. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 16 (78.) 1655—58. 1946. Wiss. Kino-Photo-Forschungsinst.) 146 3142

E. C. Horning und M. G. Horning, *Methonderivate von Aldehyden*. Methon (5.5-Dimethyldihydroresorcin) (I) wird als Reagens für die Identifizierung u. Charakterisierung von Aldehyden benützt. Es wird eine auf aliph. u. arom. Aldehyde anwendbare Meth. zur Herst. ihrer I-Deriv. beschrieben, die im wesentlichen in der Behandlung der Aldehyde mit I in wss.-alkohol. Lsg. in Ggw. eines Tropfens Piperidins als Katalysator (Erhitzen während 5 Min.) besteht. Die krystallinen Deriv. II können leicht u. in guter Ausbeute isoliert werden. α - β -ungesätt. Aldehyde u. arom. o-Oxyaldehyde geben Prodd. von anderer Zus.; dem I-Deriv. von Salicylaldehyd wird die Struktur III eines Octahydroxanthens (R' = o-Oxyphenyl) zugeteilt, obwohl auch die Zus. IV in Erwägung gezogen wurde. Da die Deriv. der α - β -ungesätt. Aldehyde keine für die üblichen Deriv. zutreffende Wasserabspaltungskr. eingehen, wird angenommen, daß sie eine Pyranstruktur V besitzen. — Die n. Deriv. II können mit einer Ausnahme (Formaldehyd) in einfacher Weise unter Wasserabspaltung dadurch cyclisiert werden, daß sie aus mit einigen Tropfen



konz. HCl versetztem wss. A. umkryst. werden. Sie liefern dabei Octahydroxanthene. Das Formaldehydderiv. benötigt energiereiche Reaktionsbedingungen. Auf die Derivv. der α - β -ungesätt. u. der arom. o-Oxyaldehyde ist dieses Cyclisierungsverf. nicht anwendbar. — Die Octahydroxanthene sind farblose, krystallin. Verbb. u. fallen oft in fast quantitativer Ausbeute an (2.2.7.7-Tetramethyl-4.5-diketo-9-alkyl- bzw. -9-aryloctahydroxanthene). — *Formaldehydderiv. II*, F. 191—191,5°. — *Acetaldehydderiv. II*, F. 141 bis 142°; *Deriv. III*, F. 176—177°. — *Glyoxalderiv. II*, F. 228°; *Deriv. III*, F. 170°. — *Glyoxylsäurederiv. II*, F. 239°; *Deriv. III*, F. 245°. — *Acroleinderiv. II*, F. 192° (135°); *Deriv. III*, F. 162—163° (170—188°). — *Propionaldehydderiv. II*, F. 157—158°; *Deriv. III*, F. 141,5 bis 143°. — *Crotonaldehydderiv. II*, F. 193—194°. — *Butyraldehydderiv. II*, F. 134—135°; *Deriv. III*, F. 135—136°. — *Isobutyraldehydderiv. II*, F. 134—135°; *Deriv. III*, F. 154 bis 155,5°. — *Allylacetalddehydderiv. II*, F. 98°. — *n-Valeraldehydderiv. II*, F. 107—109°; *Deriv. III*, F. 112—113°. — *Isovaleraldehydderiv. II*, F. 154—155° (137°); *Deriv. III*, F. 172—173°. — *Hexanalderiv. II*, F. 108,5°. — *Heptanalderiv. II*, F. 101—103°; *Deriv. III*, F. 110,5—112°. — *Octanalderiv. II*, F. 89,8°. — *Nonanalderiv. II*, F. 86,3°. — *Decanalderiv. II*, F. 91,7°. — *Citronellalderiv. II*, F. 77—79° (70—71°); *Deriv. III*, F. 173°. — *Benzaldehydderiv. II*, F. 194—195°; *Deriv. III*, F. 204—205,5°. — *Salicylaldehydderiv. II*, F. 205—206°. — *p-Oxybenzaldehydderiv. II*, F. 188—190° (184°); *Deriv. III*, F. 246° (208 bis 209°). — *2.4-Dioxybenzaldehydderiv. II*, F. 225—226°. — *3.4-Dioxybenzaldehydderiv. II*, F. 145° Zers. — *m-Nitrobenzaldehydderiv. II*, F. 197—198°; *Deriv. III*, F. 171,5—172,5°. — *p-Nitrobenzaldehydderiv. II*, F. 188—190°; *Deriv. III*, F. 222°. — *o-Chlortaldehydderiv. II*, F. 205°; *Deriv. III*, F. 124—126°. — *o-Tolualdehydderiv. II*, F. 166—167°; *Deriv. III*, F. 213,5—215°. — *m-Tolualdehydderiv. II*, F. 171—172,5°; *Deriv. III*, F. 205—207°. — *Phenylacetalddehydderiv. II*, F. 164—165°; *Deriv. III*, F. 125—126°. — *o-Methoxybenzaldehydderiv. II*, F. 187—188°; *Deriv. III*, F. 190—191°. — *Anisaldehydderiv. II*, F. 142—143°; *Deriv. III*, F. 241—243°. — *Piperonalderiv. II*, F. 175,5—177°; *Deriv. III*, F. 218,5—220°. — *2-Oxy-3-methoxybenzaldehydderiv. II*, F. 232—234°. — *Vanillinderiv. II*, F. 195,5—196,5°; *Deriv. III*, F. 226—228°. — *Zimtaldehydderiv. II*, F. 215—217°. — *2.3-Dimethoxybenzaldehydderiv. II*, F. 149—150°; *Deriv. III*, F. 168—169°. — *Veratrumaldehydderiv. II*, F. 173—174°; *Deriv. III*, F. 184—185°. — *p-Dimethylaminobenzenaldehydderiv. II*, F. 194,5 bis 195,5°; *Deriv. III*, F. 220—222°. — *Acetylvanillinderiv. II*, F. 167°; *Deriv. III*, F. 148 bis 149°. — *Cuminalderiv. II*, F. 170—171°; *Deriv. III*, F. 172—173°. (J. org. Chemistry 11. 95—99. Jan. 1946. Ann Arbor, Mich., Univ. of Michigan, Dep. of Chem.) 320.3299

Ming-Chien Chiang und Walter H. Hartung, *Synthese einiger Stilbazolderivate*. Vff. beschreiben u. a. neue Stilbazolderivv., wie am Benzolkern substituierte Oxystilbazole, Dihydrostilbazole, Dihydrooxystilbazole sowie deren quartäre Pyridiniumsalze. Die neuen Verbb., die auf Grund ihrer Konst. bes. wirksame Antiseptica darstellen sollten, entsprechen jedoch nicht den Erwartungen.

Versuche: Darst. der nachst. aufgeführten Stilbazolderivv. durch Kondensation von α - bzw. γ -Picolin mit den entsprechenden Aldehyden bzw. Oxyaldehyden unter Verwendung von HCl, ZnCl₂-HCl oder Acetanhydrid als Kondensationsmittel, wobei mit letzterem bes. gute Ausbeuten erzielt wurden. Reinigung durch Krystallisation aus Äthylalkohol. — Darst. der Dihydroverbb. durch katalyt. Hydrierung in alkoh. Lsg. mit Pd als Katalysator. Krystalle aus A., Bzl. oder Ligroin. — Darst. der quartären Pyridiniumsalze durch Erhitzen der Stilbazole mit den entsprechenden Alkylhalogeniden in Äthylalkohol. Reinigung durch Krystallisation aus A., Bzl. oder A.-Benzol. — α -Stilbazol, F. 91°; Ausbeute 57,5%. — *n-Hexylpyridiniumjodid*, C₁₉H₂₃NJ, F. 140—142°; Ausbeute 41,4%. — γ -Stilbazol, F. 127°; Ausbeute 40—45%. — *Jodäthylat*, C₁₅H₁₅NJ·H₂O, F. 179—180°; Ausbeute 83%. — *o-Oxy- α -stilbazol*, F. 130—132°; Ausbeute 48,2%. — *Jodäthylat*, C₁₅H₁₆ONJ, F. 195—197°; Ausbeute 68,8%. — *p-Oxy- α -stilbazol*, F. 215—217°; Ausbeute 72,2%. — *Jodäthylat*, C₁₆H₁₆ONJ, F. 197—198°; Ausbeute 62,1%. — *o-Oxy- γ -stilbazol*, Kp.₁₉₋₂₀ 140 bis 145°. — γ -Dihydrostilbazol, Kp.₂₃ 166—167°; Ausbeute 94,4%. — γ -Dihydrostilbazol, F. 71°; Ausbeute 93,9%. — *Jodäthylat*, C₁₅H₁₃NJ·2 H₂O, F. 83—85°; Ausbeute 66%. — *o-Oxy- α -dihydrostilbazol*, F. 92—93°; Ausbeute 80%. — *p-Oxy- α -dihydrostilbazol*, F. 152 bis 153°; Ausbeute 93,5%. — *Jodäthylat*, C₁₅H₁₃ONJ, F. 217—219°; Ausbeute 66,4%. (J. org. Chemistry 10. 21—25. Jan. 1945. Univ. of Maryland, School of Pharmacy, Res. Lab.) 237.3326

Ming-Chien Chiang und Walter H. Hartung, *Synthese von Dialkylaminoalkylestern der Pyridin-carbonsäuren*. Vff. synthetisierten die Diäthylaminoäthylester der drei isomeren Pyridinmonocarbonsäuren sowie den Dibutylaminoäthylester der Nicotinsäure (IV). Von den dargestellten Verbb. zeigte lediglich der Diäthylaminoäthylnicotinsäureester (I) schwach lokalanästhetisierende Wirkung.

Versuche: Picolinsäure bzw. Nicotinsäure, durch Oxydation von α - bzw. β -Picolin. Isonicotinsäure, durch Oxydation von γ -Stilbazol, F. 312° (unkorr.). — Darst. der ent-

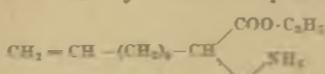
sprechenden Säurechloride mittels SOCl_2 . — I: 1. Aus der freien Säure (20 g) u. *Diäthylaminoäthylalkohol* (II) in Toluol in Ggw. von H_2SO_4 ; Ausbeute 5,2 g. 2. Aus Nicotinsäureäthylester (III) u. II in Ggw. von H_2SO_4 ; Ausbeute 38%. 3. Aus dem Säurechlorid u. Na-Diäthylaminoäthylat in Bzl.; Ausbeute 38,3%. 4. Aus dem Säurechlorid u. II in Bzl.; Ausbeute 65%, Kp. 138—142°; *Hydrochlorid*, F. 127—128°. — IV, $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2$, aus III u. Dibutylaminoäthylalkohol in Ggw. von H_2SO_4 ; Ausbeute 48,4%, Kp. 10—12 187—190°. *Hydrochlorid*, Öl, das nur teilweise kristallisiert. — *Diäthylaminoäthylpicolinsäureester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$, aus dem Säurechlorid u. II in Bzl., Kp. 7—8 147—150°; Ausbeute 44,5% HCl-Salz, syrups. — *Diäthylaminoäthylisonicotinsäureesterhydrochlorid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$, aus dem Säurechlorid u. II, F. 115—118°, Kristalle aus Aceton; Ausbeute 42%. (J. org. Chemistry 10, 26—28. Jan. 1945. Univ. of Maryland, School of Pharmacy.) 237.3345

Frederick Brody und Marston Taylor Bogert, *Die Synthese eines Pyridinanalogen der Hydnocarpussäure und eines niedrigeren Homologen*. Die Vff. unterwerfen die Hydnocarpussäure, eine der wenigen gegen Lepra wirksamen Substanzen, durch Austausch des Cyclopentenrings gegen einen Pyridinrest einer Abwandlung. Als Ausgangsmaterial dient α -Picolin, das sich nach TSCHITSCHIBABIN mit handelsüblichem NaNH_2 in die Na-Verb. überführen u. im gleichen Reaktionsgang mit Undecenylchlorid zum 12-[α -Pyridyl]-dodecan-1 (I) kondensieren läßt. Oxydation dieser Verb. mit KMnO_4 in Aceton liefert die gesuchte 11-[α -Pyridyl]-undecylsäure (III). Bemerkenswert ist die Bldg. von 12-[α -Pyridyl]-dodecan-2 (II) bei der Rk. nach TSCHITSCHIBABIN, wenn frischbereitetes Na-Amid bei 100° u. ohne Lösungsm. zur Anwendung kommt.

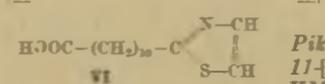
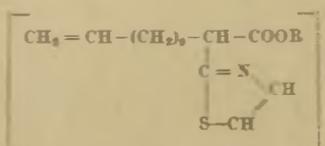
Versuche (Alle FF. korr.): *Undecenylalkohol (1-Hendecen-11-ol)*, aus dem Carbon säureäthylester nach BOUVEAULT u. BLANC in Butanol, Kp. 14 131—132°; $n_D^{25} = 1,4481$. — *Undecenylchlorid*, aus dem Alkohol mit SOCl_2 unter Zusatz einiger Tropfen Pyridin, zuletzt bei 130—140°, Kp. 12 113—115°, $n_D^{25} = 1,4487$. — 12-[α -Pyridyl]-dodecan-1 (I), $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{N}$, aus dem Gemisch des Chlorids u. α -Picolin mit Na-Amid guter Qualität bei 100°, Ausbeute 53%, Kp. 4 158—159°, $n_D^{25} = 1,4926$; gleiches Reaktionsprod. mit frisch-bereitetem NaNH_2 [aus Na + fl. NH_3 mit einem Kryställchen $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$] u. Bzl. am Rückfluß, Ausbeute 73%; *Pikrat*, $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_7\text{N}_4$, aus A. gelbe Nadeln, F. 46—46,5°. — 12-[α -Pyridyl]-dodecan-2 (II), $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{N}$, Ausbeute 67%, Kp. 4 152—153°, $n_D^{25} = 1,4907$; *Pikrat*, $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_7\text{N}_4$, aus A. gelbe Nadeln, F. 64,5—65,5°. — 12-[α -Pyridyl]-dodecan, $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{N}$, aus I oder II in A. bei n. Druck u. Temp. mit Pd + H_2 , Fl., $n_D^{25} = 1,4789$; *Pikrat*, $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_7\text{N}_4$, aus A. Platten u. Nadeln, F. 64—65°. — 12-[α -Pyridyl]-dodecan-1,2-diol, $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{N}$, aus I mit Ag-Benzozat u. Jod in Bzl. u. Verseifung mit alkoh. KOH, aus Ligroin. Nadeln, F. 71,5—72°. — 12-[α -Pyridyl]-dodecan-2,3-diol, aus II, aus Bzl. oder Essigester Nadeln, F. 87—87,5°. — 11-[α -Pyridyl]-undecylsäure (III), $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$, aus I mit KMnO_4 in trockenem Aceton, aus Ligroin Platten, F. 68,5—69,5°; *Pikrat*, $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_9\text{N}_4$, aus Essigester gelbe Prismen, F. 79—79,5°. — *Pikrat des Äthylesters*, $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_9\text{N}_4$, aus alkoh. Lsg., gelbe Nadeln, F. 69—70°. Vorläufige biol. Prüfung von III in bicarbonatalkal. Lösung. Tox. Dosis für Mäuse 0,8 g/kg. Bei subcutaner Verabreichung starke örtliche Reizung. Beträchtliche narkot. Wirkung. — 11-[α -Pyridyl]-undecylsäureamid, $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{ON}_2$, aus Essigester Nadeln, F. 96,5—97,5°; *Pikrat*, $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{O}_8\text{N}_5$, aus A. gelbe Nadeln, F. 112,5 bis 113°. — 10-[α -Pyridyl]-decylsäure (IV), $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$, bei der Oxydation von II mit KMnO_4 in Aceton, aus Essigester + PAe. Nadeln, F. 55,5—56,5°; *Pikrat*, $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_9\text{N}_4$, aus A. gelbe Nadeln, F. 82,5—83°. — 10-[α -Pyridyl]-decanoylchloridhydrochlorid, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2)_9\text{-COCl}\cdot\text{HCl}$, aus IV mit SOCl_2 . — 9-[α -Pyridyl]-nonyl-diazomethylketon, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2)_9\text{-CO-CHN}_2$, durch Umsetzung der vorst. Verb. mit äther. Diazomethan bei —20°, gelbes viscoses Öl, gibt mit ammoniakal. Ag-Lsg. in Dioxan 11-[α -Pyridyl]-undecylsäureamid, F. 95—96°; *Pikrat*, F. 110—111°. — 11-[α -Piperidyl]-undecylsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{N}$, durch Hydrierung von III mit RANEX-Ni in Cyclohexan bei 180° u. 120 atü, aus verd. A. Nadeln, F. 158,5—160°; *Pikrat*, $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_9\text{N}_4$, aus Essigester gelbe Prismen, F. 92,5 bis 93,5°. (J. Amer. chem. Soc. 65, 1075—80. Juni 1943. New York, N. Y., Columbia Univ., Chem. Labor.) 255.3349

Frederick Brody und Marston Taylor Bogert, *Untersuchungen an Thiazolen*. XXVII. Mitt. *Ein Thiazolanaloges der Hydnocarpussäure*. (Vgl. vorst. Ref.; vgl. auch FOX, C. 1942. II. 524.) Der Ersatz des Cyclopentenrings der Hydnocarpussäure durch einen Thiazolrest verdient wegen der großen bakteriostat. Wirksamkeit der Thiazolverb. (Sulfathiazol) besonderes Interesse. Die Synth. der gesuchten 11-[2-Thiazolyl]-undecylsäure (VI) wurde vergeblich durch Einführung der aliph. Kette in 2- u. 2,4-Dimethylthiazol nach TSCHITSCHIBABIN u. mit anderen Methoden versucht. Vollen Erfolg brachte der synthet. Aufbau des Thiazolrings am Ende der aliph. Kette. Ausgangsmaterial ist Undecenyljodid, an welches mit Hilfe von Cyanessigester die Nitrilgruppe angefügt wird. Diese vermag mit H_2S u. Chloracetaldehyd entsprechend dem angegebenen Schema den Thiazol-

ring (IV) zu bilden. Die Abspaltung der aus dem Cyanessigeste r stammenden überzähligen Carboxylgruppe erfolgt gleichzeitig mit dem Ringschluss. Ihren Abschluß findet die Synth. mit der oxydativen Aufspaltung der endständigen Doppelbindung unter Bldg. von VI.



III



F. 40—41,5°; Pikrat, $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$, gelbe Nadeln aus Essigester, F. 100—106° (Zers.). — 1-[4-Methyl-2-thiazolyl]-octen-1, beim Erhitzen von 2,4-Dimethylthiazol mit n-Heptyl-aldehyd u. Acetanhydrid auf 240—265° im Bombenrohr (30 Stdn.), Kp_2 180—200°; Pikrat, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$, aus A. gelbe Nadeln, F. 73°. (J. Amer. chem. Soc. 65. 1080—82. Juni 1943. New York, N. Y., Columbia Univ.) 255.3349

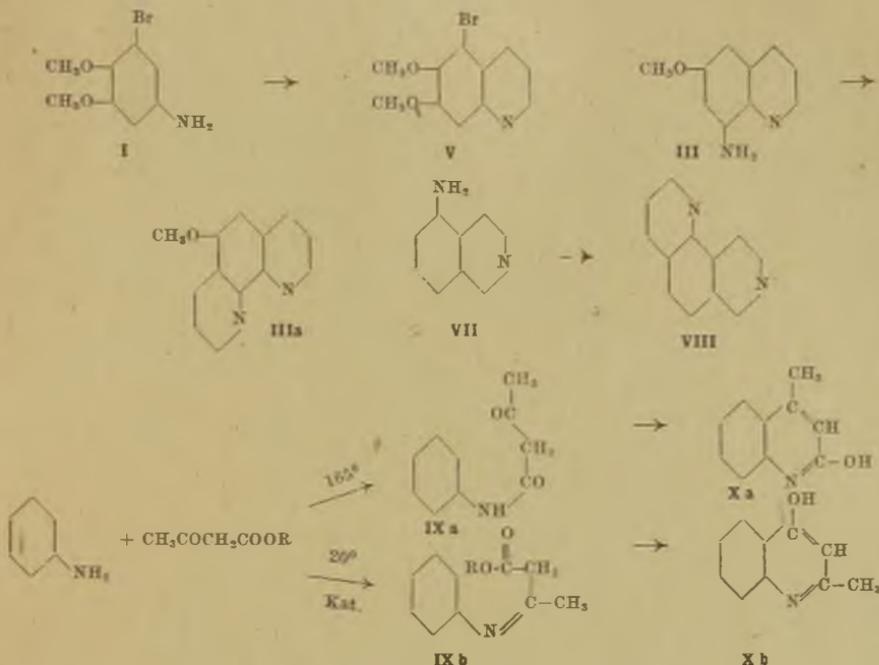
Frank C. Whitmore, Harry S. Mosher, David P. Spalding, Robert B. Taylor, George W. Moersch und William H. Yanko, *Die Addition sekundärer Amine an Dibrompropanol*. Bei der Rk. von Piperidin (I) mit 2,3-Dibrompropanol entsteht nicht nur, wie früher (J. Amer. chem. Soc. 67. [1945]. 664) beschrieben, 2,3-Dipiperidinopropanol (II), sondern auch, vielleicht unter intermediärer Bldg. des Äthylenderiv., das symm. Deriv. 1,3-Dipiperidinoisopropylalkohol (III).

Versuche. III-Pikrat, aus Vorläufen des Reaktionsprod. von I u. 2,3-Dibrompropanol mit Pikrinsäure, Krystalle, F. 190—191°; Misch.-F. mit dem Pikrat des Reaktionsprod. von I mit Epichlorhydrin gab keine Depression. II-Pikrat, aus den höheren Fraktionen wie oben, Krystalle, F. 174—175°; gibt mit dem zum Vgl. dargestellten Pikrat der nach BOUVEAULT-BLANC aus 2,3-Dipiperidinopropionsäureäthylester gewonnenen Verb. keine F.-Depression. (J. Amer. chem. Soc. 68. 531—32. März 1946. Pennsylvania State Coll., Dep. of Chem.) 278.3360

H. Schenkel-Rudin und M. Schenkel-Rudin, *Zur Bildung schwerlöslicher Metallsalze bei Oxyverbindungen von Stickstoffheterocyclen, Nachtrag*. (Vgl. Helv. chim. Acta 27. [1944.] 1456.) Beschreibung von Darst. u. Eig. des 5-Amino- u. 5-Brom-4-azaphenanthrens. — 5-Amino-4-azaphenanthren, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_2$, aus 4-Azaphenanthrensulfonsäure-(5) durch Erhitzen mit konz. NH_3 im Autoklav auf 300° neben der 5-Oxyverb., von der das Aminoazaphenanthren über das aus verd. A. in Nadeln vom F. 110° kristallisierende Acetylderiv. getrennt werden konnte. Die Verseifung des letzteren mit wss. HCl ergab das Hydrochlorid der Aminoverb., aus dem diese in üblicher Weise in Freiheit gesetzt wurde, gelbgrüne Blättchen vom F. 93°. — 5-Brom-4-azaphenanthren, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{NBr}$, aus dem Amin über die Diazoniumverb., aus A. rhomboedr. Blättchen, F. 99°. (Helv. chim. Acta 28. 1522. 1/12. 1945. Basel, Univ.) 180.3430

Fernanda Misani und Marston Taylor Bogert, *Die Suche nach besseren Heilmitteln gegen Tropenkrankheiten. II. Mitt. Synthetische Untersuchungen in der Chinolin- und Phenanthrolinreihe. SKRAUP- und Conrad-Limpach-Knorr-Reaktionen*. (I. vgl. J. org. Chemistry 8. [1943.] 331.) Verschied. Chinolin-, Isochinolin- u. Phenanthrolinderivv. haben pharmakol. Wirkungen. Zur Darst. schon bekannter u. neuer Verb. werden die klass. Methoden nach SKRAUP u. CONRAD-LIMPACH-KNORR auf leicht zugängliche Ausgangsprod. angewandt. Die Vers., aus Guajacol durch Nitrierung u. Bromierung geeignete Ausgangsstoffe zu gewinnen, werden aufgegeben, weil in beiden Fällen schwer trennbare Isomerenmischungen auftreten. Aus Vanillin wurde auf verschied. Wegen 5-Bromveratratsäure hergestellt, deren Amid durch HOFMANNschen Abbau in 4-Amino-5-bromveratrol (I) übergeführt wurde. Bei der SKRAUPschen Rk. entsteht von den beiden möglichen Isomeren nur 5-Brom-6,7-dimethoxychinolin (V). Aus 2-Nitro-p-anisidin erhält man 6-Methoxy-8-nitrochinolin u. daraus durch Red. 6-Methoxy-8-aminochinolin (III), das nicht mehr weiter zu 5-Methoxy-1,10-phenanthrolin (IIIa) umgesetzt werden konnte. Aus 5-Aminoisochinolin (VII) konnte 1,8-Phenanthrolin (VIII) gewonnen werden. Die Kondensation aromat. Amine

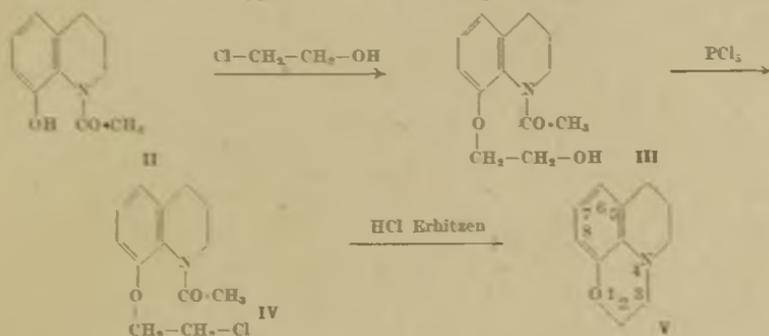
mit Acetessigester (CONRAD-LIMPACH-KNORR-Rk.) kann zu zwei verschied. Prodd. führen: Bei 165° (Meth. A) bildet sich zunächst ein *Acetoacetanilid* (IXa), bei Raumtemp. mit einem Katalysator (Meth. B) ein β -substituierter *Crotonensäureester* (IXb). Beide geben beim Ringschluß isomere Heterocyclen (Xa bzw. Xb). Für beide Reaktionsweisen werden verschied. Beispiele, die zu *Chinolin*- u. *Phenanthrolin* derivv. führen, durchgeführt.



Versuche (Alle FF. korr., Ausbeuten in Klammern): *Guajacolacetat*, aus Guajacol in 10% ig. NaOH u. Essigsäureanhydrid, Fl., Kp.₁₄ 126,5°; fast 100%. — *5-Nitroguajacolacetat*, aus vorst. mit rauchender HNO₃ in Eisessig, 20°, feine Nadeln aus A.-W., F. 101°. — *5-Nitroguajacol*, aus vorst. mit kalter H₂SO₄, blaßgelbe Nadeln aus A., F. 104° (95 bis 98%). Gibt bei der Bromierung Gemische von 4- u. 6-Brom-5-nitroguajacol. — *Acetylvanillinsäure*, aus Acetylvanillin mit KMnO₄ in Aceton-W. bei 70–80°, Nadeln aus A., F. 141–142° (80–85%). — *Vanillinsäure*, aus vorst. mit 10% ig. NaOH, 1 Stde. kochen, glänzende Nadeln aus A.-W., F. 208–210° (98%). — *5-Bromvanillinsäure*, aus vorst. mit Brom in Eisessig-Natriumacetat, Nadeln aus A.-W., F. 230–232° (80%). — *5-Bromveratrumssäure*, aus vorst. mit Dimethylsulfat u. anschließender Verseifung mit NaOH-Lsg., Nadeln aus A., F. 189–190° (90%). — *5-Bromveratrumssäurechlorid*, aus vorst. durch Erhitzen mit Thionylchlorid. — *5-Bromveratrumssäureäthylester*, C₁₁H₁₃O₄Br, aus vorst. mit A., Nadeln aus A., F. 50–51°. — *5-Bromveratrumssäureamid*, C₉H₁₀O₃NBr, aus vorst. u. NH₃-Lsg., aus A. weiße Platten, F. 156–156,5°, aus Bzl. gelbe Platten, F. 157 bis 157,5° (80%). — *4-Amino-6-bromveratrol* (I), C₈H₁₀O₂NBr, aus vorst. mit KOBr-Lsg., 5 Min. 20°, aus Methanol-W. Platten, F. 98–99°, aus PAe. gelbliche Nadeln, F. 96–97,5° (30–32%). — *5-Bromvanillin*, aus Vanillin mit Brom, F. 162–164° (fast 100%). — *5-Bromveratrumaldehyd*, aus vorst. mit Dimethylsulfat in alkoh. KOH, verfilzte Nadeln aus Leichtbz., F. 64–66° (bis 50%). — *5-Bromvanillinacetat*, aus vorst. — *5-Bromacetylvanillinsäure*, aus vorst. mit KMnO₄ in schlechter Ausbeute, neben *5-Bromvanillinsäure*. — *5-Bromvanillinoxim*, Nadeln aus verd. A., F. 179°. — *5-Bromvanillonitril*, aus vorst. mit Acetanhydrid u. anschließender Verseifung, aus A. Nadeln, F. 144°, wird beim Kochen mit 20% ig. NaOH-Lsg. zu *5-Bromvanillinsäure* verseift. — SKRAUPsche Rkk.: *6-Methoxy-8-nitrochinolin*, aus *2-Nitro-p-anisidin* (II) nach STRUKOW (Промышленность Органической Жимии [Org. Chem. Ind. USSR] 4. [1937.] 523) mit der doppelten Menge H₂SO₄, blaßgelbe Krystalle, F. 162 bis 164°. — *6-Methoxy-8-aminochinolin* (III), aus vorst. durch Red. mit SnCl₂-HCl, Eisen-HCl oder FeSO₄-NH₃, Kp.₆ 165°, F. 50° (60%). — *III-Pikrat*, C₁₆H₁₃O₈N₅, gelbe Nadeln aus A., F. 205–207°. — *III-Chlorhydrat*, C₁₀H₁₁ON₂Cl, gelbe hexagonale Platten aus A., F. 228–230°. — *6-Methoxy-*

8-acetaminochinolin (IV), aus III durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, Nadeln aus verd. A., F. 126—127°. — 5-Chlor-6-methoxy-8-sulfanilamidochinolin, C₁₆H₁₄O₃N₃ClS, aus 5-Chlor-6-methoxy-8-aminochinolin (erhalten aus III nach ROBINSON u. TOMLINSON, J. chem. Soc. [London] 1934. 1524) u. Acetylsulfanilylchlorid durch 2std. Kochen in Pyridin, Eingießen in W. u. Hydrolyse des rohen Acetylderiv. (F. 252—257° Zers.) mit 12%ig. HCl, 30 Min., 100°, nach Ausfällen mit NH₄OH-Lsg. u. Krystallisation aus Aceton Prismen, F. 272—274° (Zers.) (90%). — 5-Brom-6,7-di-methoxychinolin (V), aus I durch Erhitzen mit Glycerin, Arsensäure u. Schwefelsäure 1 Stde., 120°, dann 4 Stdn. 140—150°, Öl; daneben manchmal 5-Brom-6 oder 7-oxy-7 oder 6-methoxychinolin, C₁₀H₉O₂NBr, schwach gelbbraune Platten aus A., F. 203—204°; gibt mit Dimethylsulfat in alk. Lsg. V. — V-Pikrat, C₁₇H₁₃O₉N₃Br, aus vorst., gelbe Nadeln aus A., F. 215—216,5°. — 6,7-Dimethoxychinolin (VI), aus V mit Pd/H₂ in A. in Ggw. von wenig KOH. Pikrat, F. 257°. — Verss. zur Darst. von 5,6-Dimethoxy-1,10-phenanthrolin aus 4,5-Diaminoveratrol durch doppelte SKRAUPSche Synth. waren erfolglos, ebenso Verss. mit III zur Darst. von 5-Methoxy-1,10-phenanthrolin. — 5-Nitroisochinolin, aus frisch dest. Isochinolin nach LEFEVRE u. LEFEVRE (J. chem. Soc. [London] 1935. 1470), lange, blaßgelbe Nadeln aus Bzl. oder wss. A., F. 109—110° (100%). — 5-Aminoisochinolin (VII), aus vorst. mit RANEY-Ni/H₂ in A. oder Pd/H₂ in Eisessig, blaßgelbe, glänzende Krystalle aus Chlf.-PAe., F. 127—129° (85%); mit RANEY-Ni/H₂ entstand einmal eine Substanz vom F. 154°, wahrscheinlich ident. mit der Substanz vom F. 152—155° von FORTNER (Mh. Chem. 14. [1893.] 159). — 1,8-Phenanthrolin (VIII), C₁₂H₈N₂, aus vorst. mit Glycerin, Arsensäure u. Schwefelsäure, 5 Stdn., 150°, nach Sublimieren bei 115 bis 130°/1—3 mm Nadeln aus Chlf.-PAe., F. 111—111,5°. Pikrat, C₁₈H₁₁O₇N₅, gelbe Nadeln, F. 242° (Zers.). — CONRAD-LIMPACH-KNORR-Rkk.: Allg. Darstellungsvorschrift: A) für Acetoacetanilide: Amin langsam in auf 160° erhitzten Acetessigester eintropfen, nach ½ Stde. abkühlen u. Krystalle abtrennen; B) für β-substituierte Crotonsäureester: Amin u. Acetessigester mit etwas Jod oder HCl in der Kälte stehen lassen, bis Rk. beendet. II gibt nach A) wenig Substanz, aus A. gelbe Kuben, F. 181—182°, die sich nicht cyclisieren läßt. — o-Aminoacetanilid, aus o-Nitroacetanilid mit Pd/H₂ in A., hexagonale Platten aus A., F. 132° (80—85%). — β-(2-Acetaminoanilino)-crotonsäureäthylester, C₁₄H₁₈O₃N₂, aus vorst. mit Acetessigester nach B), Nadeln aus PAe., F. 94—95° (fast 100%). — 4-Oxy-8-acetylaminochinaldin, C₁₂H₁₂O₂N₂, aus vorst. durch Eintropfen in Mineralöl bei 205° u. Erhitzen auf 260° in 3—4 Min., Nadeln aus A., F. 274—276°. — 4-Oxy-8-aminochinaldin, C₁₀H₁₀ON₂, aus vorst. mit konz. HCl, 5 Min., 100°, Nadeln aus A., F. 264—265°. — 4-Acetoacetamino-6-bromveratrol, aus I nach A), dickes Öl (fast 100%). — 2-Oxy-5-brom-6,7-dimethoxyalepidin, C₁₂H₁₂O₃NBr, aus vorst. mit konz. H₂SO₄, 2 Min. 60°, lange Nadeln aus Chlf.-A., F. 274—276° (60%). — 2-Chlor-5-brom-6,7-dimethoxyalepidin, C₁₂H₁₁O₂NClBr, aus vorst. mit POCl₃, 15 Min., 110°; 30 Min., 140°, Nadeln aus A., F. 147—147,5° (70%). — 6,7-Dimethoxyalepidin, aus vorst. mit Pd/H₂, nach Reinigung über das Pikrat, F. 110—112°. Pikrat, C₁₈H₁₆O₉N₄, aus vorst., aus Ä. gelbe, nadelartige Prismen, F. 247° (Zers.). — 4-Acetoacetamino-5-nitroveratrol, C₁₂H₉O₆N₂, aus 4-Amino-5-nitroveratrol nach A), gelbe Nadeln aus Aceton, F. 150—151° (85%); konnte auf keine Art cyclisiert werden. — 8-Nitrochinolin, aus o-Nitranilin nach SMITH u. GETZ (Chem. Reviews 16. [1935.] 114), lange Nadeln aus verd. A., F. 89—90° (80%). — 8-Amino-ochinolin, aus vorst. mit Pd/H₂ in Eisessig, Kp.₅ 123°, F. 70°. — 8-Acetoacetaminochinolin, aus vorst. nach A); konnte nicht cyclisiert werden. — 6-Methoxy-8-acetoacetaminochinolin, C₁₄H₁₄O₃N₂, aus III nach A), Nadeln aus A., F. 121—121,5° (70%); konnte nicht cyclisiert werden. — β-(6-Methoxy-8-aminochinoly)-crotonsäureäthylester, aus III nach B), dickes Öl; Chlorhydrat, Krystalle aus A., F. 210—212° (Zers.). — 2-Methyl-4-oxy-5-methoxy-1,10-phenanthrolin, C₁₄H₁₂O₂N₂, aus vorst. durch Eintropfen in Mineralöl bei 205° u. Erhitzen auf 260—270°, 2—3 Min., Nadeln aus Aceton-A., F. 234—235° (20%, bei Verwendung von sd. Diphenyl statt Mineralöl 30%). — 2-Methyl-4-chlor-5-methoxy-1,10-phenanthrolin, C₁₄H₁₁ON₂Cl, aus vorst. mit POCl₃-PCL₅ 5:2, 1 Stde. 130—140°, Nadeln aus Chlf.-PAe., F. 175—177° (85%); Nitrierungsverss. waren erfolglos. — 2-Methyl-4-oxy-5-methoxy-6-(?)-nitro-1,10-phenanthrolin, C₁₄H₁₁O₃N₃, aus vorst. mit HNO₃-H₂SO₄ bei -20°, gelbe Nadeln aus A., F. 290°, Zers. ab 270°. — 5-Nitro-6-methoxy-8-acetaminochinolin, C₁₂H₁₁O₄N₃, aus IV mit HNO₃-H₂SO₄ bei 10—20°, gelbe Nadeln aus A., F. 196—198° (fast 100%). — β-(5-Aminoisochinoly)-crotonsäureäthylester, aus VII nach B), dickes Öl (60%). — 2-Methyl-4-oxy-1,8-phenanthrolin, C₁₃H₁₀ON₂, aus vorst. durch Erhitzen in Diphenyläther, 250°, Nadeln, F. 351—353° Zers. (60%). — 2-Methyl-4-chlor-1,8-phenanthrolin, C₁₃H₉N₂Cl, aus vorst. mit POCl₃-PCL₅, 5 Stdn. kochen, glänzende Nadeln aus Chlf., F. 191—191,5° (75%). — 2-Methyl-1,8-phenanthrolin, C₁₃H₁₀N₂, aus vorst. mit Pd/H₂ in alkoh. KOH, nach Sublimieren Nadeln aus Chlf.-PAe., F. 97—99° (J. org. Chemistry 10. 347—63. Juli 1945. New York, N. Y.)

Hans Isler, *Über triacyclische 1,4-Oxazin-Derivate*. Durch Angliederung eines heterocycl. Ringes an das als Stammkörper synthet. Antipyretica bekannte 8-Oxy-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (I) soll eine neue Reihe von Verbb. erschlossen werden. Die Ähnlichkeit der Struktur dieser Körper mit der Morphinformel nach GULLAND u. ROBINSON läßt zusätzliche analget. Wrkg. erhoffen. Diese Arbeit widmet sich der Darst. von 2,3-Dihydro-4,5-propylenbenzo-1,4-oxazin (4,5-Propylenphenmorpholin, 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin-[1]-äthylenäther-[8]) (V). Die am N-Atom ansetzende Eingliederung der Äthylenbrücke in I mit Äthylenbromid oder Äthylenchlorhydrin stieß beim Ringschluß auf Schwierigkeiten. Dagegen ließ sich vom 1-Acetyl-8-oxy-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (II) aus auf dem im Schema angegebenen Weg die gewünschte Verb. erhalten. Sie fällt in Form eines farblosen, am Licht sich rötlich verfärbenden Öles an, dessen Hydrochlorid in W. unter teilweiser Abscheidung der freien Base hydrolysiert. Das bei der Hydrierung von V mit Pt in Eisessig erhaltene 2,3-Dihydro-4,5-propylenhexahydrobenzo-1,4-oxazin (VI) hat dagegen stark bas. Charakter u. bildet ein neutral reagierendes, in W. leicht lösl. Hydrochlorid u. ein quaternäres Jodid. Das Hydrochlorid zeigte im Tiervers. am Meerschweinchen u. Kaninchen wohl antipyret., aber keine analget. Wirkung.



Versuche: 1-[β -Oxäthyl]-8-oxy-1,2,3,4-tetrahydrochinolin, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, aus I mit Äthylenchlorhydrin in Bzl. im Bombenrohr bei 145–150°, Reinigung über das Na-Salz, Krystalle aus Bzn., der Ringschluß ist weder direkt, noch über das 1-[β -Chloräthyl]-8-oxy-1,2,3,4-tetrahydrochinolin zu erzwingen. — 8-[β -Oxäthoxy]-1,2,3,4-tetrahydrochinolin, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$, aus I mit Äthylenchlorhydrin u. K_2CO_3 in Aceton, Krystalle aus Bzl. oder W., F. 96–97°; Benzoylverb., F. 120–121°. — 1-Acetyl-8-[β -oxäthoxy]-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (III), $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$, aus II (Kp._{0,1} 145–146°; F. 73–74°) mit Äthylenchlorhydrin u. Na-Alkoholat im Bombenrohr bei 145–150°; Kp._{0,06} 165–166°, aus Ae. Krystalle, F. 77–78°; beim Erhitzen mit 15%ig. HCl Abspaltung der Acetylgruppe. — 1-Acetyl-8-[β -chloräthoxy]-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (IV), $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NCl}$, aus III mit PCl_5 in Chlf., Kp._{0,2} 150–165°, Krystalle aus Ae. + PAe., F. 95–96°; beim Erhitzen mit 80%ig. H_3PO_4 Abspaltung von Essigsäure. — 8-[β -Chloräthoxy]-1,2,3,4-tetrahydrochinolin, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{ONCl}$, aus der vorst. Verb. durch Verseifung mit 15%ig. HCl, Krystalle aus A., F. 50–51°; Hydrochlorid, aus absol. A. + Ae. Krystalle, F. 169–170°. — 2,3-Dihydro-4,5-propylenbenzo-1,4-oxazin (V), $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}$, aus der eben erwähnten Base beim Erhitzen unter CO_2 ziemlich dünnfl. Öl, Kp.₆ 133–134°; Kp._{0,6} 86,2–86,5°; Hydrochlorid, aus A. Krystalle, F. 171–172°, kirschrote Färbung mit Fe(III)-Salzen. — 2,3-Dihydro-4,5-propylenhexahydrobenzo-1,4-oxazin (VI), $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ON}$, durch Hydrierung von V an PtO₂ in Eisessig bei 65–70° u. 0,3 atü, Kp.₁₂ 122–123°; Hydrochlorid, Krystalle aus Butanol-Ae., F. 229–230°; quaternäres Äthyljodid, $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{ONJ}$, aus VI mit Äthyljodid auf dem Wasserbad, Krystalle aus A. + Essigester, am Licht sich bräunendes Krystallpulver, F. 216–217° (Zers.). (Helv. chim. Acta 27. 1756–62. 1944. Basel, CIBA, Pharm. Abt.) 255.3615

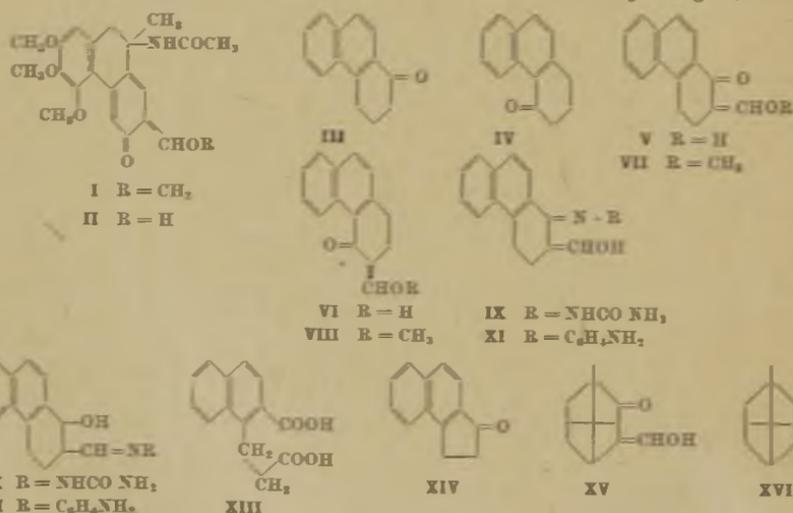
M. L. Wolfrom und F. A. H. Rice, *Die Uronsäure-Komponente von Heparin*. Bisher konnten als Hydrolyseprodd. von Heparin (I) nur Schwefelsäure u. d-Glucosamin isoliert werden. Durch oxydierende Hydrolyse des sauren Bariumsalzes von I gelang es, d-Zuckersäure (II) (als Kaliumsalz) u. d-Glucosaminsäure (III) zu fassen. Damit ist die Anwesenheit von d-Glucuronsäure in I bewiesen. Wiederholung der Hydrolyse ohne oxydierenden Zusatz lieferte kein II.

Versuche. Saures K-Salz der Zuckersäure, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{K}$, durch Hydrolyse des sauren K-Salzes von I mit Schwefelsäure u. Brom bei +3°, Krystalle aus W. + Eisessig (1:1), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +10^\circ$ ($c = 2,5$, als Dikaliumsalz); daneben d-Glucosaminsäure, III, Kry-

stalle aus A. + Ae., F. 250—260° (Zers.), $[\alpha]_D^{21} = -19 \pm 2^\circ$ ($c = 1,0, 2,5\%$ HCl). Mit Cupricarbonat gibt III ein kryst. Kupfersalz (J. Amer. chem. Soc. 68. 532. März 1946. Columbus, Ohio, Ohio State Univ., Chem. Labor.) 278.970

A. M. Gachokidse, *Untersuchung des Glucosids aus Gleditschia triacanthos*. Aus trockenen Schoten von *Gleditschia triacanthos* wurde durch Extrahieren mit A. ein Glucosid (I), C₂₂H₂₁O₁₁ + 2H₂O, das auf Grund weiterer Unterss. als *l-Epicatechin-3-glucosid* angesehen wird, erhalten. Es schmilzt bei 259° u. gibt beim Erhitzen mit frisch dest. Acetanhydrid u. Na-Acetat im Wasserbad ein *Acetylderiv.*, C₂₇H₂₆O₁₀, Krystalle aus A., F. 216°. Beim Behandeln von I mit Dimethylsulfat in schwach alkal. Lsg. bei 60—100° entsteht das *Methylderiv.* (II), C₂₃H₂₀O₁₁, Krystalle aus Methanol, F. 192—193°; $[\alpha]_D^{20} = 42,7^\circ$ (in Methanol). Hydrolyse von I mit 2% ig. H₂SO₄ in der Siedehitze gibt *l-Epicatechin*, C₁₅H₁₄O₆, F. 235—237°; $[\alpha]_D^{20} = -67,9^\circ$ (in A.). u. Glucose (Osazon, F. 204—206°). Durch Acetylierung des *l-Epicatechins* erhält man *Pentaacetyl-l-epicatechin*, C₂₅H₂₄O₁₁, F. 150—152°; $[\alpha]_D^{20} = -62,01^\circ$ (in A.). *Pentamethyl-l-epicatechin*, C₂₂H₂₄O₆, schmilzt bei 97—99°. Bei der Hydrolyse von II mit 5% ig. sd. H₂SO₄ erhält man *5.7.3'-l-Tetramethyl-l-epicatechin*, C₁₉H₂₂O₆, Krystalle aus A., F. 154—155°; $[\alpha]_D^{20} = -60,8^\circ$ (in A.), ident. mit der Verb. v. TSUJIMURA (C. 1929. II 1015) u. FREUDENBERG (C. 1924. II. 331). Die daneben entstandene *2.3.4.6-Tetramethylglucose* wurde als *Amid*, C₁₂H₁₇O₅N, F. 137°; $[\alpha]_D^{20} = +233,5^\circ$ (in Aceton), charakterisiert (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.], 19. 1197—1200. 1946. Chem. Inst. der Akad. der Wiss. der GrusinSSR.) 119.3690

Kuno Meyer und T. Reichstein, *Synthese zweier Methoxymethylenphenanthrone und ihr Vergleich mit Colchicin*. (Vgl. Diss. K. MEYER, Basel 1942.) Nach einer ausführlichen Übersicht über die Eigg. u. die Wirksamkeit des *Colchicins* (I) u. *Colchiceins* (II) sowie einer Reihe ähnlich wirksamer Stoffe auf die Zellteilung beschreiben Vff., um durch Vgl. die Unsicherheit, die den Konstitutionsformeln beider Verb. noch anhaftet, zu klären, Herst. u. Verb. der zwei relativ einfach gebauten *Oxymethylenketone* V u. VI u. ihrer *Methyläther* VII u. VIII. Erstere entstehen aus den zwei nach HAWORTH (J. chem. Soc. [London] 1932. 1125) leicht zugänglichen *Tetrahydrophenanthronen* III u. IV durch Einw. von Ameisensäureester u. K-tert.-Amylat. Beide Verb. geben mit FeCl₃ eine braungrüne Färbung. Aus den mit Diazomethan hergestellten *Methoxymethylenverb.* VII u. VIII kann die CH₂O-Gruppe, die für die Colchicinwrkg. wichtig ist, durch Säuren sehr leicht abgespalten werden. Alle vier Substanzen besitzen keine starke Colechicinwirkung. V liefert ein Semicarbazon gemäß Formel IX oder X, das noch die FeCl₃-Rk. gibt, ferner mit



o-Phenyldiamin unter Austritt von 1 Mol. W. die Verb. XI oder XII. Im Gegensatz dazu reagiert II in beiden Fällen nicht. Beim Abbau von V mit Ag₂O u. Alkali sowie bei der Oxydation mit KMnO₄ u. CrO₃ konnten keine einheitlichen Prodd. gefaßt werden. Dagegen entsteht mit H₂O₂ in Eisessig neben III die Säure XIII, die beim Erhitzen mit PbO unter Ringschluß XIV liefert, ident. mit dem aus β-[Naphthyl-(1)]-propionsäure neben *Perinaphthanon*-(7) erhaltenen *Benzhydryndon*-(1). Durch Oxydation von V mit Perjodsäure entsteht ein kompliziertes Gemisch von etwas Säure XIII, von jodhaltigem III u. einem

phenol. Prod., dem keine eindeutige Konst. zugewiesen werden konnte. Analog zum Abbau von V setzt sich *Colchicein* (II) mit H₂O₂ zu uneinheitlichen Abbauprodukten, um, mit Perjodsäure zur Verb. C₂₁H₂₃O₈N, die noch untersucht wird.

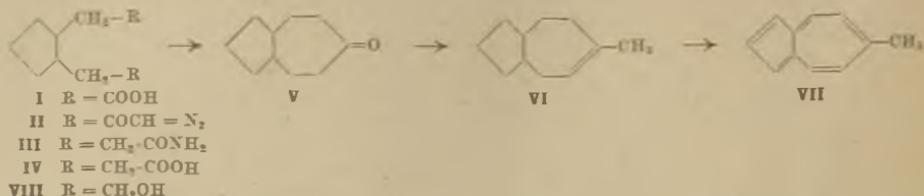
Versuche (Alle FF. auf dem KOFLER-Block bestimmt u. korrigiert; Fehlergrenze $\pm 2^\circ$):
 1-Ketotetrahydrophenanthren (III), in bester Ausbeute aus γ -[Naphthyl-(1)]-buttersäure (F. 106–107°) u. Thionylchlorid durch 16std. Stehen bei 18° u. Cyclisierung des Säurechlorids in CS₂ mit AlCl₃ bei 0° u. ½std. Kochen, aus Ae.–Pae. Kristalle, F. 95–96°. — 4-Ketotetrahydrophenanthren (IV), aus γ -[Naphthyl-(2)]-buttersäure (F. 94–96°) u. PCl₅ durch Erwärmen auf 50–60°, nach Vakuumdest. Erhitzen auf 150° u. schließlich auf 240–250°, Dest. u. Umkrystallisation aus Pae., F. 67–69°. — 2-Oxymethylen-1-ketotetrahydrophenanthren (V), C₁₅H₁₂O₂, durch Zugabe von III u. Ameisensäurebutylester in absol. Ae. zu K-tert.-Amylat, Sublimation des gereinigten Prod. bei 0,02 mm u. 120–130° Badtemp. u. Umkrystallisation aus Ae.–Pae., hellgelbe Nadeln, F. 86°; Semicarbazon (IX oder X), gelbe Kristalle, F. 229–230°. — 3-Oxymethylen-4-ketotetrahydrophenanthren (VI) C₁₅H₁₂O₂, aus IV wie vorst., durch Dest. hellgelbes Öl, nach Dest. im Hochvakuum u. Umkrystallisation aus Ae.–Pentan gelbe Nadeln, F. 41°. — Verb. von 2-Oxymethylen-1-ketotetrahydrophenanthren mit o-Phenyldiamin (XI oder XII), C₂₁H₁₈ON₂, aus beiden Komponenten in Eisessig u. Methanol, Umkrystallisation aus Bzl., orange Nadelchen, F. 189–191°. — 2-Methoxymethylen-1-ketotetrahydrophenanthren (VII), C₁₆H₁₄O₂, aus V mit Diazomethan in Ae., Reinigung durch Vakuumdest. u. chromatograph. über Al₂O₃, aus Ae.–Pentan gelbstichige Blättchen, F. 97°; gibt mit FeCl₃ allmählich eine olivgrüne Färbung unter Abspaltung der Methylgruppe u. wird mit 1%ig. HCl entmethyliert.
 3-Methoxymethylen-4-ketotetrahydrophenanthren (VIII), aus VI wie vorst., das Sublimat aus Ae.–Pentan umkryst., hellgelbe Nadeln, F. 114°. — Naphthalin-2-carbonsäure-1-propionsäure (XIII), C₁₄H₁₂O₄, aus V in Eisessig mit 30%ig. H₂O₂ durch 48std. Stehen, den Ätherextrakt mit K₂CO₃ ausgezogen u. die Säure aus Ae.–Pae. umkryst., Nadeln, F. 212°; daneben aus dem Ae. III. — 4,5-Benzhydrindon-(1) (XIV), durch Erhitzen vorst. Säure mit PbO 10 Min. auf 250° u. ebensolange auf 330°, aus CH₃OH Nadeln, F. 119 bis 120°. — Verb. C₁₄H₈O₃, aus V in 2n NaOH u. 30%ig. H₂O₂, Fällung mit HCl u. Auszug des Ätherextrakts mit NaHCO₃, nach Sublimation bei 0,01 mm u. 120–130° Badtemp. orangefarbene Kristalle aus Ae., F. 188–190° (Zers.). — 1,2-Diketotetrahydrophenanthrenmonoxim-(2), C₁₄H₁₁O₂N, durch Einw. von III u. Äthylnitrit in Ae. auf K-tert.-Amylat in Bzl. bei –10°, Behandlung mit Eis u. HCl, aus Ae. u. Umkrystallisation aus Aceton braungelbe Nadeln, Zersetzungspunkt bei 175–185°; die Umsetzung ins Diketon blieb erfolglos. — Campherchinon (XVI), aus Oxymethylenecampher (XV) (F. 79–82°) in Dioxan u. Perjodsäure bei 16std. Stehen, aus Ae.–Pentan gelbe Nadeln, F. u. Misch-F. 198 bis 199°, $[\alpha]_D^{18} = -120,6 \pm 1^\circ$ ($c = 2,69$; Chlf.). — Colchicin (I), C₂₂H₂₅O₆N, aus Colchicein (II) (F. 178–179,5°) in absol. Chlf. u. Diazomethan, aus Essigester umkryst., F. u. Misch-F. 148–150°, $[\alpha]_D^{21} = -223,5 \pm 2^\circ$ ($c = 1,2838$; Chlf.). — Colchicein (II), C₂₁H₂₃O₆N, aus I durch Kochen mit 0,1n HCl, aus Dioxan–Ae. Nadeln, F. u. Misch-F. 178–179°. — Säure C₂₁H₂₃O₆N, aus II in Dioxan u. Perjodsäure (15 Std.), aus Aceton Nadeln, F. 238 bis 239° (Zers.), $[\alpha]_D^{16} = -410,4 \pm 2^\circ$ ($c = 1,5108$; 60%ig. Methanol); die Säure gibt mit FeCl₃ keine Färbung; Silbersalz, C₂₁H₂₂O₆NAg·H₂O, aus Methanol Nadelchen, F. 205 bis 208° (Zers.); Methylester, C₂₂H₂₅O₆N, aus der Säure mit Diazomethan, aus Methanol Nadeln, F. 98–100°, $[\alpha]_D^{16} = -341,0 \pm 3^\circ$ ($c = 0,7655$; Aceton); reagiert mit Semicarbazidacetat nicht. (Pharmac. Acta Helveticae 19. 127–51. 29/4. 1944. Basel, Univ., Pharmazeut. Anstalt.)

233.3700

Harry Schmidt, Zur Raumisomerie in der Pinanreihe. V. Mitt. Konfiguration der stereoisomeren Pinocampeole. Inhaltlich ident. mit der C. 1945. II. 1490 referierten Arbeit. (Ber. Schimmel & Co. A.-G., Miltitz, Bez. Leipzig, äther. Öle, Riechstoffe usw. 194 [47. 84–91.]

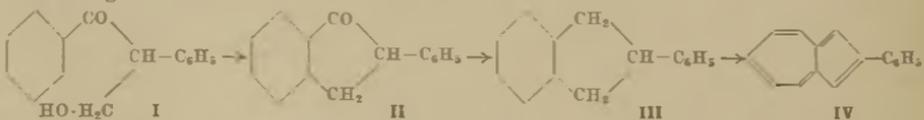
218.2150

Pl. A. Plattner und A. Studer, Zur Kenntnis der Sesquiterpene. 70. Mitt. Über 6-Methylazulen. (69. vgl. C. 1948. I. 1123) 6-Methylazulen (VII), das letzte noch unbekannte Mononethylsubstitutionsprodukt des Azulens, wurde auf einem ähnlichen Wege wie von ŠORM u. FAJKOŠ, (Chem. Obzor 19. [1944.] 181) dargestellt: cis-Cyclopentan-1,2-diessigsäure (I) wurde über das Diazoketon II u. cis-Cyclopentan-1,2-dipropionsäureamid (III) in Cyclopropan-1,2-dipropionsäure (IV) übergeführt. Deren Ce-Salz gab bei der Pyrolyse cis-Bicyclo-[0.3.5]-decanon-(4) (V), das mit Methyl-MgJ das Carbinol u. daraus durch Dehydratisierung 4-Methyl-cis-bicyclo-[0.3.5]-decen (VI) ergab. Dehydrierung mit Pd führte zum 6-Methylazulen (VII). Die spektroskop. Unters. bestätigte die Annahme des farbaufhellenden Effektes einer Substitution in 6-Stellung des Azulens. Eine versuchte Variante der Synth. von IV über den Alkohol VIII, das Bromid u. Nitril wurde nach der ersten Stufe (VIII) abgebrochen.



Versuche. *cis*-Cyclopentan-1,2-diessigsäure (I), durch Kondensation von Cyclopentanon (1)-essigsäureäthylester-(2) mit Cyanessigsäure nach LINSTEAD u. MEADE (J. chem. Soc. [London] 1934. 935) zu Cyclopentylidencyanessigsäure-2-essigsäurediäthylester (C₁₄H₁₉O₄N), Krystalle aus A., F. 53°, Kp._{0,5} 168—174°, UV-Absorptionsmaximum 242 mμ, log ε = 4,28) u. anschließende Hydrierung, Verseifung u. Decarboxylierung. — Diazoketon II, C₁₁H₁₄O₂N₄, aus vorst. durch Behandeln mit SOCl₂ u. nachfolgende Rk. mit Diazomethan in Ae. bei —5°, Krystalle aus Ae., F. 67—68°. — *cis*-Cyclopentan-1,2-dipropionsäurediamid (III), C₁₁H₂₀O₂N₂, aus vorst. in Dioxan mit 20% ig. wss. Ammoniak in Ggw. von 10% ig. AgNO₃-Lsg. bei 40—60°, Krystalle aus Methanol, F. 192—194°. — *cis*-Cyclopentan-1,2-dipropionsäure (IV), C₁₁H₁₈O₄, aus vorst. durch Verseifen mit wss. Kalilauge, Krystalle aus W., F. 130°. — *cis*-Bicyclo-[0.3.5]-decanon-(4)-semicarbazon, C₁₁H₁₉ON₃, durch Pyrolyse des Th-Salzes von IV bei 340—345° oder besser durch Pyrolyse des Ce-Salzes von IV bei 340—360° u. Behandeln des Destillates mit Semicarbazid, Krystalle aus Methanol, F. 183°. — *cis*-Bicyclo-[0.3.5]-decanon (V), C₁₀H₁₆O, aus vorst. durch Zers. mit Oxalsäure, Kp.₁₃ 116°; D.^{17,5} = 1,0048, n_D^{17,5} = 1,4927, M_D = 44,01. — 4-Methyl-*cis*-bicyclo-[0.3.5]-decan (VI), C₁₁H₁₈, aus vorst. mit Methyl-MgJ in Ae. u. anschließendes Erhitzen mit Jod auf 160°, 20 Min., Kp.₁₅ 88—89°; D.^{17,4} = 0,9044, n_D¹⁷ = 1,4915, M_D = 48,16. — 6-Methylazulen (VII), C₁₁H₁₀, aus vorst. durch Dehydrieren mit Pd-Kohle bei 340—350°, Ausziehen mit Phosphorsäure u. Reinigung über das Trinitrobenzolat, blauviolette Schuppen aus A., F. 83°; sublimiert bei 50°, 0,03 mm; Absorptionsspektr. (ca. 0,01 mol. Lsg. in Hexan) 672 mμ (f), 639 (m), 610 (f), 582 (m), 560 (f), 537 (m), 517 (s), 497 (ss); VII-Trinitrobenzol, C₁₇H₁₃O₆N₃, Krystalle aus mit Trinitrobenzol gesätt. A., F. 140—141°. — VII-Pikrat, C₁₇H₁₃O₇N₃, schwarze Nadeln, F. 125°. — 1,2-*cis*-Dioxyäthyl-cyclopentan (VIII), durch Red. von I-Diäthylester nach BOUVEAULT-BLANC, zähfl. Öl, Kp.₁₆ 176—178°, neben etwas Bicyclo-[0.3.3]-octanon. — VIII-Di-*p*-nitrobenzoat, C₂₃H₂₂O₁₂N₄, Krystalle aus Aceton-PAe., F. 139—141°. (Helv. chim. Acta 29. 1432—38. 1/10. 1946. Zürich, Eidg. TH, Org. chem. Labor.) 278.2164

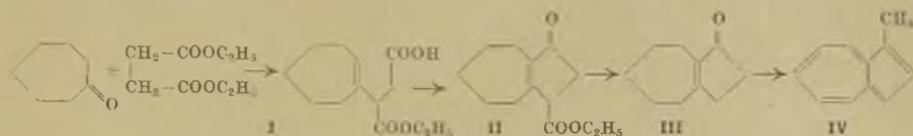
Pl. A. Plattner, R. Sandrin und J. Wyss, Zur Kenntnis der Sesquiterpene. 71. Mitt. 2-Phenylazulen. Beobachtungen über die Wanderung von Substituenten am Azulenkernel. (70. vgl. vorst. Ref.) 2-Phenylazulen (IV) entsteht durch Ringweiterung mittels Diazoessigester aus 2-Phenylindan (III) das einerseits aus Benzoylphenyläthylalkohol (I) über das Phenylindanon (II) zugänglich ist. Beim Vers., 1-Phenylazulen aus 1-Phenylindan (V) darzustellen, trat bei der Dehydrierung Wanderung der Phenylgruppe in die 2-Stellung unter Bldg. von IV ein.



Versuche: Benzoylphenyläthylalkohol (I), aus Desoxybenzoin, Paraformaldehyd u. K₂CO₃ in Methanol durch 10tägiges Schütteln, Öl, Kp._{0,1} 123°. — 2-Phenylindanon (II), aus vorst. durch Stehenlassen in konz. H₂SO₄, nach Eingießen in W. Krystalle aus L. groin, F. 77°. — II-*p*-Nitrophenylhydrazon, F. 172°. — 2-Phenylindan (III), C₁₅H₁₄, a) durch Red. von II mit amalgamierten Zink u. Salzsäure, b) aus Indanon-(2) u. Phenyl-MgBr in Ae., Dest. des erhaltenen rohen Alkohols über Kaliumhydrogensulfat u. Hydrierung des entstandenen 2-Phenylindan, F. 167° (nach Sublimation), mit RANEY-Ni in A. Öl, Kp.₁₀ 162, Kp.₁₁ 165°, n_D²⁵ = 1,5901, D.^{25,4} = 1,0429. — 1-Phenylindan, C₁₅H₁₂, aus Indanon-(1) u. Phenyl-MgBr in Ae. u. anschließende Dehydratisierung über Kaliumhydrogensulfat, Öl, Kp._{0,05} 113—117°, n_D¹⁵ = 1,6357. — 1-Phenylindan (V), C₁₅H₁₄, aus vorst. durch Hydrierung mit RANEY-Ni, Öl, Kp.₁₁ 152—153°, n_D^{19,5} = 1,5940. — 1-Cyclohexylindan, C₁₅H₂₀, aus Indanon-(1) u. Cyclohexyl-MgBr in Ae., nachfolgende Dehydratisierung durch Dest. über Kaliumhydrogensulfat u. Hydrierung der Fraktion Kp.₂₀ 165—170° (n_D¹⁵ = 1,5610) mit RANEY-Ni, Öl, Kp.₁₁ 149°, n_D¹⁵ = 1,5463, D.^{15,4} = 0,994. — 2-Phenylazulen (IV), C₁₆H₁₂, aus III durch Rk. mit Diazoessigester bei 130—165°.

Verseifen durch Kochen mit wss. Kalilauge u. Dehydrierung durch Dest. über Pd-Kohle. Krystalle aus Bzl., F. 230°. Absorptionsspektr. 688 μ ff, 675f, 622s, 646m, 633f, 622ff, 611m, 599s, 588s, 577f, 569m, 546ss, 537ss. Bildet kein Trinitrobenzolat. V ergibt in derselben Weise ebenfalls IV, F. 228°. (Helv. chim. Acta 29, 1604—08. 1/10. 1946.) 278.2164

Pl. A. Plattner und G. Büchi, Zur Kenntnis der Sesquiterpene. 72. Mitt. Über eine einfache, von Cycloheptanon ausgehende Azulen-synthese. (71. vgl. vorst. Ref.) Die Angliederung eines Fünfringes an einen bereits bestehenden Siebenring nach einer Meth. von JOHNSON u. Mitarbeitern (C. 1947, 193. 194) ermöglicht eine bequeme Synth. von Azulenen. Cycloheptanon wurde so mit Bernsteinsäurediäthylester zu Cycloheptenylbernsteinsäuremonoäthylester (I) umgesetzt, der mit Zinkchlorid in Eisessig-Acetanhydriden (nicht rein erhaltenen) bicycl. ungesätt. Ketoester II liefert. Dieser wird verseift u. zu Cycloheptenocyclopentanon (III) decarboxyliert. Umsetzen mit Methyl-MgJ u. nachfolgende Dehydrierung mit Schwefel ergibt 1-Methylazulen IV.



Versuche: Cycloheptenylbernsteinsäuremonoäthylester (I), C₁₃H₂₀O₄, aus Cycloheptanon u. Bernsteinsäurediäthylester in Ggw. von K-tert.-Butylat in tert.-Butylalkohol durch Kochen, 45 Min., Krystalle aus PAE. F. 68,5—69°; Ausbeute 87%. — Cycloheptenylidenbernsteinsäure, C₁₁H₁₆O₄, aus vorst. durch Kochen mit 10%ig. Natronlauge, 6 Stdn., Krystalle aus Methanol, F. 160—163° (Zers.). — Cycloheptenocyclopentanonsemicarbazon, C₁₁H₁₇ON₃, aus I durch 4std. Kochen in Acetanhydrid-Eisessig in Ggw. von Zinkchlorid, Ansäuern mit verd. HCl u. weitere 45 Min. Kochen u. Umsetzen mit Semicarbazid., Krystalle, F. 238° (Zers.). — Cycloheptenocyclopentanon (III), C₁₀H₁₄O; aus vorst. durch Erhitzen mit Oxalsäure, Öl, Kp.₁₂ 136°. — $\Delta^{1,7}$; $\delta^{8,9}$ -8-Methylbicyclo-[0.3.5]-decadien, C₁₁H₁₆, aus vorst. mit Methyl-MgJ in Ae., Öl, Kp.₁₃ 91—94°. — 1-Methylazulen-Trinitrobenzolat, aus vorst. durch Dehydrieren mit Schwefel bei 220—230°, Dest. des Azulens u. Versetzen mit Trinitrobenzol in A., Krystalle aus A., F. 154°; Misch-F. mit Vergleichspräparat ohne Depression. (Helv. chim. Acta 29, 1608—11. 1/10. 1946.) 278.2164

Nathan L. Drake, John A. Garman, Richard M. Peck und Edward Walton, Synthetische Mittel gegen Malaria. Einige β Dialkylaminoäthanol- und α -Alkylaminoborneole. (Vgl. C. 1946. I. 45f.) Durch Red. der Hydrochloride von 4-Biphenyldialkylaminomethylketonen (erhältlich aus p-Phenylphenacylbromid) bzw. deren p-Bromderiv. mit Al-Isopropylat in Ggw. von 2-Propanol werden folgende Verb. hergestellt: α -(4-Biphenyl)- β -diäthylaminoäthanol, C₁₈H₂₃ON (Hydrobromid, F. 139—140°); α -(4-Biphenyl)- β -dibutylaminoäthanol, C₂₂H₃₁ON (Hydrobromid, F. 110,4—111,3°); α -(4'-Brom-4-biphenyl)- β -diäthylaminoäthanol, C₁₈H₂₂ONBr (Hydrobromid, F. 193—195°) u. α -(4'-Brom-4-biphenyl)- β -dibutylaminoäthanol, C₂₂H₃₀ONBr (Hydrochlorid, F. 171,6—172,4°). — Durch 2std. Kochen von Campherchinon mit einem Alkylamin in Ggw. von A. u. anschließender Hydrierung in Ggw. von RANEY-Ni werden die nachst. N-Alkyl- α -aminocampher verb. erhalten, aus denen durch Red. mit Al-Isopropylat in Ggw. von 2-Propanol die entsprechenden N-Alkyl- α -aminoborneole entstehen: N-Äthyl- α -aminocampher u. N-Äthyl- α -aminoborneol, C₁₅H₂₃ON (Hydrochlorid, F. 369—370° Zers.); N-Butyl- α -aminocampher (Hydrochlorid, F. 272 bis 273°) u. N-Butyl- α -aminoborneol, C₁₄H₂₇ON (Hydrochlorid, F. 313—314°). — Über die Wirksamkeit der Verb. gegen Malaria ist nichts angegeben. (J. org. Chemistry 11, 795—97. Nov. 1946. College Park, Md., Univ. of Maryland.) 132.2184

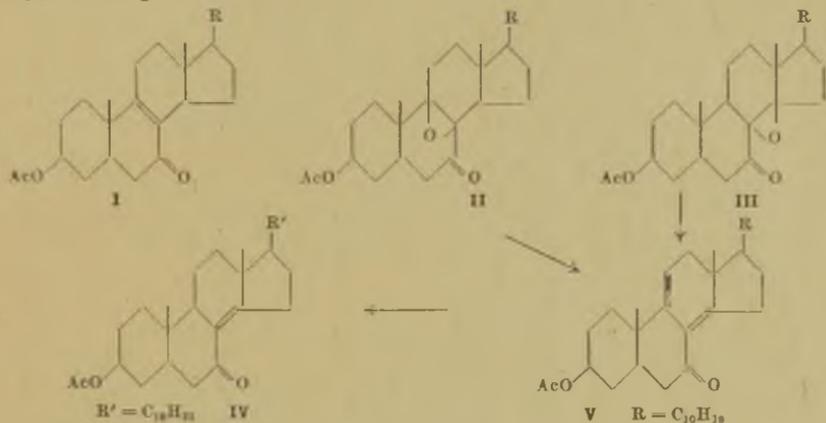
E. C. Horning, Alicyclisch-aromatische Isomerisierungen. Katalytische Isomerisierung von 2,6-Dibenzalcylohexanon und Carvon. Vf. fand, daß die Isomerisierung von 2,6-Dibenzalcylohexanon (I) zu 2,6-Dibenzylphenol (II) fast quantitativ durch Pd-Norit-Katalysator, wenig wirksamer durch Pt-Schwarz, erfolgt. Bei Ggw. von RANEY-Ni erfolgte fast keine Einw.; Carvon (III) wurde bei Ggw. von Pd-Norit fast quantitativ zu Carvacrol (IV) isomerisiert. — Bei den Verss. wurden jeweils 25 g I bzw. III mit je 1 g Katalysator behandelt. An Ausbeuten wurden erhalten: 1. aus I (F. 116—117°) u. RANEY-Ni bei 3std. Erhitzen auf 255—265° unter 17 mm Druck nur wenige Tropfen gelbes Öl; weiteres Erhitzen auf 285—290° blieb erfolglos; bei 4- bzw. 6std. Erhitzen in einer Bombe mit wenig A. bei 190° 2 g Öl, Kp.₁ 205—210°; 2. aus I u. 10%ig. Pd-Norit bei ca. 15 mm, 5 Stdn., 235—245° nach Dest. 91% II, gelbes Öl, Kp.₁₅ 247—249°, F. 30°; Acetat (durch Einw. von

Acetanhydrid in Pyridin), Nadeln aus wss. CH_3COOH , F. 76–77°; 3. aus I u. 10% ig. Pt-Norit (17 mm, 255–260°, 5 Stdn.) 34% II, Kp_{17} 265°; 4. aus geschmolzenem I u. Pt-Schwarz (17 mm, 260–265°, 2 Stdn.) 7–8 ccm Öl, Kp_{17} 260–265°, weiteres 5std. Erhitzen auf ca. 270° noch 1 ccm Öl; 5. aus III (Kp 224–226°, $n_D^{20} = 1,4983$) u. 10% ig. Pd-Norit (1 Stde., 232–233°) 92% IV, Kp 232–234°, $n_D^{20} = 1,5213$; 4-Nitrosocarcrol, F. 153–154°. (J. org. Chemistry 10. 263–66. Juli 1945. Ann Arbor, Mich., Bryn Mawr Coll., Dep. of Chem. u. Univ. of Michigan.) 374.2221

C. F. H. Allen, Verbindungen mit Carbonylbrücken und verwandte Substanzen. Übersicht über Verb. mit CO-Brücken, wie z. B. Campher u. andere isocycl. Verb. mit Lacton- u. Säureanhydridbrücken. 97 Literaturzitate. (Chem. Reviews 37. 209–69. Okt. 1945. Rochester, N. Y., Kodak Res. Labor.) 101.2242

Seichi Yamada, Untersuchungen an Campher, Borneol und verwandten Substanzen. Die Arbeit umfaßt 3 Versuchsreihen: 1.) Die katalyt. Oxydation von Borneol u. Isoborneol über Cu oder Ni, die zu Campher führt. 2.) Die katalyt. Red. von Campher. Sie liefert ein Gemisch von Borneol u. Isoborneol, übereinstimmend mit der unter gleichen Bedingungen beobachteten teilweisen Umlagerung von Borneol u. Isoborneol. 3.) Die Red. von Dimethylcampher mit Na + A. im Vgl. zu der katalyt. Reduktion. In beiden Fällen wird ein Gemisch von Dimethylborneol u. Dimethylisoborneol erhalten unter Bevorzugung des ersteren. — 1.) Katalyt. Oxydation von Borneol (F. 204,2°, $[\alpha]_D^{18} = +21,34^\circ$ in A.) u. Isoborneol (F. 208°, $[\alpha]_D^{18} = -1,3^\circ$ in A.) im Verbrennungrohr; Katalysator Red. Cu oder Ni, das aus $\text{Ni}(\text{NO})_2$ durch Erhitzen u. Red. bei 300° erhalten wird. Best. des gebildeten Camphers als Semicarbazon. Best. der Borneole durch Acetylierung, Nebenprod. Camphen. Da diese Verb. auch zum Teil acetylierbar ist, wird die Deutung der Versuchsergebnisse unsicher. Borneol liefert am Cu-Kontakt bei 400° u. bei einer Reaktionsdauer von ca. 2 Stdn. 60–90% Campher, daneben Camphen. Isoborneol gibt bei 300° am selben Kontakt ähnliche Ergebnisse. Noch höhere Ausbeuten von 80–90% Campher liefert der Ni-Kontakt bei Oxydation der beiden Borneole. — 2.) Katalyt. Red. von Campher (F. 176,4° $[\alpha]_D^{24} = +44,13^\circ$ in A.) Ni-Kontakt, H_2 -Druck 20–90 atü, Temp. 140–200°, Reaktionsdauer 6–20 Stdn., aufgenommene H_2 -Menge 0,7–1,4 Mol. Best. der Borneole durch Berechnung aus der spezif. Drehung. Bei der Hydrierung des Camphers ohne Lösungsm. Bldg. etwa gleicher Mengen von Borneol u. Isoborneol. Höherer Druck, höhere Temp. u. die Verwendung von Lösungsmitteln wie absol. A., Essigsäure, Pyridin, Cyclohexan begünstigen die Bldg. von Isoborneol. — Umlagerung von Borneol zu Isoborneol: Borneol wird gereinigt über den bei 140–145° erhältlichen Phthalsäureester (F. 158–159°, $[\alpha]_D^{11} = +52,41^\circ$; c = 4 in A.), F. 204–204,5°, $[\alpha]_D^{15} = +38,44^\circ$ (c = 3,92 in Toluol). Isoborneol ebenfalls gereinigt über den Phthalsäureester (F. 168–168,2°, $[\alpha]_D^{13} = -83,07^\circ$; c = 3,7 in A.), F. 212–213°, $[\alpha]_D = -34,42^\circ$ (c = 3,35 in A.). — Gleiche Versuchsbedingungen wie bei der Red. des Camphers. Beide Borneole erleiden Isomerisierung. Aufarbeitung durch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid bei 140–145°, wobei nur Borneolphthalsäureester erhalten wird, während Isoborneol in Camphen übergeht. — Bei Temp. über 200° bei der Hydrierung aus beiden Borneolen Wasserabspaltung unter Bldg. von Isocamphan, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$, Kp 164,5–165°, F. 66–67°, $[\alpha]_D = \pm 0^\circ$. — 3.) Red. von Dimethylcampher, α -Dimethylcampher, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$, durch nochmalige Methylierung des aus Campher mit NaNH_2 u. CH_3J erhältlichen Monomethylcamphers; zur Reinigung durch Erhitzen mit $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{ZnCl}_2$ in das Oxim übergeführt. Die freie Verb. hat den Kp_3 85–85,5°, $D_4^{20} = 0,9460$ $n_D^{25} = 1,4725$, $[\alpha]_D^{25} = +91,27^\circ$. Bei der Red. mit Na + A. ein fester Anteil (75%) u. ein Öl (25%). Aus dem festen Anteil durch öfteres Umkrystallisieren aus P.Ae. Dimethylborneol, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$, Nadeln, Kp_2 90,5–93°, F. 57°, $[\alpha]_D^{20} = +50,72^\circ$ (c = 2,11 in A.), $[\alpha]_D^{26} = +53,76^\circ$ (c = 1,71 in Toluol); Phenylurethan, F. 112 bis 113°; p-Nitrobenzoat, grünlichweiße Nadeln, F. 115–115,8°, $[\alpha]_D^{25} = +50,94^\circ$ (c = 0,53 in A.), $[\alpha]_D^{25} = +70,78^\circ$ (0,367 in Chlf.). Phthalsäuremonoester, mit Phthalsäureanhydrid, Nadeln, F. 177–178°, $[\alpha]_D^{27} = +16,32^\circ$ (c = 0,42 in A.), $[\alpha]_D^{19} = +19,12^\circ$ (c = 0,471 in Chlf.). Mg-Salz, schuppenartige Kristalle, F. 175–176,2°. — Aus dem bei der Red. des Dimethylcamphers erhaltenen Öl über den Phthalsäuremonoester, F. 173–174°, u. das Mg-Salz noch eine Verb. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$, vermutlich Dimethylisoborneol, Kp_3 82–84°, F. 47 bis 49°, $D_4^{20} = 0,9406$, $n_D^{20} = 1,4748$, $[\alpha]_D^{15} = +36,47^\circ$ (c = 1,70 in A.), $[\alpha]_D^{15} = +42,71^\circ$ (c = 1,43 in Toluol); Phenylurethan, F. 116–117°, p-Nitrobenzoat, F. 114,5–115° $[\alpha]_D^{19} = +24,90^\circ$ (c = 0,321 in A.), $[\alpha]_D^{19} = +44,11^\circ$ (c = 0,317 in Chlf.). — Beim Erhitzen des Dimethylisoborneols mit Phthalsäureanhydrid auf 140–145° oder bei Behandlung mit ZnCl_2 Wasserabspaltung unter Bldg. eines ungesätt. KW-stoffes. — Die katalyt. Hydrierung von Dimethylcampher bei 220–230° gibt unter Aufnahme von 1 Mol H_2 das gleiche Ergebnis wie die Red. mit Na + Alkohol. (Bull. chem. Soc. Japan 16. 239–51. Aug. 1941. [Orig.: engl.] 255.2244

Homer E. Stavelly und G. Norris Bollenback, *Sterine mit Doppelbindungen zwischen quaternären Kohlenstoffatomen*. 3. Mitt. Die Struktur von α -Spinasterin. (2. vgl. C. 1945. I. 551.) Gelinde Oxydation von α -Spinasterylacetat liefert drei Prodd., das α - β -ungesätt. Keton I u. die beiden isomeren α - β -Ketozyde II u. III. Beim Erhitzen mit HCl in A. entsteht aus II u. III ein u. dasselbe Trienon (V), das katalyt. zum $\Delta^{8,14}$ -7-Keton (IV) red. wird. Die Verbb. I—V stehen in völliger Analogie zu den auf den gleichen Wegen aus α -Dihydroergosterylacetat erhaltenen Produkten. Die beiden Reihen sind homolog u. unterscheiden sich lediglich um ein C-Atom in der Seitenkette. Ein Vgl. dieser beiden Reihen mit den auf entsprechende Weise aus $\Delta^{8,9,22,23}$ -Ergostenol-3 (α -Ergostenol) erhaltenen Verbb. führt zu dem Schluß, daß die Kerndoppelbindung des α -Spinasterins, wie die des α -Dihydroergosterins, mit größerer Wahrscheinlichkeit zwischen C₈ u. C₉ als zwischen C₈ u. C₁₄ liegt. α -Spinasterin ist darum $\Delta^{8,9,22,23}$ -Stigmastadienol-3. Eine Verschiebung einer steroiden $\Delta^{7,8}$ oder $\Delta^{8,9}$ -Doppelbindung in die 8.14-Stellung beim Schütteln mit einem Hydrierungskatalysator unter N₂ kann nicht nachgewiesen werden. Es ist daher nicht zulässig, aus einem negativen Befund in Abwesenheit von H₂ den Schluß zu ziehen, daß die Doppelbindung in 8.14 steht.

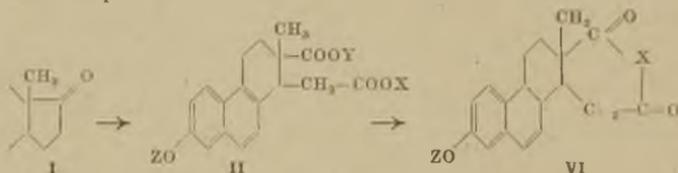


Versuche: Δ^{22} -Stigmastenol-3-on-7-oxyd-(8.9) acetat (II), C₃₁H₄₈O₄, durch Oxydation von α -Spinasterylacetat in Eisessig mit CrO₃ in 90% ig. Essigsäure unter Schütteln, nach 22std. Stehen bei Zimmertemp. u. Zugabe von W. Extraktion mit Ae., Entfernung der sauren Oxydationsprodd. durch Schütteln mit NaOH u. Krystallisieren aus A., durch Chromatographie im Benzoleluat enthalten neben 60% α -Spinasterylacetat im Hexaneluat, aus A. Krystalle, F. 229—230°, [α]_D = $-32 \pm 1,5^0$ (0,70%; Chlf.). — Δ^{22} -Stigmastenol-3-on-7-oxyd-(8.14) acetat (III), C₃₁H₄₈O₄, aus der vorst. alkoh. Mutterlauge durch Chromatographie, Krystalle aus 80% ig. A. oder Aceton, F. 171—173°, [α]_D²⁴ = -77 ± 3^0 (0,58%; Chlf.). — $\Delta^{8,9,22,23}$ -Stigmastadienol-3-on-7-acetat (I), C₃₁H₄₈O₃, aus dem mit NaOH neutralisierten Oxydationsprod. von II durch 2std. Erläuten in A. mit konz. HCl u. Extraktion mit Ae.; der Ae.-Rückstand wurde durch GIRARD-Reagens T in 2 Fraktionen getrennt, jede mit Pyridin-Acetanhydrid acetyliert u. chromatographiert, aus dem Benzoleluat nach Umkrystallisieren in CH₃OH Krystalle, F. 202—204°, [α]_D²³ = -36 ± 2^0 (0,60%; Chlf.); Absorptionsmaximum 252 m μ , ϵ = 8300; 3% Ausbeute. — $\Delta^{8,11,8,14,22,23}$ -Stigmastatrienol-3-on-7-acetat (V), C₃₁H₄₆O₃, durch Chromatographieren der vorst. zweiten Fraktion, aus wss. Aceton Krystalle, F. 190—192°, [α]_D²³ = -24 ± 2^0 (0,82%; Chlf.), Absorptionsmaximum 299 m μ , ϵ = 5300. V kann auch aus den Ketoxyden II oder III durch Erhitzen mit HCl in A. u. Acetylierung mit Pyridin-Acetanhydrid erhalten werden. — $\Delta^{8,14}$ -Stigmastenol-3-on-7-acetat (IV), C₃₁H₅₀O₃, durch Hydrierung von V in A. mit Pd-Schwarz, aus A. Krystalle, F. 140—141°, [α]_D = $-53 \pm 1,5^0$ (0,87%; Chlf.), Absorptionsmaximum 260 m μ , ϵ = 7800; durch Hydrierung von IV mit Pd-Schwarz oder PtO in Essigsäure entsteht α -Spinasterylacetat, C₃₁H₅₂O₂, F. 117°, [α]_D = -13 ± 1^0 (0,61%; Chlf.). (J. Amer. chem. Soc. 65. 1600—03. Aug. 1943. New Brunswick, N. J., Squibb Inst. for Med. Res., Dep. of Organ. Chem.)

503950

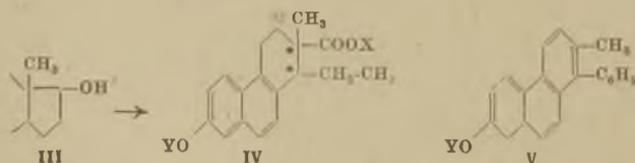
J. Heer, J. R. Billeter und K. Miescher, *Über Steroide*. 41. Mitt. Bisdehydroarraniol- und Bisdehydrodoisynolsäuren. Über östrogene Carbonsäuren. III. (40. bzw. II. vgl. Helv. chim. Acta 28. [1945.] 156.) Vff. versuchen, Equilenin (I) u. Dihydroequilenin (II) in Bisdehydroarraniolsäure (IIa) bzw. die beiden Bisdehydrodoisynolsäuren (IVa) überzuführen. 1. Bisdehydroarraniolsäure: Aufspaltung des Füntringes von I mit Hypojodit: der

Benzyl- bzw. *Methyläther* von **I** liefert so *Benzyl-* bzw. *Methylbisdehydromarrianolsäure* (**IIb** bzw. **IIc**) und daraus durch Hydrierung bzw. mittels Pyridinhydrochlorid die freie Säure **IIa**, die mit Diazomethan in den *Dimethylester* (**IId**) übergeht, aus dessen äther. Lsg. beim Ausschütteln mit NaOH der *Monomethylester* (**IIe**) erhalten wird. Die freie **IIa** kann nicht wie Marrianolsäure im Hochvakuum durch Sublimation in ihr Anhydrid übergeführt werden, dagegen gelingt die Anhydrierung mit der *Benzyläthersäure* **IIb** in Pyridin-Essigsäureanhydrid zu *Benzylbisdehydromarrianolsäureanhydrid* (**VIa**), das beim Verschmelzen mit Harnstoff das *Benzylbisdehydromarrianolsäureimid* (**VIb**) liefert. **IIa** ist sowohl im Östrus- als auch im Uterustest an der Ratte, subcutan oder stomachal verabreicht, auch in Dosen von 1 mg völlig unwirksam. — 2. Die opt.-akt. *Bisdehydrodoisynolsäuren* (**IVa**): Kalischmelze von **I** oder **III** führte zu einem Gemisch von Säuren, aus dem durch geeignete pH-Einstellung 3 Fraktionen erhalten wurden. Fraktion A, physiol. unwirksame Begleitsäuren fallen bei pH 7,5; bei pH 5,8—6,8 fällt eine der beiden diastereoisomeren opt.-akt. *IVa-Säuren* (Fraktion B), bei niedrigem pH die andere Komponente (Fraktion C). Diese wurde mittels Diazomethan u. Dimethylsulfat in den linksdrehenden *Methyläther* des *Methylesters* **IVc** übergeführt, dessen Verseifung unter energischen Bedingungen zu **IVb** führte, woraus mit Pyridinhydrochlorid die freie Säure **IVa** mit einem oralen Schwellenwert im Östrustest an der Ratte von 0,05—0,1 γ entsteht. Sie ist somit die bei weitem wirksamste östrogene Verbindung. **IVb** zeigt dieselbe Wrkg., während sonst die Methyläther östrogenen Hormone zwar noch wirksam, ihre Aktivitäten aber beträchtlich herabgesetzt sind. Fraktion A lieferte mit CH₂N₂ u. (CH₃)₂SO₄ einen Ester u. daraus nach Verseifung eine unwirksame Säure. Aus Fraktion B wurde ein rechtsdrehender *Methoxymethylester* (**iso-IVc**) (die Formeln der Diastereoisomeren sind nicht unterschieden) erhalten, der durch Spaltung in **iso-IVb** u. **iso-IVa** überging. **iso-IVa** ist oral im Östrustest bis zu Dosen von 500 γ unwirksam. Dehydrierung von **IVa** u. **iso-IVa** mit Pd-Tierkohle in Ggw. von Aceton lieferte das gleiche *Phenanthrolderivat* (**Va**). Das *Benzoat* (**Vb**) ist ident. mit dem durch Dehydrierung der Doisynolsäure u. nachfolgender Benzoylierung entstandenen Produkt. UV-Absorptionsspektren von **IVa** besitzen Feinstruktur wie Naphthalinderivate.



- a) X = Y = Z = H
 b) X = Y = H; Z = (CH₂·C₆H₅)
 c) X = Y = H; Z = CH₃
 d) X = Y = CH₃; Z = H
 e) X = Z = H; Y = CH₃
 f) X = Y = Z = CH₃
 g) X = H; Y = Z = CH₃

- a) X = O
 Z = CH₂·C₆H₅
 b) X = NH
 Z = CH₂·C₆H₅



- a) X = Y = H
 b) X = H; Y = CH₃
 c) X = Y = CH₃

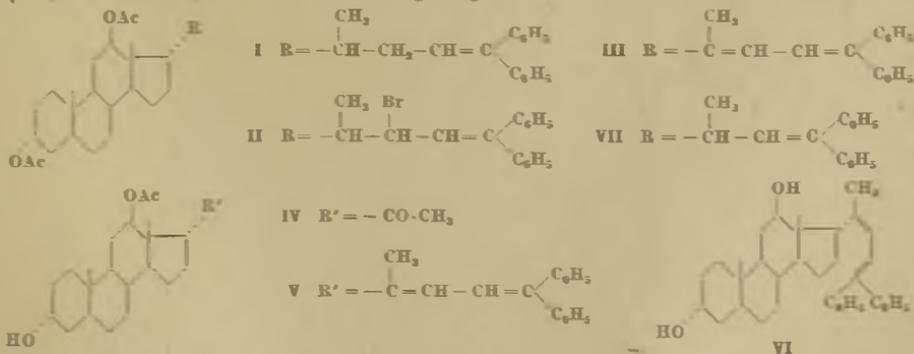
- a) Y = H
 b) Y = COC₆H₅

Versuche: *Equileninbenzyläther* (**Ia**), C₂₆H₂₄O₂, aus *Equilenin-K* mit Benzylchlorid in A., F. 178°, [α]_D²⁰ = +68°, +71°. — *Bisdehydromarrianolsäure* (**IIa**), C₁₈H₁₈O₅, aus **IIb** mit Pd-CaCO₃ u. H₂, F. 238—240°, [α]_D²⁰ = +102°, +103,5°. — *Benzylbisdehydromarrianolsäure* (**IIb**), C₂₆H₂₄O₅, aus einer *Equileninbenzyläthersuspension* in CH₃OH unter gleichzeitiger Zugabe von KOH in H₂O-CH₂OH u. J₂ in CH₃OH, F. 185—187°, [α]_D²⁰ = +84°, +83°. — *Bisdehydromarrianolsäuredimethylester* (**IIc**), C₂₀H₂₂O₆, aus **IIa** mit CH₂N₂ in Ae., F. 140°, [α]_D²⁰ = +105°, +109°. — *Bisdehydromarrianolsäuremonomethylester* (**IIe**), durch mehrmaliges Ausziehen einer äther. Lsg. von **IIc** mit 2nNaOH, F. 181 bis 182°, nach dem Sintern 175°. — *Benzylbisdehydromarrianolsäureanhydrid* (**VIa**),

$C_{25}H_{42}O_6$, aus IIa in Acetanhydrid-Pyridin, F. 212–213°, $[\alpha]_D^{20} = +88^\circ, +85^\circ$. — *Benzylbisdehydromarrianolsäureimid* (VIb), $C_{25}H_{33}O_3N$, aus VIa durch Schmelzen mit Harzstoff bei 140–150°, F. 247°. — *Methylbisdehydromarrianolsäure* (IIc), $C_{19}H_{29}O_6$, durch gleichzeitige Zugabe von KOH in H_2O CH_3OH u. J_2 in CH_3OH zu einer Suspension von Equileninmethyläther in CH_3OH , F. 216–218°, $[\alpha]_D^{22} = +104^\circ, +106^\circ$. — *Bisdehydromarrianolsäure* (IIa), aus IIc durch Schmelzen mit Pyridinhydrochlorid, F. 243 bis 244°. — *Methylbisdehydromarrianolsäuredimethylester* (IIIf), $C_{27}H_{34}O_5$, aus IIc mit CH_3N_2 in Ae., F. 139°, $[\alpha]_D^{20} = +116^\circ, +118^\circ$. — *Methylbisdehydromarrianolsäuremonomethylester* (IIg), $C_{20}H_{32}O_5$, durch Erwärmen von IIIf mit A. u. 2n NaOH, F. 192°, $[\alpha]_D^{20} = +90^\circ, +92^\circ$. — α -*Dihydroevülenin* (III), $C_{18}H_{26}O_3$, durch Hydrierung von I mit Ni-Katalysator nach RUPE, F. 241–248°, $[\alpha]_D^{20} = +51^\circ$. — Kalischmelze von III u. I ergab 3 Fraktionen, aus denen jeweils die gleichen Endprodd. isoliert wurden. Fraktion C: *1-n-7-Methylbisdehydrodoisynsäuremethylester* (IVc), $C_{23}H_{34}O_3$, aus Fraktion C in äther. Lsg. von CH_3N_2 u. anschließender Behandlung mit $(CH_3)_2SO_3$, F. 103–104°, $[\alpha]_D^{20} = -116^\circ$. — *1-n-7-Methylbisdehydrodoisynsäure* (IVb), $C_{19}H_{22}O_3$, aus IVc durch Verseifung mit KOH in A.-W., F. 219–221°, $[\alpha]_D^{20} = -103^\circ$. — *1-n-Bisdehydrodoisynsäure* (IVa), $C_{18}H_{20}O_3$, aus IVb durch Schmelzen mit Pyridinhydrochlorid, F. 161–162°. — Fraktion B: *d-Iso-7-methylbisdehydrodoisynsäuremethylester* (iso-IVc), $C_{20}H_{24}O_3$, aus Fraktion B mit CH_3N_2 u. $(CH_3)_2SO_3$, F. 99°, $[\alpha]_D^{18} = +25^\circ$. — *d-Iso-7-methylbisdehydrodoisynsäure* (iso-IVb), $C_{18}H_{22}O_3$, durch Verseifung von iso-IVc, F. 184–185°, $[\alpha]_D^{20} = +34^\circ$. — *d-Iso-bisdehydrodoisynsäure* (iso-IVa), $C_{18}H_{20}O_3$, aus IVb durch Schmelzen mit Pyridinhydrochlorid in N_2 -Atmosphäre, F. 254–258°, $[\alpha]_D^{21} = +33^\circ$. — Fraktion C: Veresterung mit CH_3N_2 u. anschließende Methylierung mit $(CH_3)_2SO_3$, Reinigung mit Al_2O_3 -Säule ergab Verb. vom F. 191°, $[\alpha]_D^{20} = +246^\circ$, daraus durch Verseifung eine Säure vom F. 230–232°. — Dehydrierung von IVa bzw. iso-IVa durch Erhitzen in Ggw. von Pd-Tierkohle u. Aceton im Bombenrohr 6 Stdn. bei 320° führte zum rohen *Phenanthrol*, aus dem nach SCHOTTEN-BAUMANN das *Benzoat* (Vb), $C_{24}H_{30}O_2$, F. 193°, dargestellt wurde. (Helv. chim. Acta 28, 991–1003, 1. 8. 1945, Basel, Forschungslabor. der Ciba A. G.)

359 4000

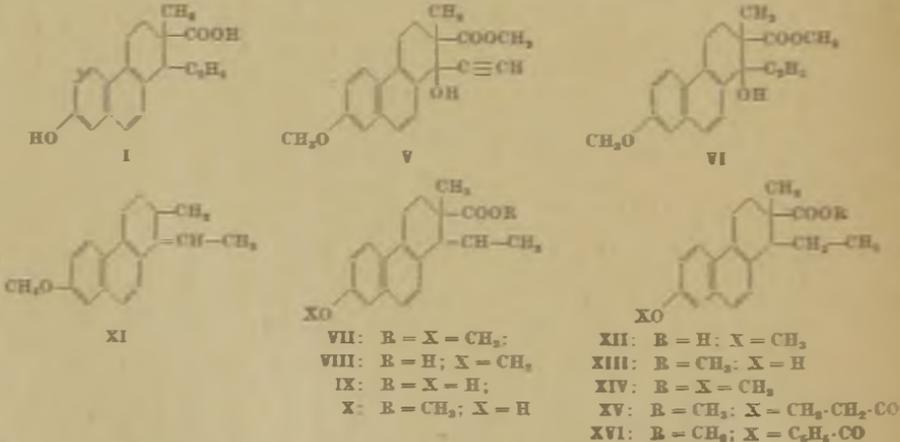
Ch. Meystre, L. Ehmann, R. Neher und K. Miescher, *Über Steroide*. 42. Mitt. Ein einfacher Abbau der Gallensäurenseitenkette zur Methylketonstufe. II. (41. vgl. vorst. Ref.) Die von MEYSTRE, FREY, WITTSCHNIG u. MIESCHER (vgl. Helv. chim. Acta 27, [1944.] 1815) beschriebene Bromierung des Δ^{22} -3 α -12 β -Diacetoxy-24,24-diphenylcholens (I) mit N-Bromsuccinimid zu Δ^{22} -3 α -12 β -Diacetoxy-22-brom-24,24-diphenylcholen (II) wird durch Belichtung verbessert. Aus II erhält man mit Eisessig oder durch Kochea mit CCl_4 3 α -12 β -Diacetoxy-24,24-diphenylcholadien (III), mit einer Lsg. von Natriumäthylat in A. das $\Delta^{20,22}$ -3 α -Oxy-12 β -acetoxy-24,24-diphenylcholadien (V), mit A. III u. V. III wird mit Chromsäure oxydiert u. zum 3 α -Oxy-12 β -acetoxypregnanon-(20) (IV) verseift: die Ausbeute an IV ist 5 mal größer als die von HOEHN u. MASON (vgl. C. 1939, I. 4769) unter Verwendung des WIKLANDSchen Abbaus erhaltene. N-Bromphthalimid, das von ZIEGLEB (vgl. C. 1942, II. 2683) als weniger geeignetes Bromierungsmittel erachtet wurde, liefert bei der Bromierung von I unter Belichtung ähnliche Ausbeuten wie N-Bromsuccinimid. Die Bromierung von Δ^{22} -3 α -12 β -Diacetoxy-23,23-diphenylnorcholen (VII) mit N-Bromsuccinimid ist nicht gelungen.



Versuche: 3 α -12 β -Diacetoxy-24,24-diphenylcholadien (III), $C_{30}H_{40}O_4$, aus Δ^{22} -3 α -12 β -Diacetoxy-24,24-diphenylcholen (I) durch 15 Min. Kochen mit Bromsuccinimid bzw. Bromphthalimid in CCl_4 unter Belichtung, Abfiltrieren, weiteres 4 std. Kochen u. Eindampfen. Aus Aceton dimorphe Krystalle, F. 144–146° bzw. 184°. Ausbeute mit

Bromsuccinimid 82%, mit Bromphthalimid 81% — $\Delta^{2,3}\alpha,12\beta$ -Dioxy-24,24-diphenylcholadien (VI), $C_{28}H_{40}O_2$, aus $\Delta^{2,3}\alpha,12\beta$ -Oxy-12 β -acetoxy-24,24-diphenylcholadien (V) durch 2std. Kochen mit wss.-alkohol. KOH, aus Methanol Nadeln, F. ab 124° (unschärf). — $\Delta^{2,3}\alpha,12\beta$ -Diacetoxy-22-brom-24,24-diphenylcholen (II), $C_{28}H_{34}O_4Br$, aus I durch Kochen mit Bromsuccinimid in CCl_4 (7 Min.) unter Belichtung. Nahezu farbloses Pulver; Zers. zwischen 85 u. 90°. V aus II durch Umsetzung mit Natriumäthylat u. A. in Hexan, aus A. Krystalle, $C_{28}H_{40}O_2$, F. 222—226°. III aus II durch 6std. Schütteln mit Eisessig-Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat in Hexan. (Helv. chim. Acta 28. 1252 bis 1255. 15/10.1945.) 358.4000

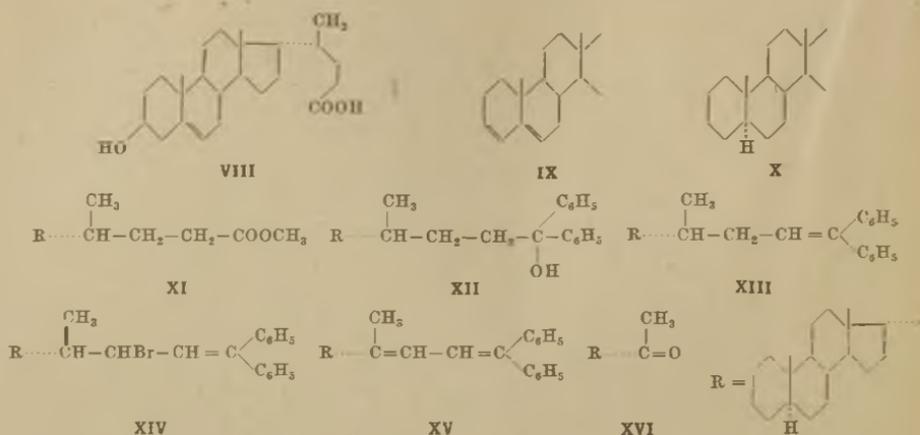
J. Heer, J. R. Billeter und K. Miescher, Über Steroide. 43. Mitt. Totalsynthese der racemischen Bisdehydrooisynolsäuren. Über östrogene Carbonsäuren. IV. (42. vgl. vorst. Ref.; III vgl. vorst. Ref.) Vff. beschreiben die Synth. zweier rac. Bisdehydrooisynolsäuren (I). Ausgehend von der Clovesäure (II) wurde über das 1-Keto-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren (III) der 1-Keto-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester (IV) erhalten. IV lieferte mit C_2H_5MgBr ein Gemisch der beiden epimeren Carbinole, 1-Äthyl-1-oxy-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester (VIa u. VIb), die auch aus IV mit Na-Acetylenid in fl. NH_3 u. nachfolgender Hydrierung der ungesättigten Carbinole Va u. Vb gewonnen werden konnten. Abspaltung von H_2O aus VI mit J_2 in $CHCl_3$ bzw. mit 90% ig. HCOOH führte zu zwei cis-trans-isomeren 1-Äthyliden-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylestern (VIIa u. VIIb), deren Verseifung zwei Carbonsäuren, VIIa u. VIIb, liefert, die beide beim Schmelzen CO_2 abspalten u. in die gleiche Verb., vermutlich 1-Äthyliden-2-methyl-7-methoxytetrahydrophenanthren (XI), übergehen. Mit alkohol. KOH ließ sich VIII in die Oxycarbonsäure IXb überführen. Die isomere IXa-Säure ist nicht isolierbar. IXb führte mit CH_3N_2 zum Methylester Xb, weitere Behandlung mit $(CH_3)_2SO_4$ zu VIIb. Hydrierung von VIIa u. VIIb lieferte die beiden stereoisomeren 7-Methylbidehydrooisynolsäuren (XII, n u. XII, iso), wobei es möglich war, die Bedingungen so zu wählen, daß prakt. nur XII, n entstand. Aus XII waren mit Pyridinhydrochlorid die entsprechenden freien Oxycarbonsäuren (I) erhältlich, die auf Grund verschied. Acidität getrennt wurden. Aus I wurden die beiden Methylester XIII u. hieraus mit $(CH_3)_2SO_4$ die 7-Methoxyderivate (XIV) dargestellt. XIV entstand auch aus XII mit CH_2N_2 bzw. aus VII durch Hydrierung. Partielle Verseifung von XIV ergab XII. Aus XIII waren die 7-Propionate (XV) sowie die 7-Benzoate (XVI) erhältlich. Absorptionsspekt. von XIV, n gleicht dem von Equilenin u. von β -Naphthol. (Näheres im Original.) XII, n zeigt im Östruestest an der Ratte dieselbe hohe orale Wrkg. wie die freie Oxyssäure, ebenso XIII, n u. XIV, n. In ölig. Leg. subcutan verabreicht, weisen diese Carbonsäureester eine verlängerte Wrkg. auf, die noch ausgeprägter bei XV, n u. XVI, n in Erscheinung tritt.



Versuche: 1-Äthyl-1-oxy-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester (VIa u. VIb), $C_{28}H_{40}O_4$, a) durch Behandeln von IV in Bzl. mit einer GRIGNARD-Lsg. von Mg in Ae. u. C_2H_5Br , Nadeln, F. 153° (VIa) zu 67% der Theorie, aus den Mutterlagen zu 1,3% der Theorie VIb, F. 124—127°; b) 1-Äthyl-1-oxy-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester (Va u. Vb), $C_{28}H_{40}O_4$, durch Eintropfen einer Aufschwemmung von IV in Ae. in eine $NaC\equiv CH$ -Lsg. in fl. NH_3 bei -60° . Trennung in Va, F. 135,5°, u. Vb, F. 125°, Ausbeuten im Verhältnis 20:1. —

2. Hydrierung des Gemisches von Va u. Vb in A. mit Pt, VIa, F. 153°, u. VIb, F. 124 bis 127°. — 1-Äthyliden-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester (VIIa u. VIIb), C₂₀H₂₂O₄, a) durch Wasserabspaltung aus VIa mit 90%ig. HCOOH, VIIa, halbkugelige Drusen, F. 134—137°; VIIb, Rhomben, F. 118—119°; b) Wasserabspaltung aus VIa durch 1std. Kochen in J₂·CHCl₃ lieferte wie oben VIIa u. VIIb; c) VIIa bzw. VIIb konnten jeweils durch 12std. Kochen mit 90%ig. HCOOH teilweise in ihre Isomeren übergeführt werden. — 1-Äthyliden-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure (VIIIa u. VIIIb), C₁₉H₂₀O₃, a) VIIIa durch Verseifung von VIIa mit KOH in wenig H₂O/C₂H₅OH, F. 213—215° Zers.; b) VIIIb ebenfalls durch Verseifung aus VIIb, F. 185—186° Zers.; c) Decarboxylierung von VIIIa u. VIIIb jeweils durch Erhitzen auf 210° lieferte vermutlich 1-Äthyliden-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren (XI), C₁₈H₂₀O, jeweils F. 101,5—102,5°, keine F.-Depression. — 1-Äthyliden-2-methyl-7-oxo-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure (IXb), C₁₈H₁₈O₃, durch Erhitzen eines Gemisches von VIIIa u. VIIIb mit KOH/CH₃OH (5 Stdn. 200°), F. 215—216° Zers., ebenfalls durch Verseifung von VIIa u. VIIb. — 1-Äthyliden-2-methyl-7-oxo-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester (Xb), C₁₉H₂₀O₃, aus IXb mit äther. CH₂N₂, F. 209—211°. — Bisdehydrodoisynsäure (n-I), C₁₈H₂₀O₃, 1. durch Hydrieren von VIIIa in wss. NaOH mit Ni-Katalysator nach RUPE während 6 Stdn. unter H₂ u. anschließender Behandlung dieser 7-Methylbisdehydrodoisynsäure (n-XII) mit Pyridinhydrochlorid bei 180°, aus CH₃OH, Blättchen, F. 204°; 2. durch Behandlung von VIIIb wie oben; 3. Hydrierung von IXb wie oben gab weitgehend reine n-I, F. 196 bis 202°. — n-Bisdehydrodoisynsäuremethylester (n-XIII), C₁₉H₂₂O₃, aus n-I mit äther. CH₂N₂, Blättchen, F. 117°. — n-7-Methylbisdehydrodoisynsäuremethylester (n-XIV), C₂₀H₂₄O₃, a) durch Methylierung von n-XIII mit (CH₃)₂SO₄, F. 76—78°; b) aus n-XII mit CH₂N₂; c) durch Hydrierung von VII mit PtO₂ in A. neben iso-XIV. — n-7-Methylbisdehydrodoisynsäure (n-XII), C₁₉H₂₂O₃, durch Verseifung von n-XIV mit KOH, F. 228—230°, n-XII geht mit Pyridinhydrochlorid wieder in n-I über. — Propionat von n-XIII (n-XV), C₂₂H₂₆O₄, aus n-XIII mit Propionsäureanhydrid in Pyridin, F. 89—90°. — Benzoat von n-XIII (n-XVI), C₂₆H₂₆O₄, nach SCHOTTEN-BAUMANN, F. 130—132°. — Isobisdehydrodoisynsäure (iso-I), C₁₈H₂₀O₃, durch Hydrierung eines Gemisches von VIIIa u. VIIIb in wss. Na₂CO₃ mit Ni-Katalysator u. anschließender Ätherspaltung mit Pyridinhydrochlorid, Blättchen, F. 238—240°. — Isobisdehydrodoisynsäuremethylester (iso-XIII), C₁₉H₂₂O₃, aus iso-I mit CH₂N₂, F. 200—201°. — Iso-7-methylbisdehydrodoisynsäuremethylester (iso-XIV), C₂₀H₂₄O₃, aus iso-XIII mit (CH₃)₂SO₄, F. 117—118,5°, ebenfalls aus iso-XII mit CH₂N₂ oder durch Hydrierung von VII neben n-XIV. — Iso-7-methylbisdehydrodoisynsäure (iso-XII), C₁₉H₂₂O₃, durch Verseifung von iso-XIV, F. 204—206°. iso-XIII führte bei Behandlung mit Pyridinhydrochlorid zu iso-I. — Propionat von iso-XIII (iso-XV), C₂₂H₂₆O₄, aus iso-XIII u. Propionsäureanhydrid in Pyridin, F. 102 bis 103°. — Benzoat von iso-XIII (iso-XVI), C₂₆H₂₆O₄, aus iso-XIII nach SCHOTTEN-BAUMANN, F. 136—138° (Helv. chim. Acta 28. 1342—54. 15/10. 1945.) 359.4000

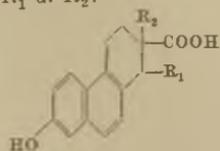
Ch. Meystre und K. Miescher, Über Steroide. 44. Mitt. Ein einfacher Abbau der Gallensäurenseitenkette zur Methylketonstufe. III. Der Abbau der Cholsäure und der Allocholansäure. (43. vgl. vorst. Ref.; II. vgl. vorvorst. Ref.) Abbau der Cholsäure. Während beim stufenweisen Abbau der Cholsäure nach BARBIER u. LOQUIN (MORSMAN, STEIGER u. REICHSTEIN, C. 1937. I. 2987) nach 14 Reaktionsstufen 3.7.12-Triacetoxypregnan-20-on (V) in nur 2,5%ig. Ausbeute erhalten wurde, bekommen Vff. unter Verwendung der MIESCHERschen Abbaumeth. (vgl. vorvorst. Ref.) das entsprechende 3α.7α-Dioxy-12 β-acetoxypregnan-20-on (VI) in 30%ig. Ausbeute. — Vff. stellen aus Δ²³.3α.7α.12 β-Triacetoxy-24.24-diphenylcholen (I) mit Bromsuccinimid das wenig beständige Δ²³.3α.7α.12 β-Triacetoxy-22-brom-24.24-diphenylcholen (II) dar, das unter HBr-Abspaltung in das Δ^{20.23}.3α.7α.12 β-Triacetoxy-24.24-diphenylcholadien (III) übergeht. III wird nicht isoliert u. zu Δ^{20.23}.3α.7α.12 β-Trioxy-24.24-diphenylcholadien (IV) verseift. IV wird durch Acetylierung in III zurückverwandelt. III wird oxydiert u. partiell zu VI verseift. Weitere Verseifung von VI oder V liefert in geringer Ausbeute 3α.7α.12 β-Trioxy-pregnan-20-on (VII). Acetylierung von VI führt wieder zu V. Ausbeute des Abbaus I → VI ohne Reinigung der Zwischenstufen 39,3%. — Abbau der Allocholansäure (X). — X wird durch Überführung der Δ⁶-3 β-Oxycholansäure (VIII) in Choladiensäure (IX) u. Hydrierung von IX dargestellt. Aus X wird der Allocholansäuremethylester (XI) hergestellt, der mit Phenyl-MgBr in das 24.24-Diphenyl-24-oxyallocholan (XII) übergeführt wird. Aus XII entsteht durch Wasserabspaltung Δ²³.24.24-Diphenylallocholen (XIII), das mit Bromsuccinimid unter Bldg. der Bromverb. (XIV) umgesetzt wird. XIV wird nicht isoliert u. unter HBr-Abspaltung in Δ^{20.23}.24.24-Diphenylallocholadien (XV) umgewandelt, das durch Oxydation in das Allopregnan-20-on (XVI) übergeführt wird. Ausbeute an XVI ohne Reinigung der Zwischenprod. 44,4%.



Versuche (alle FF. korr.): Cholsäurereihe. — Δ^{23} -3 α .7 α .12 β -Triacet-
oxy-22-brom-24.24-diphenylcholen (II), aus I durch Kochen mit Bromsuccinimid in CCl_4 . —
 $\Delta^{20,23}$ -3 α .7 α .12 β -Triacetoxy-24.24-diphenylcholadien (III), aus II durch 8 Std. Kochen
der CCl_4 -Lsg. von II. — $\Delta^{20,23}$ -3 α .7 α .12 β -Trioxy-24.24-diphenylcholadien (IV), aus III
durch 2 Std. Kochen mit wss.-alkoh. KOH, aus Methanol-W. Nadeln, $[\alpha]_D^{26} = +87^\circ \pm 4^\circ$
($c = 1,009$ in Chlf.). — III aus IV durch Erhitzen mit Pyridin u. Essigsäureanhydrid,
Floeken, F. 106—116°. — 3 α .7 α -Dioxy-12 β -acetoxypregnan-20-on (V), aus III durch
Oxydation mit CrO_3 in Eisessig u. Veresterung mit K_2CO_3 in Methanol-W., aus Iso-
propyläther Nadeln, F. 232—234°, $[\alpha]_D^{23} = +58^\circ \pm 4^\circ$ ($c = 0,714$ in Chlf.). — 3 α .7 α .12 β -
Trioxypregnan-20-on (VII), aus VI durch Kochen mit wss.-alkohol KOH, aus Aceton-W.
Krystalle, F. 120—127°. — V aus VI durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Pyridin,
aus Ae.-Pentan Krystalle, F. 134—135°; aus Hexan Krystalle, F. 156—161° (dimorph),
 $[\alpha]_D^{25} = +126,5^\circ \pm 4^\circ$ ($c = 0,638$ in A.). — Allocholansäurereihe. — Chola-
diensäure (IX), aus VIII durch trockene Dest. bei 11 mm, aus A. Krystalle, F. 138—148°. —
Allocholansäure (X), aus IX durch Hydrierung mit Pt in Ae.-Eisessig. — Allocholansäure-
methylester (XI), aus X mit CH_2N_2 , aus Aceton Krystalle, F. 92—94°. — 24.24-Diphenyl-
24-oxyallocholan (XII), aus XI mit Phenyl-MgBr in Bzl.-Ae., aus Aceton Krystalle, F. 148
bis 156°. — Δ^{23} -24.24-Diphenylallocholen (XIII), aus XII durch 1 Std. Kochen der benzol.
Lsg. mit wenig Jod, aus Chlf.-Aceton, F. 171—177°. — $\Delta^{20,23}$ -24.24-Diphenylallo-
choladien (XV), aus XIII durch Kochen mit Bromsuccinimid u. anschließend mit Dimethyl-
anilin in CCl_4 , aus A. Krystalle, F. 160—162°, $[\alpha]_D^{23} = +48^\circ \pm 4^\circ$ ($c = 0,798$ in Chlf.). —
Allopregnan-20-on (XVI), aus XIII über XV ohne Reinigung der Zwischenprodd. durch
Eindampfen der mit Bromsuccinimid behandelten u. 3 Std. gekochten Lsg. von XVI
in Chlf. u. Oxydation des Rückstands in 80% ig. Essigsäure bei 20°, aus Methanol Krystalle,
F. 136—139°; Semicarbazon, F. 260° Zers. (Helv. chim. Acta 28. 1497—1506. 1/12.
1945.)

358.4000

J. Heer und K. Miescher, Über Steroide. 45. Mitt. Darstellung homologer Bisdehydro-
doisynolsäuren. Über östrogene Carbonsäuren. V. (44. vgl. vorst. Ref.; IV. vgl. vorvorst.
Ref.) Vff. untersuchten am Beispiel der Homologen der Bisdehydrodoisynolsäuren (VI_d)
die Beziehungen zwischen Konst. u. Wirksamkeit unter Variierung der Substituenten
R₁ u. R₂:

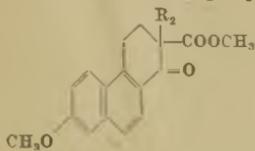


- a) R₁ = CH₃; R₂ = CH₃
b) R₁ = C₆H₅; R₂ = C₆H₅
c) R₁ = C₆H₅; R₂ = C₃H₇
d) R₁ = C₆H₅; R₂ = CH₃

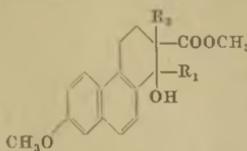
1. 1.2-Dimethyl-7-oxy-1.2.3.4-tetra-
hydrophenanthren-2-carbonsäuren (n-
VI_a u. iso-VI_a); aus dem 1-Keto-
2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahy-
drophenanthren-2-carbonsäuremethyle-
ster (I_a) wurde mit CH_3MgBr das
1.2-Dimethylcarbinol (II_a) u. daraus

unter H_2O -Abspaltung mit HCOOH der 1-Methyliden-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetra-
hydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester (III_a) erhalten. Verseifung u. nachfolgende
Hydrierung führte in stark alkal. Medium fast ausschließlich zur n. 1.2-Dimethyl-7-metho-
xy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure (n-Va), während bei Hydrierung in
schwach sodaalkal. Lsg. auch die Isosäure (iso-Va) entstand (bei der n. Form steht ver-
mutlich R₁ zur COOH-Gruppe in trans-, bei der iso-Form in cis-Stellung). Beide Va
wurden mittels Pyridinhydrochlorid in die freien Oxy-carbonsäuren (n-VI_a u. iso-VI_a)

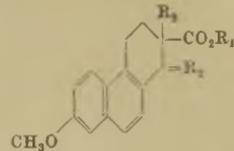
übergeliefert, aus denen mit Diazomethan ihre Ester (VIIa) u. nach anschließender Behandlung mit (CH₃)₂SO₄ ihre Äther-Ester (VIIIa) entstanden:



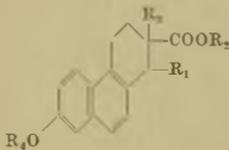
- I a) R₁ = CH₃
 b) R₂ = C₂H₅
 c) R₂ = C₃H₇(n)
 d) R₂ = H



- II a) R₁ = R₂ = CH₃
 b) R₁ = R₂ = C₂H₅
 c) R₂ = C₂H₅; R₃ = C₃H₇



- III a) R₁ = CH₃; R₂ = CH₂; R₃ = CH₃
 b) R₁ = CH₃; R₂ = C₂H₅; R₃ = C₂H₅
 c) R₁ = CH₃; R₂ = C₂H₄; R₃ = C₃H₇
 IV a) R₁ = H; R₂ = CH₂; R₃ = CH₃
 b) R₁ = H; R₂ = C₂H₄; R₃ = C₂H₅
 c) R₁ = H; R₂ = C₂H₄; R₃ = C₃H₇

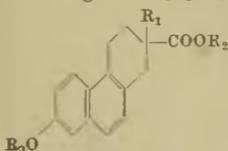


- VI a) R₁ = R₂ = R₃ = CH₃; R₄ = H
 b) R₁ = R₃ = C₂H₅; R₂ = CH₃; R₄ = H
 c) R₁ = C₂H₅; R₂ = CH₃; R₃ = C₃H₇; R₄ = H
 d) R₁ = C₂H₅; R₂ = R₃ = CH₃; R₄ = H

- V a) R₁ = R₃ = R₄ = CH₃; R₂ = H
 b) R₁ = R₃ = C₂H₅; R₂ = H; R₄ = CH₃
 c) R₁ = C₂H₅; R₂ = H; R₃ = C₃H₇; R₄ = CH₃
 d) R₁ = C₂H₅; R₂ = H; R₃ = R₄ = CH₃

- VIII a) R₁ = R₂ = R₃ = R₄ = CH₃
 b) R₁ = R₂ = C₂H₅; R₃ = R₄ = CH₃
 c) R₁ = C₂H₅; R₂ = R₄ = CH₂; R₃ = C₃H₇
 d) R₁ = C₂H₅; R₂ = R₃ = R₄ = CH₃

2. 1.2-Diäthyl-7-oxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuren (n-VIb) u. iso-VIb): aus dem 2-Äthylketoester (Ib) wurde mit Äthyl-MgBr 1-Oxy-1.2-diäthyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester (IIb) u. daraus mit HCOOH unter H₂O-Abspaltung 1-Äthyliden-2-äthyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester (IIIb) erhalten. Es wurde wie unter 1. weiter verfahren u. die diastereomeren Oxycarbonsäuren (n-VIb u. iso-VIb) mit der CO₂-Meth. getrennt, die dann sowohl in ihre Ester (n-VIIb u. iso-VIIb) als auch in ihre Äther-Ester (n-VIIIb u. iso-VIIIb) übergeführt wurden. 3. 1-Äthyl-2-n-propyl-7-oxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuren (n-VIc u. iso-VIc): ganz analog liefert der 2-n-Propylketoester (Ic) den 1-Oxy-1-äthyl-2-propyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester (IIc), der über IIIc, IVc u. Vc in das Gemisch der diastereomeren Oxysäuren (n-VIc u. iso-VI) übergeführt wurde, welches nach der CO₂-Meth. in die reinen Komponenten zerlegt wurde, die dann weiter die Ester (n-VIIc u. iso-VIIc) sowie ihre Äther-Ester (n-VIIIc u. iso-VIIIc) liefern. Die III- u. IV-Verb. traten je in 2 stereoisomeren Formen auf. — 4. 7-Oxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure (XIa): Der Ketocarbonsäureester Id wurde nach CLEMENSEN red., u. die als Hauptprod. erhaltene Carbonsäure mit CH₂N₂ versetzt, wonach der 7-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester (IXa) isoliert wurde, der dann über die Methoxysäure (Xa) zu XIa führte. — 5. 2-Methyl-7-oxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure (XIb): Red. des 2-Methylketocarbonsäureesters (Ia) nach CLEMENSEN u. anschließende Veresterung mit CH₂N₂ führte zum 2-Methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester (IXb), der über die Methoxysäure (Xb) zur freien Oxysäure (XIb) führte. — 6. Physiol. Wirksamkeit (ausgeführt von E. Tschopp): Die Säuren der „iso“-Reihe zeigen geringe bis keine Wrkg., nur das 1.2-Dimethylderiv. (VIa) erreicht einen Schwellenwert von 70 γ. Die Wrkg. der „normalen“ Säuren ist durchweg von der Applikationsweise unabhängig: VIa u. VIc erreichen die Wirksamkeit des früher beschriebenen VI d (0,1—0,2 γ), VIb fällt etwas ab (0,3—0,5 γ). Die absol. Wirksamkeit der Carbonsäuren ist auch hier sehr viel größer (100—600 mal) als bei den entsprechenden Ketonen der Equilenreihe. Bei Fehlen der Alkylgruppen in 1- u. 2-Stellung wird der Östrus kaum mehr beeinflusst, wonach die hohe Wrkg. an die Anwesenheit beider cis-ständiger Alkylgruppen gebunden erscheint.



- IX a) R₁ = H; R₂ = R₃ = CH₃ X a) R₁ = R₂ = H; R₃ = CH₃
 b) R₁ = R₂ = R₃ = CH₃ b) R₁ = R₃ = CH₃; R₂ = H

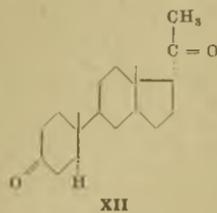
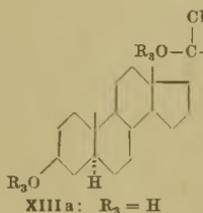
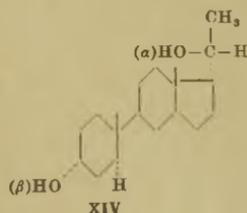
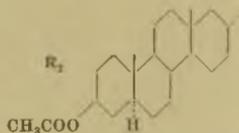
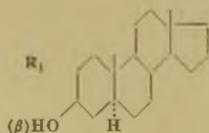
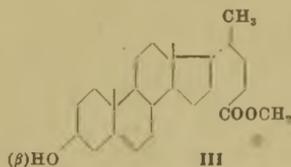
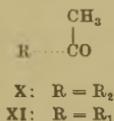
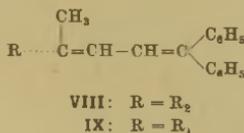
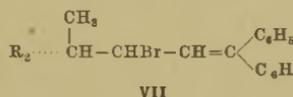
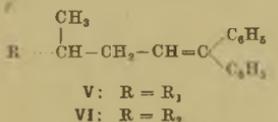
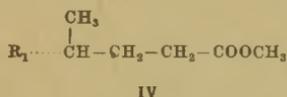
- XI a) R₁ = R₂ = R₃ = H
 b) R₁ = CH₃; R₂ = R₃ = H

Versuche: 1. 1-Oxy-1.2-dimethyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester (IIa), C₁₉H₂₂O₄, aus Ia in Bzl. u. einer GRIGNARD-Lsg. von Mg in

Ae/CH₂Br, Nadeln, F. 135—136°. — *1-Methyliden-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester* (IIIa), C₁₉H₂₀O₃, aus IIa durch Kochen mit 90% ig. HCOOH, F. 96°. — *1-Methyliden-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure* (IVa), C₁₅H₁₆O₃, aus IIIa durch Verseifung mit KOH, Nadeln, F. 189° Zers. — *n-1.2-Dimethyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure* (Va), C₂₁H₂₂O₃, aus IVa durch Hydrieren mit RUPP-Ni, Blättchen, F. 228°. — *n-1.2-Dimethyl-7-oxo-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure* (n-VIa), C₁₇H₁₈O₃, aus Va mit Pyridinhydrochlorid, Plättchen, F. 249—250°. — *Iso-1.2-dimethyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure* (iso-Va), C₂₁H₂₂O₃, aus IVa in einer Lsg. von Na₂CO₃ in H₂O in Ggw. von Ni-Katalysator unter H₂, F. 183—185°. — *Iso-1.2-dimethyl-7-oxo-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure* (iso-VIa), C₁₇H₁₆O₃, aus iso-Va mit Pyridinhydrochlorid, Plättchen, F. 244—245°. — *n- u. iso-1.2-Dimethyl-7-oxo-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester* (n-VIIa u. iso-VIIa), C₁₉H₂₀O₃, jeweils aus n-VIa bzw. iso-VIa mit äther. CH₂N₂-Lsg., n-VIIa: F. 154,5—155°; iso-VIIa: F. 161—162°. — *n- u. iso-1.2-Dimethyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester* (n-VIIIa u. iso-VIIIa), C₁₉H₂₀O₃, aus n-Va u. iso-Va, mit CH₂N₂, n-VIIIa: F. 104—105°, iso-VIIIa: F. 71—72°. — *2. 1-Oxy-1.2-diäthyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester* (IIb), C₂₁H₂₆O₄, aus Ib in Bzl. u. einer GRIGNARD-Lsg. von Mg in Ae. u. Äthylbromid, kleine Nadeln, F. 131—132°. — *1-Äthyliden-2-äthyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester* (IIIb), C₂₀H₂₂O₃, aus IIb durch Erwärmen mit HCOOH, Nadelchen, F. 149,5—150,5°. — *1-Äthyliden-2-äthyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure* (IVb), C₂₀H₂₂O₃, durch Verseifen von IIIb mit KOH, F. 198—200° Zers. — *Iso-1.2-diäthyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure* (iso-Vb), C₂₃H₂₆O₃, aus IVb durch Hydrierung mit Ni u. Isolierung aus dem anfallenden Diastereoisomergemisch, F. 196—198°. — *Iso-1.2-diäthyl-7-oxo-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure* (iso-VIb), C₁₉H₂₀O₃, aus iso-Vb mit Pyridinhydrochlorid, Plättchen, F. 264—266°. — *n-1.2-Diäthyl-7-oxo-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure* (n-VIb), C₁₉H₂₀O₃, aus dem Mutterlaugenprod. der beiden Isomeren Vb mit Pyridinhydrochlorid u. anschließender Trennung der beiden Diastereoisomeren mit CO₂, F. 191 bis 193°. — *n-1.2-Diäthyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure* (n-VIb), C₂₃H₂₆O₃, aus n-VIb mit CH₂N₂ u. (CH₃)₂SO₄, Rhomben, F. 183—185°. — *n-1.2-Diäthyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester* (n-VIIIb), C₂₁H₂₆O₃, aus n-Vb mit CH₂N₂, F. 69—70°. — *Iso-1.2-diäthyl-7-oxo-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester* (iso-VIIb), C₂₃H₂₆O₃, aus iso-VIb mit CH₂N₂, Plättchen, F. 196 bis 198°. — *Iso-1.2-diäthyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester* (iso-VIIIb), C₂₃H₂₆O₃, aus iso-VIIIb mit (CH₃)₂SO₄, platte Nadeln, F. 93—99°. — **3. 1-Oxy-1-äthyl-2-propyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester** (IIc), C₂₂H₂₈O₄, aus Ie in Bzl. u. einer GRIGNARD-Lsg. von Mg in Ae. u. Äthylbromid, F. 127 bis 128°. — **2-Form des 1-Äthyliden-2-propyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylesters** (IIIc-2), C₂₂H₂₆O₃, durch Dehydratisierung von IIc mit HCOOH, F. 111—112°. — **2-Form der 1-Äthyliden-2-propyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure** (IVc-2), C₂₁H₂₄O₃, durch Verseifung von IIIc-2, F. 185° Zers. — **1-Form der 1-Äthyliden-2-propyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure** (IVc-1), C₂₁H₂₄O₃, durch Verseifung des Mutterlaugenprod. von IIIc-2 mit KOH, F. 201 bis 203° — **1-Form des 1-Äthyliden-2-propyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylesters** (IIIc-1), C₂₂H₂₆O₃, durch Veresterung von IVc-1 mit CH₂N₂, F. 74—75°. — **1-Äthyl-2-propyl-7-oxo-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure** (n-VIc u. iso-VIc), C₂₀H₂₀O₃, durch Hydrierung von IVc-2 mit Ni-Katalysator u. anschließender Spaltung des Diastereoisomergemisches mit Pyridinhydrochlorid; Trennung der beiden Formen durch die CO₂-Meth.; iso-VIc: Plättchen, F. 250—252°; n-VIc: Nadelchen, F. 192—194°. — **n-1-Äthyl-2-propyl-7-oxo-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester** (n-VIIc), C₂₁H₂₂O₃, aus n-VIc mit CH₂N₂, kleine Plättchen, F. 148—149°. — **n-1-Äthyl-2-propyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester** (n-VIIIc), C₂₂H₂₆O₃, aus n-VIIIc mit (CH₃)₂SO₄, F. 111—112°. — **n-1-Äthyl-2-propyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure** (n-VIc), C₂₁H₂₀O₃, durch Verseifung von n-VIIIc, Drusen, F. 206—207°. — **Iso-1-äthyl-2-propyl-7-oxo-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester** (iso-VIIc), C₂₁H₂₀O₃, aus iso-VIc mit CH₂N₂, Plättchen, F. 155,5—156,5°. — **Iso-1-äthyl-2-propyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester** (iso-VIIIc), C₂₂H₂₆O₃, aus iso-VIc mit (CH₃)₂SO₄, F. 134,5—135,5°. — **Iso-1-äthyl-2-propyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure** (iso-Vc), C₂₁H₂₀O₃, durch Verseifung von iso-VIIIc mit großem Überschub an KOH, F. 156—157°. — **4. 7-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester** (IXa), C₁₇H₁₈O₃, aus Id durch Red. mit Zn-Amalgam/HCl u. nachfolgender Veresterung des sauren Reaktionsprod. mit CH₂N₂, Nadeln, F. 105—106°. — **7-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-**

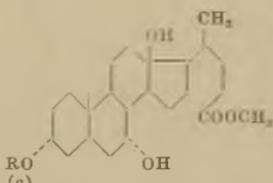
2-carbonsäure (Xb), C₁₆H₁₆O₃, durch Verseifung von IXa mit KOH, Nadeln, F. 201 bis 203°. — 7-Oxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure (XIa), C₁₅H₁₄O₃, aus Xa mit Pyridinhydrochlorid, F. 203—205°. — 5. 2-Methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethyl-ester (IXb), C₁₅H₂₀O₃, aus Ia durch Red. mit Zn-Amalgam/HCl u. anschließender Behandlung mit CH₂N₂, derbe Krystallnadeln, F. 107°. — 2-Methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure (Xb), C₁₇H₁₈O₃, durch Verseifung von IXb mit KOH, F. 220—221°. — 2-Methyl-7-oxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure (XIb), C₁₆H₁₆O₃, aus Xb mit Pyridinhydrochlorid, farblose Plättchen, F. 222—223°. (Helv. chim. Acta 28. 1506—21. 1/12. 1945.) 359.4000

Ch. Meystre und K. Miescher, Über Steroide. 46. Mitt. Ein einfacher Abbau der Gallensäureseitenkette zur Methylketonstufe. IV. Der Abbau der 3 β-Oxyallocholsäure und der 3α-Oxycholansäure (Lithocholsäure). (45. vgl. vorst. Ref.; III. vgl. vorvorst. Ref.) Der Abbau der Seitenkette mit Bromsuccinimid wird bei der 3 β-Oxyallocholsäure (I) u. der Lithocholsäure (II) durchgeführt. Das dabei aus I erhaltene Keton ist mit dem im Corpus luteum gefundenen Allopregnanolon (vgl. z. B. BUTENANDT u. WESTPHAL, Ber. dtsh. chem. Ges. 67. [1934.] 1440), das aus II gewonnene Keton mit dem von MARKER u. KAMM (C. 1938. I. 4188) aus Schwangerenarn isolierten „Epipregnanolon“ identisch. Das aus II erhaltene 3α-Oxypregnan-20-on (XXVIIIa) kann leicht in das im Harn gefundene 3α,20α-Pregnan-20-on (XXIXa) übergeführt werden. — Abbau von I. — Ausgehend von dem aus Cholesterin dargestellten Δ⁵-3 β-Oxycholensäuremethyl-ester (III) wird durch Hydrierung der 3 β-Oxyallocholsäuremethyl-ester (IV) u. daraus durch Umsetzung mit Phenyl-MgBr u. Wasserabspaltung das Δ²³-3 β-Oxy-24,24-diphenylallocholen (V) erhalten. V wird in das Δ²³-3 β-Acetoxy-24,24-diphenylallocholen (VI) übergeführt, aus dem mit Bromsuccinimid das wenig beständige Bromid (VII) erhalten wird. Aus VII entsteht unter HBr-Abspaltung Δ^{20,23}-3 β-Acetoxy-24,24-diphenylallocholadien (VIII), das zum Δ^{20,23}-3 β-Oxy-24,24-diphenylallocholadien (IX) verseift wird. Oxydation von VIII liefert 3 β-Acetoxyallopregnan-20-on (X) u. nach Verseifung 3 β-Oxyallopregnan-20-on (XI). Aus XI entsteht durch Oxydation Allopregnan-3,20-dion (XII). Bei der Red. von XI u. XII wird Allopregnan-3 β,20 α-diol (XIIIa) u. daraus durch Acetylierung Allopregnan-3 β,20 α-diol-

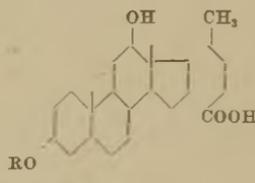


diacetat (XIIIb) erhalten. Abbau von II. — II wird, ausgehend vom Cholsäuremethyl-ester (XV) über den 3α-Acetoxy-7α,12β-dioxycholansäuremethyl-ester (XVI) u. den 3α-Acetoxy-7,12-diketocholansäuremethyl-ester (XVII) (vgl. GRAND u. REICHSTEIN, C. 1945. II.

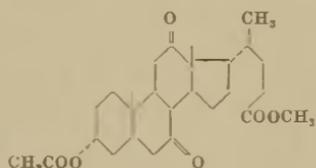
1495) erhalten. Ferner stellen die Vff. II durch Überführung von *Desoxycholsäure* (XVIII) in das *Desoxycholsäure-3-monosuccinat* (XIX) u. durch Oxydation u. Verseifung des *Succinats der 3 α -Oxy-12-ketocholansäure* (XXb) zu *3 α -Oxy-12-ketocholansäure* (XXa) dar (vgl. SCHWENK u. Mitarbeiter, C. 1945. II. 657). II wird in den *Lithocholsäuremethylester* (XXII) übergeführt. Aus XXII wird das *3 α -Oxy-24.24-diphenyl-24-oxycholan* (XXIII), daraus durch Wasserabspaltung das Δ^{23} -*3 α -Oxy-24.24-diphenylcholen* (XXIV) dargestellt. XXIV wird zum Δ^{23} -*3 α -Acetoxy-24.24-diphenylcholen* (XXV) acetyliert. Aus XXV wird durch Verseifung XXIV rein erhalten. Einwirkung von Bromsuccinimid auf XXV ergibt das wenig beständige Δ^{23} -*3 α -Acetoxy-22-brom-24.24-diphenylcholen* (XXVI), aus dem durch HBr-Abspaltung u. Nachacetylierung $\Delta^{20,23}$ -*3 α -Acetoxy-24.24-diphenylcholadien* (XXVIIb) entsteht. Aus XXVIIb wird das $\Delta^{20,23}$ -*3 α -Oxy-24.24-diphenylcholadien* (XXVIIa) erhalten. Durch Oxydation u. Verseifung entsteht aus XXVIIb das *3 α -Oxy-pregnan-20-on* (XXVIIIa), das nach Acetylierung das *3 α -Acetoxy-pregnan-20-on* (XXIX) liefert. Bei der Hydrierung u. Acetylierung geht XXVIIIa in das *Pregnan-3 α .20 α -diol-acetat* (XXIXa) über. Daraus entsteht durch Reacetylierung *Pregnan-3 α .20 α -dioldiacetat* (XXIXb). Aus den Mutterlaugen von XXIXb erhält man durch Verseifen das *Pregnan-3 α .20 β -diol* (XXXa) u. daraus durch Acetylierung das *Pregnan-3 α .20 β -dioldiacetat* (XXXb). Hydrierung von XXVIIa führt ebenfalls zu XXXa.



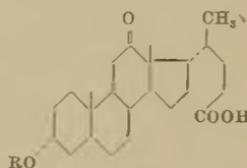
XV: R = H
XVI: R = CH₃CO-



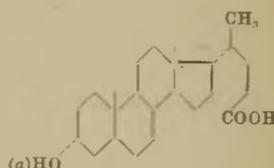
XVIII: R = H
XIX: R = HOOC-CH₂-CH₂-CO-



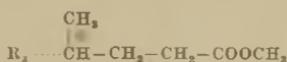
XXII



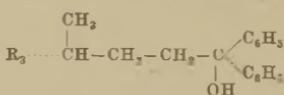
XXa: R = H
XXb: R = -CO-CH₂-CH₂-COOH



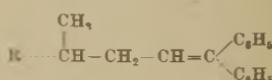
XXI



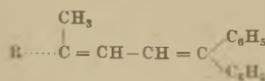
XXIII



XXIV



XXV: R = R₃
XXVI: R = R₄



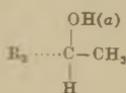
XXVIIa: R = R₂
XXVIIb: R = R₄



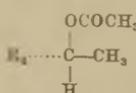
XXVI



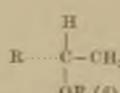
XXVIIIa: R = R₃
XXVIIIb: R = R₄



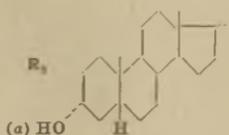
XXIX a



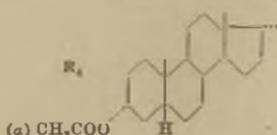
XXIX b



XXXa: R = R₂ R₂ = H
XXXb: R = R₄; R₂ = CH₃CO-



(a) HO

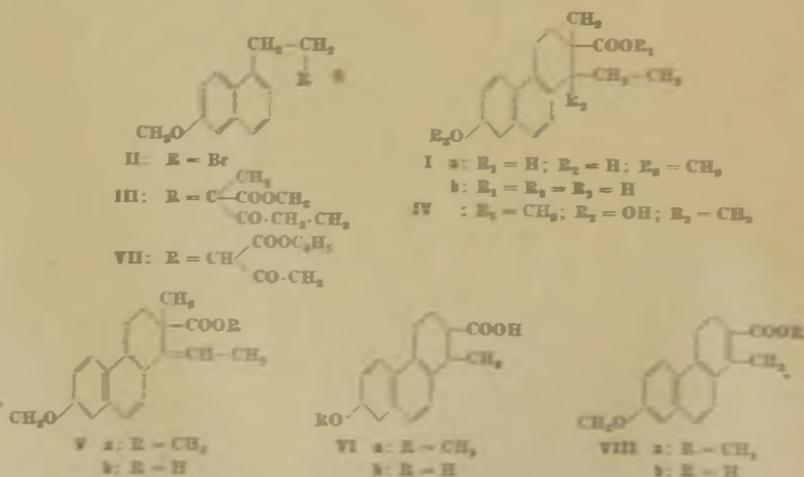


(a) CH₃COO

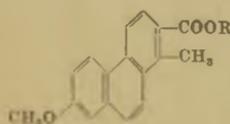
Versuche (alle FF. korr.): 3β -Oxyallocholansäuremethylester (IV), aus III durch Hydrierung mit Pt in A.-Eisessig, aus A. Krystalle, F. 152–153°. — $\Delta^{2,3}$ - 3β -Oxy-24.24-diphenylallochol'en (V), aus IV durch Umsetzung mit Phenyl-MgBr u. Kochen des 3β -Oxy-24.24-diphenyl-24-oxyallocholans mit Jod in Bzl., aus Chlf.-Methanol Krystalle, F. 89 bis 90°; $[\alpha]_D^{22} = +41^{\circ} \pm 4^{\circ}$ ($c = 1,056$ in Chlf.). — $\Delta^{2,3}$ - 3β -Acetoxy-24.24-diphenylallochol'en (VI), aus V mit Pyridin-Essigsäureanhydrid, aus Chlf.-Aceton Krystalle, F. 175–178°; $[\alpha]_D^{22} = +34^{\circ} \pm 4^{\circ}$ ($c = 1,061$ in Chlf.). — $\Delta^{20,23}$ - 3β -Acetoxy-24.24-diphenylallocholadien (VIII), aus VI durch Umsetzung mit Bromsuccinimid u. HBr-Abspaltung, aus A.-Aceton Nadeln, F. 153–156°; $[\alpha]_D^{21} = +45^{\circ} \pm 4^{\circ}$ ($c = 1,050$ in Chlf.). — $\Delta^{20,23}$ - 3β -Oxy-24.24-diphenylallocholadien (IX), aus VIII durch Erhitzen mit Kaliumcarbonat in Methanol-Bzl., aus Methanol Flocken, F. 92–94°. — 3β -Acetoxyallopregnen-20-on (X), aus VIII durch Oxydation mit CrO₃ in Chlf.-Eisessig. Das Keton wird mit GRABER-P-Reagens isoliert. Nach Reacetylierung aus Methanol Blättchen, F. 150–152°; $[\alpha]_D^{22} = +74^{\circ} \pm 4^{\circ}$ ($c = 1,003$). — 3β -Oxyallopregnen-20-on (XI), aus X durch Kochen mit Kaliumcarbonat in wss. Methanol, aus Isopropyläther Krystalle, F. 195–198°; $[\alpha]_D^{22} = +93^{\circ} \pm 4^{\circ}$ ($c = 0,876$ in Chlf.). — Allopregnan-3.20-dion (XII), aus XI durch Stehen mit CrO₃ in Eisessig, aus A. Krystalle, F. 203–205°; $[\alpha]_D^{21} = +108,5^{\circ} \pm 4^{\circ}$ ($c = 0,981$ in Chlf.). — Allopregnan-3.20- α -diol (XIIIa), aus XI durch Red. mit Na in A., aus Aceton, F. 217 bis 220°. Aus den Mutterlaugen nach Acetylierung Allopregnan-3.20- α -dioldiacetat (XIIIb), F. 165–168°. — 3α -Acetoxy-7 α .12- β -dioxycholansäuremethylester (XVI), aus XIII durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Bzl., aus Isopropyläther-Pae., F. 150 bis 152°. — Lithocholsäure (II), aus XVI (vgl. GRAND u. REICHSTEIN, l. c.). — Desoxycholsäure-3-monosuccinat (XIX), aus Desoxycholsäure (XVIII) durch Erhitzen mit Bernstein-säureanhydrid in Dimethylanilin/Pyridin. — 3α -Oxy-12-ketocholansäure (XXa), aus XIX (vgl. SCHWENK u. Mitarbeiter, l. c.). — II aus XXa durch Red. nach WOLFF-KISHNEB, Krystalle, F. 187–189°. — Lithocholsäuremethylester (XXII), aus II mit CH₂N₂. — 3α .24-Dioxy-24.24-diphenylcholan (XXIII), aus XXII mit Phenyl-MgBr. — $\Delta^{2,3}$ - 3α -Oxy-24.24-diphenylcholan (XXIV), aus XXIII durch Kochen mit methylalkohol KOH. — $\Delta^{2,3}$ - 3α -Acetoxy-24.24-diphenylcholan (XXV), aus XXIV mit Essigsäureanhydrid-Pyridin, aus Aceton Nadeln, F. 166–167°; $[\alpha]_D^{22} = +64^{\circ} \pm 4^{\circ}$ ($c = 0,966$ in Chlf.). — XXIV, aus XXV durch Kochen mit Kaliumcarbonat in wss. A., aus Methanol wasserhaltige Krystalle, F. 110–140°; $[\alpha]_D^{22} = +55,5^{\circ} \pm 4^{\circ}$ ($c = 1,088$ in Chlf.). — $\Delta^{20,23}$ - 3α -Acetoxy-22-brom-24.24-diphenylcholadien (XXVI), aus XXV durch Kochen mit Bromsuccinimid in CCl₄. — $\Delta^{20,23}$ - 3α -Acetoxy-24.24-diphenylcholadien (XXVIIb), aus XXVI durch Kochen mit Dimethylanilin u. Nachacetylieren, aus Ae.-Methanol Blättchen, F. 166–168°; $[\alpha]_D^{21} = +84^{\circ} \pm 4^{\circ}$ ($c = 0,937$ in Chlf.). — $\Delta^{20,23}$ - 3α -Oxy-24.24-diphenylcholadien (XXVIIa), aus XXVIIb durch Kochen mit Kaliumcarbonat in wss. Methanol, aus Methanol Nadeln, F. 98–100°; $[\alpha]_D^{21} = +80^{\circ} \pm 4^{\circ}$ ($c = 0,740$ in Chlf.). — 3α -Oxypregnen-20-on (XXVIIIa), aus XXVIIb durch Oxydation mit CrO₃ in Eisessig-Chlf. u. Kochen mit Kaliumcarbonat in wss. Methanol, aus Hexan Nadeln, F. 151–154°; $[\alpha]_D^{22} = +109,5^{\circ} \pm 4^{\circ}$ ($c = 0,830$ in Chlf.). — 3α -Acetoxypregnen-20-on (XXVIIIb), aus XXVIIIa mit Essigsäureanhydrid-Pyridin, F. 102–103°; $[\alpha]_D^{22} = +83,5^{\circ} \pm 4^{\circ}$ ($c = 0,487$ in Chlf.). — Pregnan-3 α .20- α -dioldiacetat (XXIXb), aus XXVIIIa durch Red. mit Na in kochendem A. u. Acetylierung, aus Aceton-Methanol Krystalle, F. 182–183°; $[\alpha]_D^{21} = +26^{\circ} \pm 4^{\circ}$ ($c = 0,908$ in Bzl.). — Pregnan-3 α .20- α -diol (XXIXa), aus XXIXb durch Kochen mit alkohol KOH, aus Aceton Krystalle, F. 243–244°. — Pregnan-3 α .20- β -diol (XXXa), durch Verseifung der methanol. Mutterlaugen von XXIXb, aus A.-Prismen, F. 244–246°. — Pregnan-3 α .20- β -dioldiacetat (XXXb), aus XXXa durch Acetylierung, Krystalle, F. 113–115°; $[\alpha]_D^{21} = +45^{\circ} \pm 4^{\circ}$ ($c = 0,572$ in Chlf.). — XXIXb u. XXXa, aus XXVIIIa durch Hydrierung mit Ni in A. u. Acetylierung. XXXa aus XXVIIIa durch Hydrierung mit Pt in Eisessig. — XXIXb durch Acetylierung der Mutterlaugen von XXXa. — XXXb aus den Mutterlaugen von XXIXb. (Helv. chim. Acta 29. 33–48. 1/2. 1946.) 358.4000

G. Anner und K. Miescher, Über Steroide. 47. Mitt. Eine vereinfachte Synthese der Bisdehydrodoisynolsäure- und verwandter Verbindungen. Über östrogene Carbonsäuren. VII. (46. vgl. vorst. Ref.; V. vgl. vorst. Ref.) — a) Vff. konnten die Totalsynth. der beiden rac. Bisdehydrodoisynolsäuren (Ib) vereinfachen (vgl. MIESCHER, Helv. chim. Acta 27. [1944.] 1727 u. HEER, BILLETTER u. MIESCHER, vgl. viertvorst. Ref.); Behandlung von 1-[β -Bromäthyl]-6-methoxynaphthalin (II) mit α -Propionylpropionsäuremethylester führte zum 6-[6'-Methoxynaphthyl-1]-4-methyl-4-carbomethoxyhexan-3-on (III), das durch Ringschluß mit H₂SO₄ direkt 1-Oxy-1-äthyl-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester (IV) u. 1-Äthyliden-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester (Va) lieferte, wobei die Methoxygruppe in 6-Stellung diesen Ringschluß so zu begünstigen scheint, daß fast keine Keton- bzw. Säurespaltung eintritt. Zur Darst. von Ib wurde aus dem rohen Kondensationsprod. H₂O abgespalten

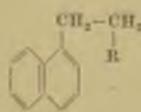
u. anschließend die Estergruppe von **Va** verseift unter Bldg. eines Gemisches der beiden isomeren ungesätt. Säuren **Vb**, die durch Hydrierung hauptsächlich zum *Methyläther* der *n-Bisdehydrodoisynsäure* (**Ia**) neben wenig *Methyläther* der *iso-Säure* führte; Ätherspaltung führte zu den freien Säuren (**Ib**). — b) Homologe u. Analoge von **Ib**: 1. *1-Methyl-7-oxo-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure* (**VIb**): Aus **II** u. Acetessigester entstand 5-[6'-*Methoxynaphthyl-1'*]-3-carbäthoxypenton-2-on (**VII**), das mittels H_2SO_4 unter H_2O -Abspaltung u. teilweiser Verseifung zur *1-Methyl-7-methoxy-3.4-dihydrophenanthren-2-carbonsäure* (**VIIIb**) u. zum *1-Methyl-7-methoxyphenanthren-2-carbonsäureäthylester* (**IXa**) führte. Hydrierung von **VIIIb** lieferte *1-Methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure* (**VIa**), aus deren Mutterlaugen noch geringe Mengen *1-Methyl-7-methoxyphenanthren-2-carbonsäure* (**IXb**) isoliert wurden. Aus den Säuren **IXb**, **VIIIb** u. **VIa** wurden die entsprechenden *Methyläther* gewonnen. Ätherspaltung von **VIa** führte zu **VIb**. — 2. *1-Äthyl-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure* (**Xb**): Einw. von 1-[β -*Bromäthyl*]-*naphthalin* (**XI**) auf α -Propionylpropionsäuremethylester führte zum 6-[*Naphthyl-1'*]-4-methyl-4-carbomethoxyhexan-3-on (**XII**), das mit H_2SO_4 *1-Äthyliden-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester* (**XIIIa**) ergab, der direkt zur *1-Äthyliden-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure* (**XIIIb**) verseift wurde. Hydrierung von **XIIIb** führte zu **Xb**, vermutlich in der *n*-Form. **Xb** entstand auch durch Hydrierung von **XIIIa** u. Verseifung des *1-Äthyl-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylesters* (**Xa**). — 3. Eine Abwandlung der Synth. macht homologe *Bisdehydrodoisynsäuren* zugänglich, die in 1-Stellung einen weiteren Substituenten tragen. Einw. von GRIGNARD-Reagens auf Ketoester vom Typ **XIV** führte zu *tert.* Carbinolen, die mit H_2SO_4 direkt zu den in 1-Stellung total substituierten *Bisdehydrodoisynsäuren* kondensieren. Vff. stellten aus 5-[6'-*Methoxynaphthyl-1'*]-3-methyl-3-carbäthoxypenton-2-on (**XIVa**) über das *Carbinol* **XVa** die *1-Methyl-1-äthyl-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure* (**XVIa**) u. aus 6-[6'-*Methoxynaphthyl-1'*]-4-methyl-4-carbäthoxyhexan-3-on (**XIVb**) mittels Äthyl- bzw. Phenyl-MgBr über die *Carbinole* **XVb** bzw. **XVe** die *1.1-Diäthyl- bzw. 1-Äthyl-1-phenyl-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure* (**XVIIb** bzw. **XVIIe**) dar. — 4. Weiter stellten Vff. ein vereinfachtes Modell einer *Bisdehydrodoisynsäure* mit nur einem partiell hydrierten *Naphthalinring* dar. Aus *n-Methoxyphenyläthylbromid* (**XVII**) u. α -Propionylpropionsäuremethylester wurde 6-[3'-*Methoxyphenyl-1'*]-4-methyl-4-carbomethoxyhexan-3-on (**XVIII**) erhalten, das mit H_2SO_4 *1-Oxy-1-äthyl-2-methyl-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester* (**XIX**) u. unter gleichzeitiger H_2O -Abspaltung *1-Äthyliden-2-methyl-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester* (**XXa**) lieferte. Hydrierung der freien *1-Äthyliden-2-methyl-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure* (**XXb**) führte zur *1-Äthyl-2-methyl-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure* (**XXIa**) u. durch Ätherspaltung zur *1-Äthyl-2-methyl-6-oxo-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure* (**XXIIa**). Bei der Red. entstand nebenher die isomere *Methoxysäure* **XXIb**, die zur diastereomeren Oxyssäure **XXIIb** führte. — Die Unters. der verschied. Prodd. im Östrustest (bearbeitet von E. Tschopp) an der Ratte zeigte, daß für das Zustandekommen einer bes. hohen östrogenen Wirksamkeit von Tetrahydrophenanthrenen gleichzeitige Anwesenheit einer Carboxylgruppe in 2-, Alkylgruppen in 1- u. 2- u. einer Oxy- bzw. Methoxygruppe in 7-Stellung bei bestimmter



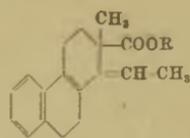
ster. Lage der Substituenten erforderlich ist; das Vorhandensein einer 7-Oxy- bzw. 7-Methoxygruppe ist weniger wichtig als dasjenige geeigneter KW-stoff-Reste in 1- u. 2-Stellung. Schwellenwerte: **Ib**: 0,1–0,2 γ ; **VIa** u. **VIb**: 150 γ ; **Xb**: 5–10 γ ; **XVIa**: 0,1 bis 0,2 γ ; **XVIIb**: 1 γ ; **XVIIc**: 500 γ noch unwirksam. **IXb** war wirkungslos, ebenso **XXIa**, **XXIb**, **XXIIa** u. **XXIIb**.



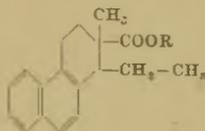
IX a: R = C₂H₅
b: R = H
c: R = CH₃



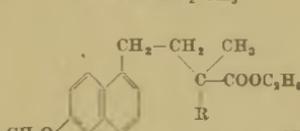
XI: R = Br
XII: R = C(CH₃)(COOCH₃)(CO-CH₂-CH₃)



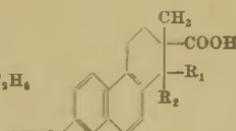
XIII a: R = CH₃
b: R = H



X a: R = CH₃
b: R = H

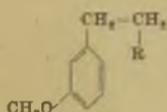


XIV a: R = CO-CH₃
b: R = CO-C₂H₅



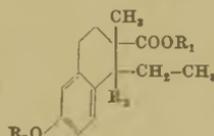
XVI a: R₁ = CH₃; R₂ = C₂H₅
b: R₁ = R₂ = C₂H₅
c: R₁ = C₂H₅; R₂ = C₆H₅

XV a: R = C(CH₃)(OH)(C₂H₅)
b: R = C(CH₃)(OH)(C₂H₅)
c: R = C(CH₃)(OH)(C₂H₅)



XVII: R = Br

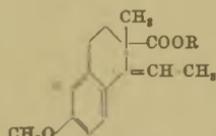
XVIII: R = C(CH₃)(COOCH₃)(CO-CH₂-CH₃)



XIX: R₁ = CH₃; R₂ = OH; R₃ = CH₃

XXI: R₁ = R₂ = H; R₃ = CH₃

XXII: R₁ = R₂ = R₃ = H



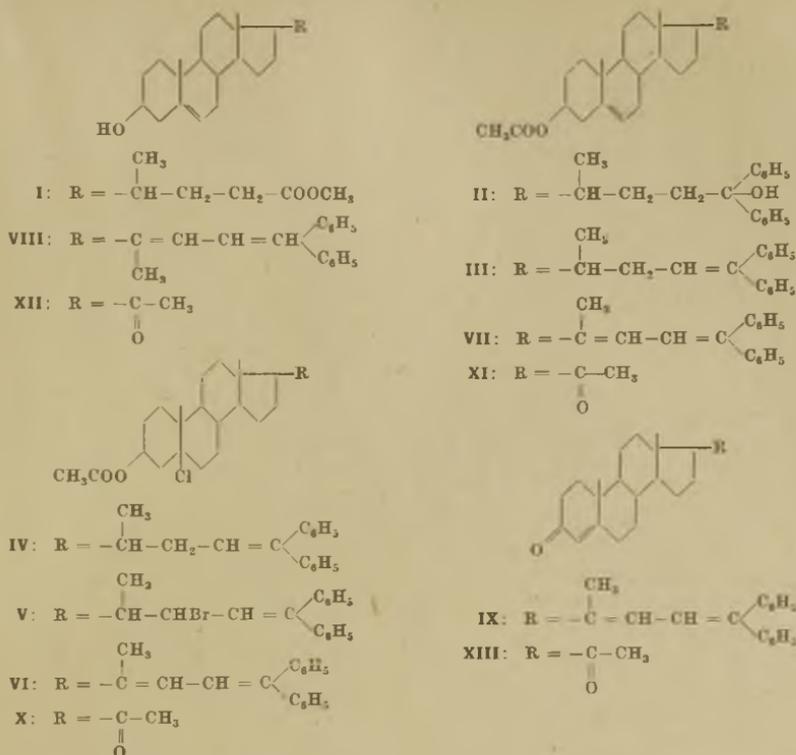
XX a: R = CH₃

b: R = H

Versuche: 6-[6'-Methoxynaphthyl-1']-4-methyl-4-carbomethoxyhexan-3-on (**III**) C₂₀H₂₄O₄, durch Zutropfen einer Lsg. von 1-[β -Bromäthyl]-6-methoxynaphthalin (**II**) in Xylol zu α -Propionylpropionsäuremethylester-K in Xylol u. 64 Stdn. am Rückfluß kochen, Kp._{0,05} 185–195°, F. 57,5–59,5°. — Ringschlußrk.: durch Schütteln von **III**, mit eiskalter 80% ig. H₂SO₄; fraktionierte Krystallisation aus Isopropyläther; Fraktion I: 1-Oxy-1-äthyl-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester (**IV**), C₂₀H₂₄O₄, F. 128–129,5°; Fraktion II: epimere Verb. von **IV**, C₂₀H₂₄O₄, F. 152 bis 153,5°; Fraktion III: nochmals **IV**; Fraktion IV: 1-Äthyliden-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester (**Va**), C₂₀H₂₂O₃, F. 134–137°; Fraktion V: isomere Verb. von **Va**, F. 118–119°. — 1-Äthyliden-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure (**Vb**), C₁₉H₂₀O₃, aus dem rohen Ringschlußprod. von **III** durch Erhitzen mit HCOOH u. anschließender Verseifung, F. 163–175°. — *n*-Bisdehydrodisynolsäuremethylester (**n-Ia**), C₁₉H₂₂O₃, durch Hydrierung von **Vb** mit RUPE-Nickel, F. 228–230°; iso-**Ia**, C₁₉H₂₂O₃, aus den Mutterlaugen von **n-Ia**, F. 204 bis 206°. — 5-[6'-Methoxynaphthyl-1']-3-carbäthoxypentan-2-on (**VII**), C₁₉H₂₂O₄, durch Zugabe von **II** in Xylol zu einer Lsg. von K-Acetessigester in Xylol u. 16std. Kochen am Rückfluß, Kp._{0,2} 190–200°. — Ringschlußrk.: durch 16std. Schütteln von **VII** bei 0° mit 80% ig. H₂SO₄; saurer Anteil: 1-Methyl-7-methoxy-3.4-dihydrophenanthren-2-carbonsäure (**VIIIb**), C₁₇H₁₆O₃, F. 238–240°, daraus 1-Methyl-7-methoxy-3.4-dihydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester (**VIIIa**), C₁₉H₁₈O₃, mit CH₂N₂, Plättchen, F. 166–168°. — Neutralanteil: 1-Methyl-7-methoxyphenanthren-2-carbonsäureäthylester (**IXa**), C₁₉H₂₀O₄, F. 159,5–161,5°. — 1-Methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure (**VIa**),

$C_{17}H_{13}O_3$, aus VIIIb durch Hydrierung mit Ni-Katalysator, F. 203—204⁰. — 1-Methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester, $C_{18}H_{20}O_3$, aus VIa mit CH_2N_2 , verfilzte Nadelchen, F. 110—112⁰. — 1-Methyl-7-oxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure (VIb), $C_{16}H_{16}O_3$, aus VIa mit Pyridinhydrochlorid, F. 180—185⁰. — 1-Methyl-7-methoxyphenanthren-2-carbonsäure (IXb), $C_{17}H_{14}O_3$, aus den methanol. Mutterlaugen des hydrierten VIa, lange Nadeln, F. 288—290⁰ (Dunkelfärbung). — 1-Methyl-7-methoxyphenanthren-2-carbonsäuremethylester (IXc), $C_{18}H_{16}O_3$, Blättchen, F. 184—186⁰. — 6-[Naphthyl-1]-4-methyl-4-carbomethoxyhexan-3-on (XII), $C_{13}H_{22}O_3$, durch 60 std. Kochen von 1-[β -Bromäthyl]-naphthalin (XI) mit K- α -Propionylpropionsäuremethylester in Xylol, Kp._{0.05} 160—165⁰. — 1-Äthyliden-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure (XIIIb), $C_{18}H_{18}O_2$, durch 16 std. Schütteln von XII mit 90%ig. H_2SO_4 , F. 165—167⁰, daraus mit CH_2N_2 1-Äthyliden-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester (XIIIa), $C_{19}H_{20}O_2$, F. 106—107,5⁰. — 1-Äthyl-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure (Xb), $C_{18}H_{20}O_2$, a) durch Hydrierung von XIIIb mit RUPE-Nickel, F. 216 bis 218⁰; b) durch Hydrierung von XIIIa mit PtO_2 in Eisessig u. anschließender Verseifung, F. 216—218⁰, daraus mit CH_2N_2 1-Äthyl-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester, $C_{19}H_{22}O_2$, als Öl. — 5-[6'-Methoxynaphthyl-1]-3-methyl-3-carbäthoxypentan-2-on (XIVa), $C_{20}H_{24}O_4$, aus dem K-Salz von VII mit CH_3J in Bzl., Kp._{0.05} 180 bis 190⁰. — 6-[6'-Methoxynaphthyl-1]-4-methyl-4-carbäthoxyhexan-3-on (XIVb), $C_{22}H_{28}O_4$, aus K-Propionylpropionsäureäthylester u. II, F. 42—44⁰. — 1-Methyl-1-äthyl-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure (XVIa), $C_{20}H_{24}O_3$, aus XIVa in Bzl. u. einer äther. Äthyl-MgBr-Lsg., Zers. mit Eis/NH_4Cl , anschließender Behandlung des Rohcarbinols XVa mit H_2SO_4 u. nachfolgender Verseifung, F. 185—188⁰. — 1.1 Di-äthyl-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure (XVIb), $C_{22}H_{26}O_3$, durch Umsetzung von XIVb mit Äthyl-MgBr, Behandlung des hierbei entstehenden Carbinols (XVb) mit 85%ig. H_2SO_4 u. anschließender Verseifung mit KOH, F. 174 bis 176⁰. — 1-Äthyl-1-phenyl-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure (XVIc), $C_{25}H_{26}O_3$, durch Umsetzung von XIVb mit Phenyl-MgBr, Behandlung des hierbei entstehenden Carbinols (XVc) mit 80%ig. H_2SO_4 u. anschließender Verseifung mit KOH, lange Nadeln, F. 168—170⁰. — 6-[3'-Methoxyphenyl-1]-4-methyl-4-carbomethoxyhexan-3-on (XVIII), $C_{16}H_{22}O_4$, durch 42 std. Kochen von m-Methoxyphenyläthylbromid (XVII) u. K-Propionylpropionsäuremethylester in Xylol unter N_2 , Kp._{0.05} 127—137⁰. — 1-Oxy-1-äthyl-2-methyl-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin-2-carbonsäuremethylester (XIX), $C_{16}H_{22}O_4$, aus XVIII mit 80%ig. H_2SO_4 , F. 99—100⁰. — 1-Äthyliden-2-methyl-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin-2-carbonsäure (XXb), $C_{15}H_{18}O_3$, durch vollständige H_2O -Abspaltung des nach Abtrennung von XIX nicht kristallisierenden Anteils mit $HCOOH$ u. anschließender Verseifung des hierbei gewonnenen Methylesters (XXa), F. 113—115⁰ (Zers.). — 1-Äthyl-2-methyl-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin-2-carbonsäure (XXIa) u. XXIb), $C_{15}H_{20}O_3$; XXIa: durch Hydrierung von XXb mit RUPE-Nickel, F. 128—130⁰. — XXIb: aus den Mutterlaugen von XXIa, F. 148—150⁰. — 1-Äthyl-2-methyl-6-oxy-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin-2-carbonsäuren (XXIIa u. XXIIb), $C_{14}H_{16}O_3$, XXIIa: aus XXIa mit Pyridinhydrochlorid, F. 148,5—150⁰. — XXIIb: aus XXIb mit Pyridinhydrochlorid als Öl. (Helv. chim. Acta 29. 586—600. 30/4. 1946.) 359.4000

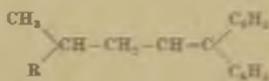
Ch. Meystre, H. Frey, R. Neher, A. Wettstein und K. Miescher, Über Steroide. 48. Mitt. Ein einfacher Abbau der Gallensäuren-Seitenkette. V. Die Überführung von Δ^5 - β -Oxycholensäure in Pregnenolon und Progesteron. (47. vgl. vorst. Ref.; IV. vgl. vorvorst. Ref.) Vff. beschreiben eine einfache Meth. zur Darst. von Progesteron (XIII) durch Abbau des Δ^5 - β -Oxycholensäuremethylesters (I), der durch Behandlung mit Phenyl-MgBr u. Acetylierung in das Δ^5 - β -Acetoxy-24-oxy-24.24-diphenylcholen (II) übergeht. II läßt sich leicht in das Δ^5 ,²²,³- β -Acetoxy-24.24-diphenylcholadien (III) überführen. Die Kerdoppelbindung wird durch Anlagerung von HCl unter Bldg. von Δ^{23} - β -Acetoxy-5-chlor-24.24-diphenylcholen (IV) geschützt. Aus IV wird das Δ^{23} - β -Acetoxy-5-chlor-22-brom-24.24-diphenylcholen (V) erhalten, aus dem durch HBr-Abspaltung $\Delta^{20,23}$ - β -Acetoxy-5-chlor-24.24-diphenylcholen (VI) entsteht. Durch Kochen von V mit Dimethylanilin wird Δ^5 ,^{20,23}- β -Acetoxy-24.24-diphenylcholatrien (VII) erhalten. VII entsteht auch aus VI bei HCl-Abspaltung. Aus VII bildet sich beim Verseifen Δ^5 ,^{20,23}- β -Oxy-24.24-diphenylcholatrien (VIII), das bei der Oxydation nach OPPENAUER in das Δ^4 ,^{20,23}- β -Keto-24.24-diphenylcholatrien (IX) übergeht. XIII kann aus VI—IX auf folgenden Wegen erhalten werden: 1. VI wird zu β -Acetoxy-5-chlorpregnan-20-on (X) oxydiert. Daraus entsteht beim Verseifen u. Abspalten von HBr Pregnenolon, das zu XIII oxydiert wird. — 2. VII wird ohne Schutz der Doppelbindung zum Acetoxypregnenolon (XI) oxydiert, das auch aus X erhalten werden kann. XI wird zu XII verseift, XII zu XIII oxydiert. — 3. IX wird durch Oxydation in 80%ig. Ausbeute direkt in XIII übergeführt. Damit ist die Ausbeute bezogen auf IV ohne Reinigung der Zwischenprodd. 43%.



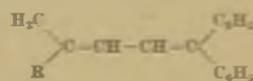
Versuche (alle FF. korr.): $\Delta^5,23,3\beta$ -Acetoxy-24,24-diphenylcholadien (III), aus II durch 48std. Kochen mit Eisessig, aus Aceton, F. 168–169,5°. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -5^{\circ} \pm 4^{\circ}$ ($c = 0,855$ in Dioxan). — $\Delta^{23,3\beta}$ -Acetoxy-5-chlor-24,24-diphenylchololen (IV), aus III durch Sättigung einer Chlf.-Eisessig-Lsg. bei 0° mit HCl u. 12tägiges Stehen, aus Chlf.-Aceton Krystalle, F. 179–181°. $[\alpha]_{\text{D}}^{27} = +39^{\circ} \pm 4^{\circ}$ ($c = 0,997$ in Chlf.). — $\Delta^{23,3\beta}$ -Acetoxy-5-chlor-22-brom-24,24-diphenylchololen (V), aus IV durch 20 Min. Kochen in CCl_4 unter Belichtung. — $\Delta^{20,23,3\beta}$ -Acetoxy-5-chlor-24,24-diphenylcholadien (VI), durch 21½std. Kochen der Lsg. von V in CCl_4 , aus Isopropyläther Krystalle, F. 196–199° Zers., $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +57^{\circ} \pm 4^{\circ}$ ($c = 1,042$ in Chlf.). — $\Delta^5,20,23,3\beta$ -Acetoxy-24,24-diphenylcholatrien (VII), aus V durch Kochen mit Dimethylanilin u. CCl_4 , aus A. Nadeln, F. 171–175°. — $\Delta^5,20,23,3\beta$ -Oxy-24,24-diphenylcholatrien (VIII), aus VII durch Kochen mit Kaliumcarbonat in wss. A., aus Hexan Krystalle, F. 136–140°, aus A. feine Nadeln, F. 162–166° (dimorph). $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -2^{\circ} \pm 4^{\circ}$ ($c = 1,027$ in Chlf.). — $\Delta^4,20,23,3$ -Keto-24,24-diphenylcholatrien (IX), aus VIII durch Eintropfen von Al-Isopropylat in Toluol in eine sd. Lsg. von VIII in Toluol-Cyclohexanon, aus A. gallertartige M., F. 106–110°. $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +140^{\circ} \pm 4^{\circ}$ ($c = 0,454$ in Chlf.). — IX-Semicarbazon aus A., F. 168–170°. — 3β -Acetoxy-5-chlorpregnan-20-on (X), aus VI durch Oxydation mit CrO_3 in Chlf.-Eisessig, aus Aceton-Isopropyläther Krystalle, F. 190–196°. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +68^{\circ} \pm 4^{\circ}$ ($c = 0,941$ in Chlf.). — Δ^5 -3-Oxypregnan-20-on (XII), aus X durch Kochen mit Kaliumcarbonat in wss. Methanol, aus Isopropyläther Krystalle, F. 185–191°. — Δ^5 -3-Acetoxypregnan-20-on (XI), aus VII durch Oxydation mit CrO_3 in Chlf.-Essigsäure bei 0–3°. — XII, aus XI durch Kochen mit Kaliumcarbonat in wss. Methanol, F. 182–190°. — XI, aus X durch Kochen mit Dimethylanilin, aus Hexan Krystalle, F. 126–148°. — Progesteron (XIII), aus IX durch Oxydation mit CrO_3 in Chlf.-Eisessig bei 0–3°. Krystalle. $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +188^{\circ} \pm 4^{\circ}$ ($c = 0,979$ in A.). — 3-Oxy-7,12-diacetoxypregnan-20-on (XIV), aus Triacetoxypregnan-20-on (vgl. MEYSTRE u. MIESCHER, viertvorst. Ref.) durch Isolierung des Ketonanteils mit GIRARD-P-Reagens u. Kochen mit wss. Kaliumcarbonatlsg., aus Essigester-Isopropyläther Krystalle, F. 232–234°. $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +126^{\circ} \pm 4^{\circ}$ ($c = 0,935$ in Chlf.). — 7,12-Diacetoxypregnan-3,20-dion (XV), aus XIV durch Stehen mit CrO_3 in Eisessig, aus Chlf.-Aceton Krystalle, F. 266–270°. $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +117,5 \pm 4^{\circ}$ ($c = 0,995$ in Chlf.). (Helv. chim. Acta 29. 627–34. 30/4. 1946.)

358.4000

K. Miescher, *Über Steroide*. 49. Mitt. *Über Farbreaktionen*. (48. vgl. vorst. Ref.) Vff. berichten zusammenfassend über 3 Farbrrk. in der Steroidreihe: A) die Rk. von KÄGI u. MIESCHER (C. 1939. II. 1080) zur Unterscheidung von 17-cis-ständigen OH-Gruppen von 17-trans-ständigen, B) Rkk. auf Diengruppierung in der Seitenkette mit Tetranitromethan (I), Trichloressigsäure (II) u. nach LIEBERMANN-BURCHARD mit Acetanhydrid u. konz. H₂SO₄ u. C) die Färbung semicycl. ungesätt. *Bisdehydrodoisynolsäuren* mit konz. H₂SO₄. Zu A wird vermutet, daß bei den positiv reagierenden Steroiden die cis-ständige OH-Gruppe am C₁₇ unter retro-Pinakolinumlagerung als W. abgespalten wird u. aus den entstehenden kern ungesätt. Verb. durch Dehydrierung bzw. Umlagerung ein konjugiert ungesätt. Syst. entsteht, das dann mit der konz. H₂SO₄ die farbige Verb. liefert. *Vitamin D₂*, *Ergosterin* u. *Cholesterylen* reagieren gleichfalls positiv, während *Cholesterin*, *Cholestanol* u. die Δ^2 , Δ^4 u. Δ^6 -*Cholestene* nicht ansprechen. Es wird eine modifizierte Vorschrift angegeben, u. die damit erhaltenen Ergebnisse werden tabellar. aufgeführt. — Die Rkk. der einfach u. doppelt ungesätt. Steroidderiv. vom Typus III u. IV nach B werden in einer Tabelle zusammengestellt u. verglichen mit denen von 1.1-Diphenyl-4-methylpenten-1 (V) u. 1.1-Diphenyl-4-methylpentadien-1.3 (VI). Verb. vom Typus III geben, ebenso wie Zimtsäure u. Veratrylacrylsäure, mit II keine, mit I u. nach LIEBERMANN-BURCHARD nur schwache Färbungen, während der Typus IV sehr intensive Farbrrk. zeigt. Auch *Piperinsäure* gibt mit II eine gelbe, später in grün übergehende Färbung. — Die in der Seitenkette gesätt. Verb. vom Typus der *Bisdehydrodoisynolsäure*, des *Nerolin* u. die *Doisynolsäure* geben nach C wenig charakterist. Färbungen. Farbrrk. zeigen erst die 1-Alkylidenderiv. der *Bisdehydrodoisynolsäurereihe*, ebenso das 6- α -Oxyäthylmerolin. — Zusammenfassend ergibt sich, daß dann Farbrrk. zu erwarten sind, wenn stark elektronegative Reagenzien auf C—C-Doppelbindungssysteme einwirken bzw. sich solche ausbilden können. Die Entstehung intensiv gefärbter *Carbeniumionen* wird als wahrscheinlich diskutiert.



III R = Steroidrest

V R = CH₃

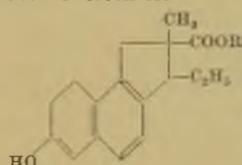
IV R = Steroidrest

VI R = CH₃

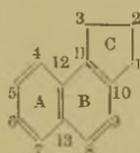
Versuche: *Modifizierte Farbrrk. nach KÄGI u. MIESCHER*: ca. 2 mg Substanz in 2 cem einer 0,5—1%ig. Lsg. eines aromat. Aldehyds in Eisessig lösen, mit 1 Tropfen konz. H₂SO₄ versetzen u. 2 Min. im Wasserbad erhitzen. Empfindlichkeit etwa gleich wie bei der alten Ausführung, Erfassungsgrenze < 1—2 γ . — 1.1-Diphenyl-4-methylpenten-1, C₁₉H₂₉ (V), aus Isoamylketon u. Phenylmagnesiumbromid in Ae. u. nachfolgender Wasserabspaltung mit Jod in Xylol, Kp₁₀ 160—170°, Kp_{0.15} 112—113°, D₄²⁵ = 0,96306, n_D²⁵ = 1,5725. — 1.1-Diphenyl-4-methylpentadien-1.3, C₁₉H₁₉ (VI), aus vorst. mit Bromsuccinimid in CCl₄ u. anschließendem Kochen mit Dimethylanilin, Kp_{0.15} 121,5—125°, D₄²⁵ = 0,98158, n_D²⁰ = 1,5985. (Helv. chim. Acta 29. 743—52. 30/4. 1946. Basel, Forschungslabor der Ciba A.G., Pharmazeut. Abtlg.) 336.4000

J. R. Billeter und K. Miescher, *Über Steroide*. 50. Mitt. *C-Norbisdehydrodoisynolsäure. Über östrogene Carbonsäuren*. VIII (49. vgl. vorst. Ref.; VII vgl. drittvorst. Ref.) Nachdem GOLDBERG u. Mitarbeiter zeigten, daß durch Erweiterung des 5-Ringes der Sexualhormone die physiol. Wrkg. mehr oder weniger erhalten bleibt (vgl. GOLDBERG u. MÖNNER, C. 1940. II. 2167; GOLDBERG u. STUDER, C. 1941. II. 1970), untersuchen nun Vff., wie sich eine Verengerung des hydroaromat. 6-Ringes der *Bisdehydrodoisynolsäure* zum 5-Ring [*Norbisdehydrodoisynolsäure* (I)] auswirkt. (Numerierung dieser 10.11-Cyclopentenonaphthalinabkömmlinge erfolgt nach Schema II.) — Die Darst. des 1-Keto-2-methyl-6-methoxy-10.11-cyclopentenonaphthalin-2-carbonsäuremethylesters (III) wurde folgendermaßen versucht: *Jodnerdin* (IV) wurde zum 1-Oxymethyl-6-methoxynaphthalin (V) umgesetzt u. über das *Acetat* (VI) das daraus erhältliche 1-Chlormethyl-6-methoxynaphthalin (VII) mit Malonester kondensiert, das über die β -[6-Methoxynaphthyl-(1)]-methylmalonsäure (VIII) zur β -[6-Methoxynaphthyl-(1)]-propionsäure (IX) führte. Cyclisierung lieferte hieraus 1-Keto-6-methoxy-10.11-cyclopentenonaphthalin (X), das durch Kondensation mit Oxalsäuredimethylester zum 1-Keto-6-methoxy-10.11-cyclopentenonaphthalin-2-methylglyoxal (XI) umgesetzt wurde, aus dem durch CO-Abspaltung 1-Keto-6-methoxy-10.11-cyclopentenonaphthalin-2-carbonsäuremethylester entstehen sollte, was jedoch nicht gelang. Vff. übertragen nun den von ANNEB u. MIESCHER (vgl. drittvorst. Ref.) für die Darst. der Bisdehydrodoisynolsäure gefundenen Weg auf die *C-Norsäure*. VII wurde mit dem K-Salz des α -Propionylpropionsäuremethylesters in vorzüglicher Ausbeute zum 1-Methyl-1-propionyl-2-[6'-methoxynaphthyl-(1')]propionsäuremethylester (XII) konden-

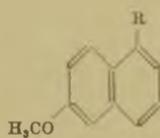
siert, der mit 80% ig. H₂SO₄ in die beiden stereoisomeren *1-Äthyliden-2-methyl-6-methoxy-10.11-cyclopentenonaphthalin-2-carbonsäuremethylester* (XIIIa u. XIIIb) übergeführt wurde. XIIIa u. XIIIb gehen beim Kochen in CHCl₃ in Ggw. von wenig J₂ teilweise ineinander über. Verseifung von XIII führte zu den entsprechenden freien Säuren XIVa u. XIVb, aus denen sich bei der Hydrierung je nach den Bedingungen, bes. den Konzentrationsverhältnissen, entweder ein Gemisch der beiden möglichen diastereoisomeren *1-Äthyl-2-methyl-6-methoxy-10.11-cyclopentenonaphthalin-2-carbonsäuren* (XVa u. XVb) oder nur die Säure XVb bildete. Ätherspaltung führte zu den beiden *C-Norbisdehydrodoisynolsäuren* (Ia u. Ib), die im ALLEN-DOISY-Test (Vers. wurden von E. Tschopp bearbeitet) an der kastrierten Ratte erst mit ca. 1 mg wirksam sind; XVa u. XVb zeigten bei dieser Dosierung keine Wirkung. — Vff. geben nun noch einen Konstitutionsbeweis, der eindeutig zeigt, daß Verb. XII zum Cyclopentenonaphthalinsyst. kondensiert hat: *1-Keto-2-oxymethylen-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren* (XVII) kann in alkal. Lsg. zur β -[2-Carboxy-6-methoxynaphthyl-(1)]-propionsäure (XVIII) oxydiert u. über ihren Dimethylester (XIX) nach DIECKMANN zum *1-Keto-6-methoxy-10.11-cyclopentenonaphthalin-2-carbonsäuremethylester* (XX) umgesetzt werden; saure Verseifung unter gleichzeitiger Decarboxylierung ergibt das Keton X, dessen Kondensation mit Kohlensäuremethylester wieder zu XX führt. Methylierung von XX ergibt *1-Keto-2-methyl-6-methoxy-10.11-cyclopentenonaphthalin-2-carbonsäuremethylester* (III), der mit Äthyl-MgBr *1-Äthyl-1-oxymethyl-6-methoxy-10.11-cyclopentenonaphthalin-2-carbonsäuremethylester* (XXI) liefert. XXI ist auch über das 3fach ungesätt. Carbinol XXII zugänglich. XXI geht unter H₂O-Abspaltung in XIIIa u. XIIIb über, die schon aus XII dargestellt worden waren, womit ein möglicher Ringschluß in peri-Stellung ausgeschlossen u. die angenehme Konst. der Verbb. bewiesen ist.



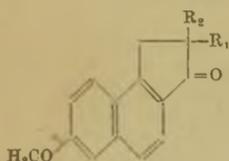
I: R = H
XIII; R = CH₃



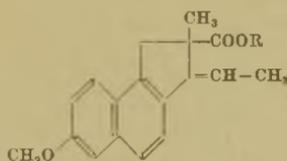
II



IV: R = J
V: R = CH₂OH
VI: R = CH₂OCOCH₃
VII: R = CH₂Cl
VIII: R = CH₂CH(COOH)·COOH
IX: R = CH₂CH₂COOH

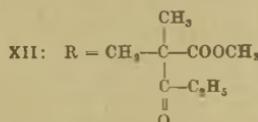


III: R₁ = COOCH₃; R₂ = CH₃

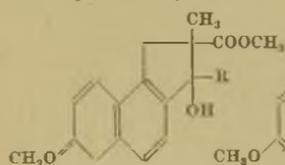


XIII: R = CH₃

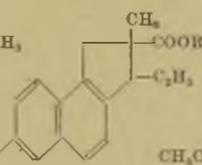
X: R₁ = H
XI: R₁ = COCOOCH₃
XX: R₁ = COOCH₃ } R₂ = H



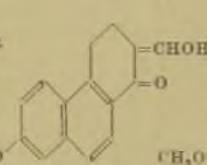
XII: R = CH₂-C(=O)OCH₃



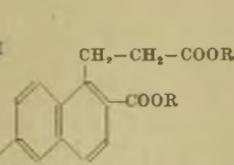
XXI: R = C₂H₅



XV: R = H



XVII



XVIII: R = H

XXII: R = -C≡CH

XVI: R = CH₃

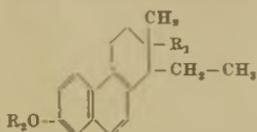
XIX: R = CH₃

Versuche: *1-Oxymethyl-6-methoxynaphthalin* (V), C₁₂H₁₂O₂, aus IV mit Mg u. Äthylbromid in Ae./Bzl. u. nachfolgendem Einleiten von CH₂O, Zers. mit Eis/HCl, F. 101°, daraus mit Acetanhydrid in Pyridin das *Acetat* (VI), C₁₄H₁₄O₃, F. 86°. — *1-Chlormethyl-6-methoxynaphthalin* (VII), C₁₂H₁₁OCl, aus V mit SOCl₂, F. 75–76°. — β -[6-Methoxynaphthyl-(1)]-methylmalonsäure (VIII), C₁₅H₁₄O₅, aus VII mit Na-Malonester u. anschließender Verseifung, F. 170° Zers. — β -[6-Methoxynaphthyl-(1)]-propionsäure (IX), C₁₄H₁₄O₃, durch Erwärmen von VIII auf 170° bei 11 mm, F. 162°. — *1-Keto-6-methoxy-10.11-cyclopentenonaphthalin* (X), C₁₄H₁₂O₂, aus IX mit P₂O₅ unter Erwärmen, F. 133°, *Semicarbazon*, F. 280–284°; *2-Benzylidenderiv.*, C₂₁H₁₆O₂, F. 195–198°. — *1-Keto-6-methoxy-10.11-cyclo-*

pentenonaphthalin-2-methylglyoxalat (XI), C₁₇H₁₄O₅, aus X mit Na-Methylat u. Oxalsäure-dimethylester in Bzl., F. 202—204°. — 1-Methyl-1-propionyl-2-[6'-methoxynaphthyl-(1')]-propionsäuremethylester (XII), C₁₉H₂₂O₄, aus dem K-Salz des α-Propionylpropionesters u. VII in Xylol, F. 72°. — 1-Äthyliden-2-methyl-6-methoxy-10.11-cyclopentenonaphthalin-2-carbonsäuremethylester (XIIIa u. XIIIb), C₁₉H₂₀O₃, durch längeres Schütteln von XII mit H₂SO₄, XIIIa: F. 134°, XIIIb: F. 108—109°. — 1-Äthyliden-2-methyl-6-methoxy-10.11-cyclopentenonaphthalin-2-carbonsäuren (XIVa u. XIVb), C₁₈H₁₈O₃, durch Verseifung von XIIIa u. XIIIb mit KOH u. wenig A./W., XIVa: F. 196° (unter CO₂-Entw.); XIVb: F. 180° (unter CO₂-Entw.). — 1-Äthyl-2-methyl-6-methoxy-10.11-cyclopentenonaphthalin-2-carbonsäuren (XVa u. XVb), C₁₈H₂₀O₃, durch Hydrierung von XIVa bzw. XIVb mit Ni-Katalysator entstand je nach den Bedingungen ein Gemisch von XVa u. XVb oder nur XVb; XVa: F. 200°, Methylester, C₁₉H₂₂O₃, F. 86°; XVb: F. 152°; Methylester, C₁₉H₂₂O₃, F. 74°. — 1-Äthyl-2-methyl-6-oxo-10.11-cyclopentenonaphthalin-2-carbonsäuren (Ia u. Ib), C₁₇H₁₈O₃, Spaltung von XVa mit Eisessig/HBr bzw. Pyridin/HCl ergibt Ia, F. 162°; Methylester (XXIIIa), C₁₈H₂₀O₃, F. 137°; Spaltung von XVb mit Eisessig/HBr bzw. Pyridin-HCl ergibt Ib, F. 198—199°; Methylester (XXIIIb), C₁₈H₂₀O₃, Kp_{0.15} 178 bis 180°. — 1-Keto-2-oxymethylen-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren (XVII), C₁₆H₁₄O₅, aus XVII in wss.-alkohol. KOH mit H₂O₂, F. 259—260°; Dimethylester (XIX), C₁₇H₁₆O₅, F. 69°. — 1-Keto-6-methoxy-10.11-cyclopentenonaphthalin-2-carbonsäuremethylester (XX), C₁₈H₁₆O₄, durch Kochen von XIX mit Na-Methylat in Bzl., F. 176°. — 1-Keto-6-methoxy-10.11-cyclopentenonaphthalin (X), aus XX in Eisessig mit konz. HCl, ident. mit X (s. o.). — XX aus X, durch Erhitzen einer Lsg. von X u. Kohlsäuredimethylester in Bzl. in Ggw. von feingepulvertem K. — 1-Keto-2-methyl-6-methoxy-10.11-cyclopentenonaphthalin-2-carbonsäuremethylester (III), C₁₇H₁₆O₄, aus der Na-Verb. von XX mit CH₃J, F. 114°. — 1-Äthyl-1-oxo-2-methyl-6-methoxy-10.11-cyclopentenonaphthalin-2-carbonsäuremethylester (XXI), C₁₉H₂₂O₄; a) aus III mit Äthyl-MgBr, F. 166°; b) aus III mit K-Acetylenid, Darst. des 1-Äthyl-1-oxo-2-methyl-6-methoxy-10.11-cyclopentenonaphthalin-2-carbonsäuremethylesters (XXII), C₁₉H₁₈O₄, F. 164°, u. anschließende Hydrierung zu XXI. — 1-Äthyliden-2-methyl-6-methoxy-10.11-cyclopentenonaphthalin-2-carbonsäuremethylester (XIIa u. XIIb) (s. o.), aus XXI mit Ameisensäure auf dem Wasserbad. (Helv. chim. Acta 29, 859—71. 15/6. 1946. Basel, Ciba A.-G., Forschungslabor.) 359.4000

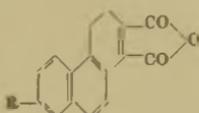
G. Anner, J. Heer und K. Miescher, Über Steroide. 51. Mitt. Über weitere Derivate und Abkömmlinge der Bisdehydrodoisynolsäure und einige verwandte Verbindungen. Über östrogene Carbonsäuren. IX. (50. bzw. VIII. vgl. vorst. Ref.) Im Zusammenhang mit der Frage der Beziehung zwischen Konst. u. östrogener Wrkg. untersuchen Vff. weitere Deriv. der rac. n-Bisdehydrodoisynolsäure (I): 1. Über das Säurechlorid (VIIIa) des 7-Methyläthers von I (III) wurden mit Methanol, A., n-Propanol u. n-Butanol die entsprechenden Alkylester von III (IVa—d) gewonnen. 2. Umsetzung des Na-Salzes des rac. n-Bisdehydrodoisynolsäuremethylesters (II) mit Alkylhalogeniden führte zu den Methyl-estern (Va—f) u. nach Verseifung zu den entsprechenden 7-Alkyläthern von I (VIa—f). 3. I lieferte mit (C₂H₅)₂N·CH₂·CH₂Cl 7-Diäthylaminoäthoxy-2-carbonsäurediäthylaminoäthylester (VIIa); analog wurde aus III 7-Methoxy-2-carbonsäurediäthylaminoäthylester (VIIb) u. aus II 7-Diäthylaminoäthoxy-2-carbonsäuremethylester (VIIc) erhalten. 4. Weiter führte VIIIa mit CH₃ZnCl nach BLAISE zum 1-Äthyl-2-methyl-2-acetyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren (VIIIb), aus welchem durch Red. 1.2-Diäthyl-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren (VIIIc) gewonnen wurde. VIIIa lieferte mit CH₂N₂ das Diazoketon VIII d, daraus 1-Äthyl-2-methyl-2-acetoxyacetyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren (VIII e). VIII d ergab mit methanol. AgOH-Lsg. den Methyl-ester VIII f u. nach Verseifung die freie 1-Äthyl-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-essigsäure (VIII g). 5. Nachdem von FIESER u. HERSHBERG (C. 1935. II. 3236) die Phenanthren-1.2-dicarbonsäureanhydride (IXa, Xa, XIa) u. von COHEN u. WARREN (C. 1938. I. 1128) ebenfalls Xa auf anderem Wege (die Vbb. sind alle physiol. unwirksam) dargestellt worden waren, erhielten Vff. durch Cyclisierung des α-Keto-β-carbäthoxy-δ-[6-methoxynaphthyl-(1)]-valeriansäureäthylesters (XII) das 7-Methoxy-3.4-dihydrophenanthren-1.2-dicarbonsäureanhydrid (IXb), welches bei Hydrierung 7-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-1.2-dicarbonsäureanhydrid (XIb) u. bei Dehydrierung 7-Methoxyphenanthren-1.2-dicarbonsäureanhydrid (Xb) lieferte; XIb führte mit Pyridinhydrochlorid zur 7-Oxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-1.2-dicarbonsäure (XIII). 6. Physiol. Resultate (bearbeitet von E. Tschopp): Die östrogene Wirksamkeit von IVa—d u. von VIa—e sinkt mit wachsender Länge des Ester- bzw. Ätherrestes; bei VIIa u. VIIb ist die Wirksamkeit stark vermindert, während VIIIb, c, e u. g den Östrus der Ratte nur in sehr hohen Dosen beeinflussen. VIIIb zeigte keine Progesteronur. u. VIIIe an neben-

nierenlosen Ratten keine lebensrettende Wirkung. IXb, Xb, XIb sowie XIII waren im ALLEN-DOISY-Test unwirksam.

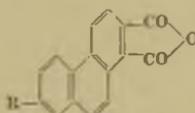


- | | | |
|---|---|---|
| I: R ₁ = COOH; R ₂ = H | Va, VIa: R ₁ = CH ₃ | } V: R ₁ = COOCH ₃
VI: R ₁ = COOH |
| II: R ₁ = COOCH ₃ ; R ₂ = H | Vb, VIb: R ₂ = C ₂ H ₅ | |
| III: R ₁ = H; R ₂ = CH ₃ | Vc, VIc: R ₂ = CH ₂ -CH=CH ₂ | |
| IVa: R ₁ = COOCH ₃ ; R ₂ = CH ₃ | Vd, VI d: R ₂ = C ₂ H ₅ | |
| IVb: R ₁ = COOC ₂ H ₅ ; R ₂ = CH ₃ | Ve, VIe: R ₂ = C ₂ H ₅ | |
| IVc: R ₁ = COOC ₂ H ₅ ; R ₂ = CH ₃ | Vf, VI f: R ₂ = C ₂ H ₁₁ | |
| IVd: R ₁ = COOC ₂ H ₅ ; R ₂ = CH ₃ | | |

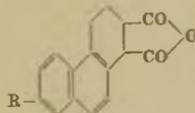
- | | |
|--|------------------------------------|
| VIIa: R ₁ = COOCH ₃ -CH ₂ -N(C ₂ H ₅) ₂ ; R ₂ = CH ₂ -CH ₂ -N(C ₂ H ₅) ₂ | } R ₂ = CH ₃ |
| VIIb: R ₁ = COOCH ₂ -CH ₂ -N(C ₂ H ₅) ₂ ; R ₂ = CH ₃ | |
| VIIc: R ₁ = COOCH ₃ ; R ₂ = CH ₂ -CH ₂ -N(C ₂ H ₅) ₂ | |
| VIIIa: R ₁ = COCl | |
| VIIIb: R ₁ = COCH ₃ | |
| VIIIc: R ₁ = CH ₂ -CH ₃ | |
| VIII d: R ₁ = CO-CHN ₂ | |
| VIIIe: R ₁ = CO-CH ₂ -OCO-CH ₃ | |
| VIII f: R ₁ = CH ₂ -COOCH ₃ | |
| VIII g: R ₁ = CH ₂ -COOH | |



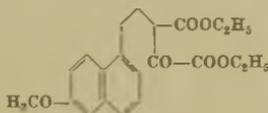
IXa: R = H
IXb: R = OCH₃



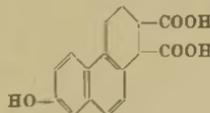
Xa: R = H
Xb: R = OCH₃



XIa: R = H
XIb: R = OCH₃



XII



XIII

Versuche: Säurechlorid des 7-Methyläthers der rac. Bisdehydrodoisynolsäure (VIIIa), C₁₉H₂₁O₂Cl, aus dem Methyläther III mit Oxalylchlorid, F. 143—145° Zers. — Methyläther (IVa), C₂₀H₂₄O₃, F. 76—78°; Äthylester (IVb), C₂₁H₂₆O₃, F. 79,5—80,5°; n-Propylester (IVc), C₂₂H₂₈O₃, F. 79—80°; n-Butylester (IVd), C₂₃H₃₀O₃, F. 81—82°; jeweils aus VIIIa mit den entsprechenden Alkoholen. — 7-Äthyläthermethyläther (Vb), C₂₁H₂₆O₃, F. 107°; 7-Allyläthermethyläther (Vc), C₂₂H₂₈O₃, F. 84—85°; 7-n-Propyläthermethyläther (Vd), C₂₂H₂₈O₃, F. 88°; 7-n-Butyläthermethyläther (Ve), C₂₃H₃₀O₃, F. 82—83°; 7-Isoamyläthermethyläther (Vf), C₂₄H₃₂O₃, Kp_{0,1} 160—170°; aus II mit Diäthylsulfat bzw. den entsprechenden Alkylbromiden in Na-Methanol. Daraus durch Verseifung die freien Säuren: Äthyläther (VIb), C₂₀H₂₄O₃, F. 213—214°; Allyläther (VIc), C₂₁H₂₄O₃, F. 176 bis 177°; n-Propyläther (VI d), C₂₁H₂₆O₃, F. 183—184°; n-Butyläther (VIe), C₂₂H₂₈O₃, F. 214°; Isoamyläther (VI f), C₂₃H₃₀O₃, F. 218—219°. — 7-Diäthylaminoäthoxy-2-carbonsäurediäthylaminoäthylester (VIIa), C₃₀H₄₆O₃N₂, aus I, Diäthylaminoäthylchlorid u. K₂CO₃ durch Kochen in Essigester, F. 212—214°. — 7-Methoxy-2-carbonsäurediäthylaminoäthylester (VIIb), C₂₅H₃₆O₃NCl (Hydrochlorid), aus III, Diäthylaminoäthylchlorid u. K₂CO₃ durch Kochen in Essigester, F. 212—214°. — 7-Diäthylaminoäthoxy-2-carbonsäuremethyläther (VIIc), C₂₅H₃₅O₃N, aus II, Diäthylaminoäthylchlorid u. K₂CO₃ durch Kochen in Essigester, Kp_{0,7} 230—233°. — 1-Äthyl-2-methyl-2-acetyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren (VIIIb), C₂₀H₂₄O₂, durch Kochen von III mit einer Mischung von Methyljodid, Essigester, Toluol u. Zink-Kupfer-Paar, F. 133—134°. — 1.2-Diäthyl-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren (VIIIc), C₂₀H₂₆O, durch Kochen von Na in Äthylenglykol mit Hydrazinhydrat u. VIIIb, F. 88—89°. — 1-Äthyl-2-methyl-2-acetoxyacetyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren (VIIIe), C₂₂H₂₆O₄, F. 131—132°, aus VIIIa u. CH₂N₂ über das Diazoketon (VIII d), C₂₀H₂₂O₂N₂, F. 150—152°, u. anschließender Behandlung mit Eisessig. — 1-Äthyl-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-essigsäure (VIII g).

C₂₀H₂₄O₃, F. 211—212°, durch Verseifung des aus VIII d in Methanol mit AgOH erhältlichen *Methylesters* (VIII f), C₂₁H₂₆O₃, F. 106—107°. — α -Keto- β -carbäthoxy- δ -[6-methoxy-naphthyl-(1)]-valeriansäureäthylester (XII), hergestellt nach den Angaben von V. AUWERES u. MÖLLER (J. prakt. Chem. [2] 109. [1925.] 124). — 7-Methoxy-3,4-dihydrophenanthren-1,2-dicarbonensäureanhydrid (IX b), C₁₇H₁₂O₄, durch Cyclisierung von XII mit 80%ig. H₂SO₄, F. 212—214°. — 7-Methoxyphenanthren-1,2-dicarbonensäureanhydrid (Xb), C₁₇H₁₀O₄, durch Dehydrierung von IX b mit Pd-Kohle, kanariengelbe Nadeln, F. 249—254°. — 7-Methoxy-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren-1,2-dicarbonensäureanhydrid (XI b), C₁₇H₁₄O₄, durch Hydrieren von IX b mit RuPE-Nickel u. nachfolgendem Erhitzen mit Acetanhydrid, gelbliche Prismen, F. 156—158°. — 7-Oxy-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren-1,2-dicarbonensäure (XIII), C₁₆H₁₄O₆, aus XI b mit Pyridinhydrochlorid, F. 202—204° Zers. (Helv. chim. Acta 29. 1071—80. 1/8. 1946.) 359.4000

R. Rometsch und K. Miescher, *Über Steroide*. 52. Mitt. *Die Spaltung des Racemates der n-Bisdehydrodoisynsäure. Über östrogene Carbonsäuren*. X. (51. bzw. IX. vgl. vorst. Ref.). Durch Kalischmelze von natürlichem rechtsdrehenden *Equilenin* (I) erhielt HEKE, BILLETTER u. MIESCHER (vgl. C. 1946. I. 957) eine linksdrehende, „m.“ *Bisdehydrodoisynsäure* (II) mit einem oralen Schwellenwert an der Ratte von 0,05 γ . Der Schwellenwert des Racemates der synthet. Säure (MIESCHER, Helv. chim. Acta 27. [1944.] 1727, u. HEKE, BILLETTER u. MIESCHER, C. 1946. I. 960) liegt ca. doppelt so hoch. Vff. versuchen nun eine Reindarst. der beiden opt. Antipoden des Racemates, was über den *Menthylester* der 7-Methyl-n-bisdehydrodoisynsäure (III) gelingt; die so erhaltene (–)–III erwies sich als ident. mit der früher aus natürlichem I hergestellten Säure III, ebenso stimmten die entsprechenden *Menthylester* von III (IV) in ihren Daten überein. Bei Spaltung der beiden III-Antipoden wurde (–)–II u. (+)–II erhalten, wobei die erste mit der aus I erhaltenen II ebenfalls wieder ident. war. Die Schwellenwerte der Rechtssäuren erwiesen sich im Östrustest an kastrierten Ratten als 150—300 mal höher als diejenigen der Linkssäuren; diese geringe Wirksamkeit könnte eventuell auf Spuren der (–)-Säuren zurückgeführt werden (Die Teste wurden von E. Tschopp bearbeitet).

Versuche: *Rac.* 7-Methyl-n-bisdehydrodoisynsäure-1-menthylester (V), aus 7-Methyl-n-bisdehydrodoisynsäurechlorid mit der gleichen Menge l-Menthol. — (+)–7-Methyl-n-bisdehydrodoisynsäure-1-menthylester, [(+)–V], C₂₀H₂₆O₃, durch mehrmalige Umkrystallisation von V aus Aceton, F. 164—165°, [α]_D²¹ = –5°. — (+)–7-Methyl-n-bisdehydrodoisynsäure [(+)–III], C₁₉H₂₂O₃, durch Verseifung von (+)–V mit KOH in Propanol, F. 220—221°, [α]_D = +100,5°. — (–)–7-Methyl-n-bisdehydrodoisynsäure-1-menthylester [(–)–V], C₂₀H₂₆O₃, aus den Mutterlaugen von (+)–V, F. 113°, [α]_D²⁰ = –64°. — (–)–7-Methyl-n-bisdehydrodoisynsäure [(–)–III], C₁₉H₂₂O₃, durch Verseifung von (–)–V, F. 219—221°, [α]_D = –99,5°. — (+)–n-Bisdehydrodoisynsäure [(+)–II], durch Spaltung von (+)–III mit HBr/Eisessig, F. 159—161°, [α]_D = +115°. — (–)–n-Bisdehydrodoisynsäure [(–)–II], aus (–)–III, F. 159—160°, [α]_D = –116°. (Helv. chim. Acta 29. 1231—35. 1/8. 1946.) 359.4000

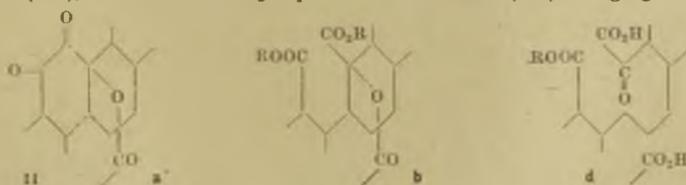
Lee Irvin Smith, Harvey H. Hoehn und Ambrose G. Whitney, *Die Chemie von Vitamin E*. 23. Mitt. *Eine neue Synthese von 2.4.6.7-Tetramethyl-5-oxycumarin und von 2-Methyl-5-oxycumarin. Oxydationsprodukte des Tetramethylcumarans* (22. vgl. C. 1941. I. 901; 24. vgl. C. 1945. II. 827). 20 Min. langes Kochen von 2,3,5-Trimethylphenol mit Allylchlorid, KJ u. K₂CO₃ liefert 60% [2,3,5-Trimethylphenyl]-allyläther, Kp₂₋₄ 100—103°, der sich bei 275° (15 Min.) umlagerte in 2,3,5-Trimethyl-6-allylphenol, F. 48—49°, Kp₁₃ 132 bis 133°. Daraus entstand durch Kuppeln mit Diazosulfanilsäure u. Red. der Azoverb. mit Na₂S₂O₄ bei 55° 4-Amino-2,3,5-trimethyl-6-allylphenol, C₁₂H₁₇ON (I), Krystalle aus PAe., F. 110°, das von FeCl₂ in verd. HCl rasch oxydiert wurde zu 2,3,5-Trimethyl-6-allyl-1,4-benzochinon, C₁₂H₁₁O₂, gelbe Fl., Kp₁ 108°. Daraus mit Zn in sd. wss. Essigsäure 2,3,5-Trimethyl-6-allyldrochinon, C₁₂H₁₁O₂, Nadeln, F. 137—138°, das beim Erhitzen mit Pyridiniumchlorid auf 135° (5 Stdn.) Ringschluß eingeht zu 5-Oxy-2,4,6,7-tetramethylcumaran (II), Krystalle, F. 132—133°. Milde Oxydation von II durch 8 std. Kochen mit Ag-Acetat in Methanol lieferte öliges, gelbes 2,3,5-Trimethyl-6-[β -oxypropyl]-1,4-benzochinon (s. unten), das beim Kochen mit Zn-Staub, Na-Acetat u. Acetanhydrid übergang in 1,4-Diacetoxy-2,3,5-trimethyl-6-[β -acetoxypropyl]-benzol, C₁₅H₂₁O₆, F. 92—93°. — 2,6,7-Trimethylcumaran-4,5-chinon, C₁₂H₁₂O₂, durch Kochen von II mit AgNO₃ in A. (20 Min.), aus Bzl. + PAe. rote Nadeln von schlecht definiertem F., ein Präp. erweichte bei 90° u. schmolz bei 96—97°. — 4-Amino-2,3,5-trimethylphenol, C₉H₁₃ON, aus dem Kupplungsprod. von 2,3,5-Trimethylphenol u. Diazosulfanilsäure mit Na₂S₂O₄ bei 70°, Nadeln aus Bzl., F. 152—153°; N-Acetylderiv., C₁₁H₁₅O₂N (III), Krystalle aus verd. A., F. 184—185°; N-Formylderiv., C₁₀H₁₃O₂N, Nadeln aus PAe., F. 213°. — [4-Acetamino-2,3,5-trimethylphenyl]-allyläther, C₁₄H₁₉O₂N (IV), durch 6 std. Kochen von III mit Allyl-

chlorid u. NaOC₂H₅ in A., Nadeln aus A., F. 165—165,5°. — [4-Formylamino-2.3.5-trimethylphenyl]-allyläther, C₁₃H₁₇O₂N, Nadeln aus A., F. 162—162,5°. — 4-Acetamino-2.3.5-trimethyl-6-allylphenol, C₁₄H₁₉O₂N (V), aus IV in Kerosin bei 225° (7 Stdn.), Nadeln aus Bzl., F. 206—207°. — 4-Formylamino-2.3.5-trimethyl-6-allylphenol, C₁₃H₁₇O₂N, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 183—184°. — 5-Acetamino-2.4.6.7-tetramethylcumaran, C₁₄H₁₉O₂N (VI), aus V durch 2std. Kochen in 40% ig. HBr, Krystalle aus Bzl., F. 203°. — I gibt bei 3std. Erhitzen in 40% ig. HBr 5-Amino-2.4.6.7-tetramethylcumaran, C₁₂H₁₇ON (VII), Nadeln aus PAe., F. 77—78°, deren Acetylierung zu VI führt. Das Hydrobromid von VII, C₁₂H₁₅ONBr, hochschm. Krystalle aus A., wird von FeCl₃ in verd. HCl oxydiert zu 2.3.5-Trimethyl-6-[β-oxypropyl]-1.4-benzochinon, C₁₂H₁₆O₃ (VIII), gelbe Nadeln, F. 54 bis 55°. — 2.3.5-Trimethyl-6-[β-oxypropyl]-hydrochinon, C₁₂H₁₆O₃, aus VIII mit Zn-Staub in sd. wss. Essigsäure, Nadeln aus PAe., F. 137—138°, gibt mit 40% ig. HBr in sd. Essigsäure (1 Stde.) u. etwas Zn-Staub 5-Oxy-2.4.6.7-tetramethylcumaran, F. 130—131°. — Allylphenyläther, in 74% ig. Ausbeute durch 8std. Kochen von 145 g Phenol mit 207 g K₂CO₃, 125 g KJ u. 137 g Allylchlorid in 1 Liter Aceton, liefert bei 6std. Kochen 76% 2-Allylphenol. Das Kupplungsprod. des letzteren mit Diazosulfanilsäure ergibt bei Red. mit Na-Hydrosulfit bei 75° zu 90% 4-Amino-2-allylphenol, Krystalle aus Bzl., das bei sorgfältiger Oxydation der Lsg. in verd. HCl mit FeCl₃ fast quantitativ übergeht in Allylchinon, C₉H₈O₂, Kp.₂₆ 117—118°, Kp.₁₈ 102—103°, unbeständig, gibt mit Na-Hydrosulfit in Ae. Allylhydrochinon, C₉H₁₀O₂ (IX), Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 91—92°, Kp.₁₀ 161°; Diacetat, C₁₃H₁₄O₄, Nadeln aus PAe., F. 47—48°. — 5-Oxy-2-methylcumaran, C₉H₁₀O₂, durch Erhitzen von IX in 47% ig. HBr, bildet im Gegensatz zu den Angaben von KARBEE u. FRITZSCHE (C. 1939. II. 1865) Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 66—67°. (J. Amer. chem. Soc. 62. 1863—69. Juli 1940. Minneapolis, Minn., Univ. of Minnesota.) 101.4000

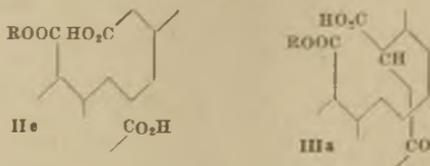
Kazuo Otsuji, Untersuchungen über den partiellen Abbau der Proteine. IV. Mitt. Partielle Spaltung des Keratins. (III. vgl. KONUMA, C. 1939. I. 2436.) Die partielle Spaltung des Keratins durch H₂SO₄, durch verschied. Mischungen derselben mit W. oder Glycerin, durch verd. HCl oder NaOH wurde ebenso wie in den früheren Unterrs. bei Gelatine u. a. durchgeführt. Die Spaltungswrkg. dieser Lsgg. waren ähnlich wie bei den früheren Verss.; Keratin wird jedoch im allg. viel langsamer als die genannten Proteine gespalten. Das Hydrolysat des Keratins wurde in verschied. Fraktionen zerlegt u. das Mengenverhältnis der beim Abbau auftretenden freien Aminosäuren, Peptide u. Diketopiperazine ermittelt. Die Ergebnisse werden im einzelnen u. im Vgl. zu den früheren Befunden mitgeteilt. (J. Biochemistry 31. 383—408. Mai 1940. Nagasaki, Med. Fak., Biochem. Inst.) 219.4010

T. F. West, Die Struktur von Pyrethronen und verwandten Verbindungen. I. Mitt. Die bekanntesten, wenig abgeänderten Darstellungsmethoden für die Enolformen des Pyrethrolons und Isopyrethrolons, C₁₁H₁₄O₂ (HALLEB u. LA FORGE, C. 1939. II. 652) führten zu Prodd., deren Lichtabsorptionsdaten zu Korrekturen der bisherigen Strukturformeln Veranlassung gaben. Da nur aus der Isoverb. mit Essigsäureanhydrid das entsprechende Acetat, C₁₃H₁₆O₃, erhalten werden konnte, ließ sich dieses aus einem Gemisch beider Verb. leicht isolieren. Hydrierung in Essigester an PtO₂ führte zu Tetrahydroisopyrethronenol, C₁₁H₁₈O₂, das auch aus Tetrahydropyrethron durch längeres Erhitzen mit Zinkstaub u. 10% ig. Kalilauge in alkoh. Lsg. erhalten werden konnte. Aus dem Hydrierungsprod. sowie aus Diosphenol ließen sich die bekannten Acetate (HALLEB u. LA FORGE, l. c.; v. AUWERS, Ber. dtsh. chem. Ges. 57. [1924.] 1106) leicht darstellen. Bemerkenswert ist die mangelnde Übereinstimmung der Elementaranalyse bei den Präpp. von Isopyrethronenol. (J. chem. Soc. [London] 1944. 51—53. Febr. London, N. 1.) 153.4050

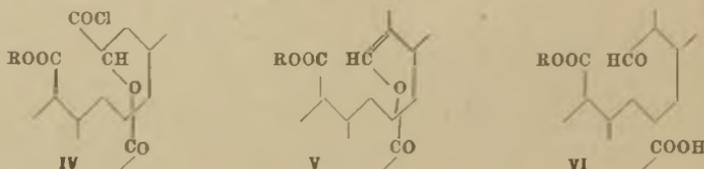
Werner Schmitt und Heinrich Wieland, Über Chinovasäure. IX. Mitt. (VIII. vgl. C. 1940. I. 1037.) Zur endgültigen Feststellung der Lage der funktionellen Gruppen im C-Gerüst der Chinovasäure (I) beschränkten Vff. folgenden Abbauweg: Der Weg führte von der Novasäure, dem Lacton von I, über das Diketon Novachinon (IIa) zu einer Dilacton-dicarbonensäure (IIb), in welcher derjenige Ring aufgespalten war, der die ursprüngliche Doppelbindung von I enthalten hatte. Die Öffnung des einen Lactonrings ergab eine α-Ketosäure (IIc), die mit konz. H₂SO₄ in die Carbonsäure (IIe) überging.



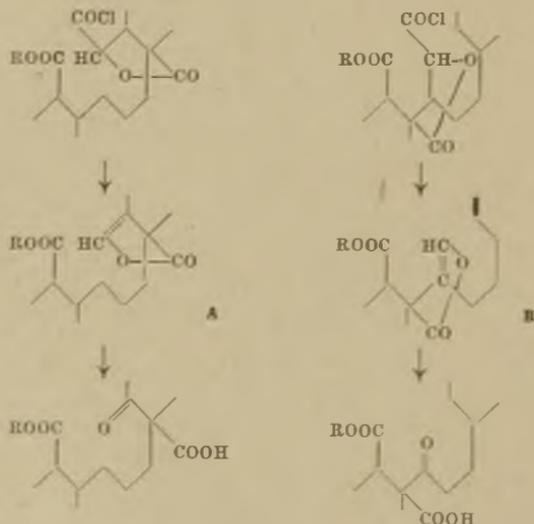
Na-Amalgam oder Zn-Staub red. die Ketogruppe von **II**d, wobei das *Lacton* **III**a entsteht.



Diese α -Lactonsäure wurde in das *Säurechlorid* **IV** verwandelt, das beim Schmelzen unter Zusatz von Cu-Pulver das *Enollacton* **V** mit unveränderter Estergruppe liefert. Mit methyloalkoh. KOH entsteht hieraus eine *Aldehydsäure* **VI** u. daneben **II**e.



Die Ozonisation von **V** liefert nach der hydrierenden Spaltung die erwartete *Ketocarbonsäure* (sehr unbeständig), die als β -*Ketosäure* erkannt wurde. Bei der Carboxylgruppe, die in β -Stellung zu der neu entstandenen Ketogruppe steht, kann es sich nur um die native Carboxylgruppe der *Novasäure* handeln. Die Reaktionsfolge ergibt sich aus folgenden beiden möglichen Formelbildern:

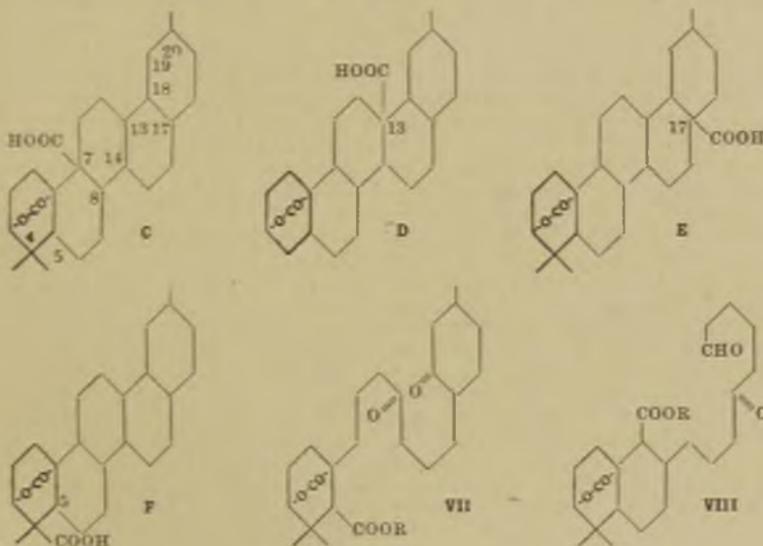
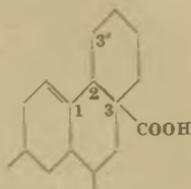


Den beiden möglichen Formeln für die β -Ketosäure entsprechen offenbar folgende Teilbilder der *Novasäure*:



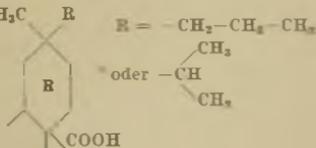
Die Strukturbilder für die β -Ketosäure unterscheiden sich u. a. dadurch, daß in einem Falle die Ketogruppe Bestandteil eines Rings, im anderen Falle in offener Kette mit den beiden Teilen der Molekel verknüpft ist. Das durch Decarboxylierung der β -Ketosäure erhaltene Keton wurde in das Oxim verwandelt, das eine BECKMANNsche Umlagerung erleidet. Das Spaltprod. des hierbei erhaltenen Säureamids liefert mit Diazomethan ein ätherlösl. Deriv., das sich vollständig mit verd. Säure ausschütteln ließ. Die Analyse des Chlorhydrats der Base zeigte klar, daß bei der Verseifung ein Lactamring unter Erhaltung der gesamten Molekel bei gleichzeitiger Bldg. einer neuen Carboxylgruppe geöffnet wurde. Somit ist zwischen den beiden möglichen Formeln **A** u. **B** entschieden. Die *Ketogruppe der β -Ketosäure befindet sich in einem Ring*, u. bei der Verseifung des Säureamids wurde dieser Ring geöffnet. Damit ist die *gegenseitige Lage der*

Doppelbindung u. der Carboxylgruppe in der Novasäure erkannt (vgl. nebenst. Formel). Die Carboxylgruppe befindet sich *angular* in 3-Stellung zur Doppelbindung an einem benachbarten Ring (vgl. RUZICKA, C. 1943. I. 1670). Nach Abspaltung dieser Carboxylgruppe erhielt RUZICKA 1,8-Dimethylpicein. Von den 4 Möglichkeiten (C—F), in dem Perhydropicengerüst eine solche Gruppierung anzubringen, scheiden Formel F u. C aus. Es mußte daher zwischen D u. E entschieden werden. Die in dieser Absicht ausgeführte Unters. knüpft an eine Säure von der Bruttoformel $C_{29}H_{46}O_2$ an, die bei der Ozonisation von V als Nebenprod. anfällt. Über das Säurechlorid ließen sich durch therm. Spaltung 2 isomere Körper rein darstellen, die sich durch verschied. Lage der Doppelbindung unterschieden. Nach der Ozonisation u. hydrierenden Spaltung zeigte der eine Körper *Aldehydrk.*, während sich der andere negativ verhielt. Hierdurch scheint Formel D begünstigt, von der sich ein Ozonisierungsprod. ohne Aldehydfunktion, nämlich VII ableiten läßt. Die Weiterführung des Abbaus hat jedoch zugunsten der Struktur VIII u. damit für die Grundformel E entschieden. Die festhaftende Carboxylgruppe ist somit am C-Atom 17 festgelegt, ebenso wie das Carboxyl der *Oleanolsäure*. Die von RUZICKA u. ANNER (C. 1943. II. 1458) aufgestellte Strukturformel



für die Chinovasäure wird durch den Abbau der Vff. ausgeschlossen. Vorliegende Unters. hat zwar über die Natur des Ringes R der Chinovasäure keine unmittelbare Aufklärung gebracht, doch lassen sich jetzt maßgebende Folgerungen für die Anzahl der am Ring R stehenden C-Atome ziehen gemäß folgender Formel. Die letzten Unsicherheiten in der Konst. betreffen die Frage, ob im Ring R Fünfring- oder Sechsringstruktur vorliegt. Für diese letzte Aufklärung hatten Vff. kein Material mehr zur Verfügung (vgl. auch RUZICKA, GROB u. ANNER, *H₂C* C. 1943. II. 1460).

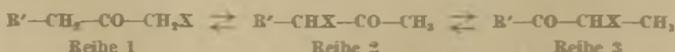
Versuche: *Novasäure* (verbesserte Darstellungsmeth.), Durchleiten eines kräftigen HCl-Stroms durch eine Suspension von I in einer Lsg. von $ZnCl_2$ in Eisessig, Krystalle aus Ae./PAe.; Ausbeute 64%. — *Novachinon* (IIa), durch Oxydation der *Novasäure* in Eisessig mit CrO_3 in W./Eisessig bei 105° unter Rühren, Erhitzen auf 130° (25 Min.) u. vorsichtige Zugabe von W. zur heißen Lsg., aus A.; Ausbeute 50%. — *Dilactondicarbon-säureanhydrid* (IIb), aus IIa in Chlf./A. bei -6° u. 30%lg. H_2O_2 ; das Reaktionsprod. wird in Acetanhydrid gelöst u. auf 50° erwärmt. Nach einigen Std. Abscheidung derber Krystalle; Ausbeute 78%. — *Monolactontricarbonsäuretrimethylester*, durch Kochen einer Lsg. von IIb in 10%ig. methylalkoh. KOH, Ansäuern mit vorgekühlter 2n HCl, Aufnahme in Ae. u. sofortige Veresterung mit Diazomethan. Der Triester kryst. in derben Prismen aus Methanol. F. soll mindestens bei $178-180^\circ$ liegen; Ausbeute 85%. — α -*Keto-tricarbonsäuredimethylester* (IIc), aus dem Triester in Chlf./Methanol u. Stehenlassen bei



Zimmertemp. nach Zugabe 10%ig. methylalkoh. KOH, Krystalle aus Ae./PAe.; Ausbeute 95%. — *Lactonsäure* IIIa, C₂₁H₄₀O₈·CH₂OH, durch 1¹/₄std. Erhitzen von α-Ketosäure mit Zn-Staub in Eisessig, kryst. in säulenförmigen Prismen aus Methanol, die bei 146 bis 148° ein Mol. Krystallalkohol abgeben unter Bldg. einer trüben Schmelze bei 210°; Ausbeute 84%. — *Methylester* von IIIa, C₂₂H₄₂O₈, durch Veresterung mit Diazomethan, derbe Krystalle, F. 238°. — *Lactonsäurechlorid* IV, C₂₁H₃₈O₇Cl, aus IIIa u. frisch dest. Thionylchlorid (10 Min.), F. 232–234°, derbe Polyeder aus Aceton. — *Enollacton* V, C₂₀H₃₈O₆, aus IV u. Cu-Pulver unter CO₂ bei 225–235°, Prismen aus Methanol, F. 146 bis 148°; Ausbeute 63%. — Verseifung von V durch 1/2 std. Kochen mit 10%ig. methylalkoh. KOH ergibt die freie Säure, Krystalle aus Methanol, F. 220° (Sinterung bei 120°). Sie zeigt positive Rk. mit fuchsin-schwefliger Säure. Der größere Teil wird mit 2n NaOH aus Ae. in ein schwer lösl. Salz übergeführt. Nach dem Ansäuern aus Methanol quadrat. Platten vom F. 186–190° (Zers.), ident. mit dem *cis-C₂₂-Monolactontricarbonsäuremonomethylester* (vgl. VIII. Mitt., l. c.) — Die Ozonisation von V in Eisessig u. hydrierende Spaltung des Ozonids mit Pd-Tierkohle ergibt nach Zusatz von NaHCO₃ das Salz der β-Ketosäure, aus Äther, F. 132–134°. — β-Ketoester, C₂₀H₃₈O₇, mit Diazomethan hergestellt, Prismen, F. 149°. — *Lactonestersäure*, C₂₂H₄₂O₈, aus der äther. Leg. der Ozonisationsprodd., aus der die β-Ketosäure abgetrennt ist, aus Methanol derbe Prismen, F. 190–192°. — *Lactonestersäuremethylester*, C₂₃H₄₄O₈, durch Veresterung mit Diazomethan, rechteckige Platten aus Methanol, F. 174°. — *Keton* C₂₂H₄₄O₇, aus der durch erneute Ozonisierung von allen Säuren befreiten äther. Lsg., aus Ae./Methanol Platten, F. 181–182°. — Die therm. Zers. der β-Ketosäure durch vorsichtiges Erhitzen auf 135° unter Sauerstoffausschluß führt zum Keton C₂₂H₄₄O₇, Krystalle aus Ae. oder Methanol. — *Oxim des Ketons* C₂₂H₄₄O₅, C₂₂H₄₄O₅N, aus Methanol Nadeln, F. 162–166°; Ausbeute 78%. — Die BECKMANN'sche Umlagerung des Oxims durch Erhitzen in H₂SO₄ (8 cem konz. H₂SO₄ + 2 cem W.) ergibt das *Säureamid* C₂₂H₄₄O₅N, Krystalle aus Aceton/Ae. u. Aceton/W., F. 182–184°; Ausbeute 25%. — Die Verseifung des Säureamids in Eisessig u. HCl 1 Stde. bei 130° u. anschließende Veresterung ergibt die *Esterbase* C₂₂H₄₀O₆N, im Hochvakuum dest. (210°). — *Lactonestersäurechlorid*, durch Kochen der Lactonestersäure in Thionylchlorid (12 Min.), aus absol. Ae./PAe an der Luft zers. Krystalle, F. 140–144°, Ausbeute 76%. — Die therm. Zers. des Lactonestersäurechlorids mit Cu-Pulver unter N₂ auf 180° spaltet CO ab; aus Methanol wird eine Verb. (A) vom F. 127 bis 139° erhalten, aus der eingengten Mutterlauge eine Verb. (B) vom F. 92–102°. Das höherschm. A erwies sich als ein ungesätt. Lactonester von der Bruttoformel C₂₂H₄₄O₆, aus Aceton u. Essigester, F. 164–166°. Das zweite, tiefer schm. B ist ein Isomeres von A, das durch Umkrystallisieren nicht weiter, dagegen durch Adsorption an Aluminiumoxyd (BROCKMANN) gereinigt werden konnte (F. 108–110°). — Die Ozonisation des Lactonesters B (F. 108–110°) in Eisessig ergab eine neutrale, farblose, viscose Fl., die durch Tetranitromethan tief braun wird u. Brom aufnimmt; ammoniakal. Silberlsg. wird in der Kälte red., u. mit fuchsin-schwefliger Säure entsteht eine intensive Färbung. — Durch Ozonisierung des Lactonesters A (F. 164–166°) in Essigester u. hydrierende Spaltung unter Aufnahme von 1 Mol H entsteht eine neutrale, farblose, viscose Fl. (II), die sich gegen TOLLENS-Reagens u. fuchsin-schweflige Säure negativ u. gegen Brom ungesätt. verhielt; Kp. (Ölpumpe) 220–240°, identifiziert als C₂₂H₄₄O₆. — Die Oxydation des Ozonisierungsprod. II mit HNO₃ ergab eine Säure vom Kp._{0,005} 160–180°, deren Ester (190–210°) der Bruttoformel C₂₂H₄₂O₆ nahekommt. (Liebigs Ann. Chem. 557. 1–25. 24/2. 1945. München. Bayer. Akad. der Wiss., Chem. Labor.)

170.4050

Arthur M. Eastham, H. E. Fisher, Marshall Kulka und Harold Hibbert, *Untersuchungen über Lignin und verwandte Verbindungen*. 74. Mitt. *Beziehung der Äthanolysenprodukte von Holz zur Reihe der Atmungskatalysatoren von Pflanzen nach Hibbert. Ätyl- und Dismutationsumlagerungen von 3-Chlor-1-[3'-4'-dimethoxyphenyl]-2-propanon und 1-Brom-1-[3'-4'-dimethoxyphenyl]-2-propanon*. (73. vgl. J. Amer. chem. Soc. 65. [1943.] 1269.) In früheren Arbeiten (vgl. HIBBERT u. Mitarbeiter, C. 1942. II. 1793 u. Annu. Rev. Biochem. 11. [1942.] 183) wurde entsprechend dem von SZENT-GYÖRGYI (C. 1939. I. 3556) aufgestellten Schema für die Zellatmung tier. Körper folgendes System des Wasserstofftransportes als Atmungskatalysator der Pflanzenzellen vorgeschlagen: nach SZENT-GYÖRGYI COOH—CH₂—CO—COOH ⇌ COOH—CH₂—CHOH—COOH ⇌ COOH—CH=CH—COOH ⇌ COOH—CH₂—CH₂—COOH; nach HIBBERT R—CH₂—CO—CH₂OH ⇌ R—CH₂—CHOH—CH₂OH ⇌ R—CH=CH—CH₂OH ⇌ R—CH₂—CH₂—CH₂OH (R = 4-Oxy-3-methoxyphenyl). Zur Unters. der Verwandtschaft zwischen den Äthanolysenprodd. von Holz u. den Verb. des Gleichgewichts



Reihe 1

Reihe 2

Reihe 3

(R' = 3'.4'-Dimethoxyphenyl-, X = Br, Cl, OH, O-CO-CH₃ oder OC₂H₅) werden weitere 4 neue Verbb., *1-Brom-, 1-Oxy-, 1-Acetoxy- u. 3-Acetoxy-1-[3'.4'-dimethoxyphenyl]-2-propanon*, dargestellt. Der gegenseitige Zusammenhang der Verbb. der Reihen 1, 2 u. 3 wird an Hand eines Reaktionschemas dargelegt. (J. Amer. chem. Soc. 66. 26—32. Jan. 1944. Montreal, Canada, McGill Univ.) 243.4050

R. H. J. Creighton, R. Darnley Gibbs und Harold Hibbert, *Untersuchungen über Lignin und verwandte Verbindungen*. 75. Mitt. *Alkalische Oxydation von Pflanzenmaterial mit Nitrobenzol und ihre Nutzanwendung für die Klassifizierung in der naturwissenschaftlichen Ordnungslehre*. (74. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen das Verh. von 47 verschied. Gymnospermen (Weichholz) u. Angiospermen (Hartholz) bei der alkal. Oxydation mit Nitrobenzol. Als Reaktionsprod. wird im ersteren Falle fast ausschließlich *Vanillin* gewonnen, u. zwar in Mengen von 15—24%, bezogen auf den Ligningeh., im letzteren dagegen ein Gemisch von *Vanillin* u. *Syringaldehyd* im Verhältnis 1 : 3 u. einer Gesamtausbeute von 35—51%. Der Vergleich dieser Resultate mit dem Methoxygeh. der Lignine (14—16% bzw. 20—22%) u. dem MÄULE-Test zeigt deutliche Parallelität. Die Auswertung der Oxydation ermöglicht evtl. die Klassifizierung von Pflanzen, deren systemat. Einorden nach den bisherigen Methoden Schwierigkeiten gemacht hat. (J. Amer. chem. Soc. 66. 32—37. Jan. 1944.) 243.4050

R. H. J. Creighton und Harold Hibbert, *Untersuchungen über Lignin und verwandte Verbindungen*. 76. Mitt. *Alkalische Oxydation von Maisstengeln mit Nitrobenzol. Isolierung von p-Oxybenzaldehyd*. (75. vgl. vorst. Ref.) Die alkalische Oxydation von Maisstengeln mit Nitrobenzol gibt nach der Reinigung 4,5% *Vanillin*, 2,6% *Syringaldehyd* u. 1,4% *p-Oxybenzaldehyd*, bezogen auf den Geh. der Maisstengel an KLASON-Lignin. Bemerkenswert ist die erstmalige Isolierung von freiem *p-Oxybenzaldehyd*, der möglicherweise einen für Monocotyledonen spezif. Baustein des Lignins darstellt. (J. Amer. chem. Soc. 66. 37—38. Jan. 1944.) 243.4050

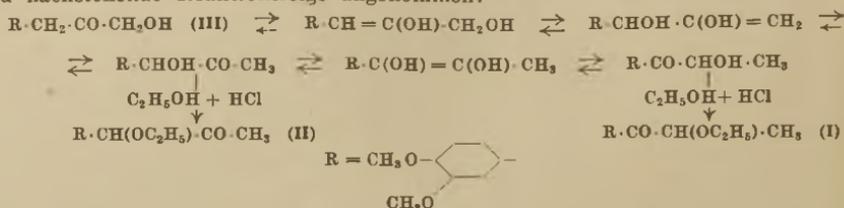
Marshall Kulka, Herbert E. Fisher, Samuel B. Baker und Harold Hibbert, *Untersuchungen über Lignin und verwandte Verbindungen*. 77. Mitt. *Weitere Untersuchung der Äthanolysenprodukte von Ahornholz*. (76. vgl. vorst. Ref.) (Vgl. auch HIBBERT u. Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. 65. [1943.] 1176 u. C. 1939. I. 3730) Durch Behandlung von Ahornholz mit einer 2%ig. Lsg. von HCl in A. werden 25—30% (bezogen auf den Ligningeh.) wasserlös., hauptsächlich monomere Propylphenolderivv. gewonnen, in deren alkalilösl. Anteil bisher *2-Athoxy-1-[4'-oxy-3'-methoxyphenyl]-1-propanon* (I) u. *2-Athoxy-1-[4'-oxy-3'.5'-dimethoxyphenyl]-1-propanon* (II) identifiziert worden sind. Nach Entfernen von I u. II verbleibt ein Rückstand, der sich durch fraktionierte Dest. nicht weiter trennen läßt. Nach der Methylierung werden 3.4-Dimethoxyphenyl- u. 3.4.5-Trimethoxyphenylkerne im Verhältnis 1 : 3 nachgewiesen. Insgesamt werden 9,8% reine Verbb. isoliert.

Versuche: *Fraktionierung der alkalilösl. Fraktion*. Nach Auflösen in kaltem absol. A. wird mit trockenem Ammoniakgas gesättigt. Das cremefarbene Ammoniumsalz (III) wird abfiltriert, mit demselben Lösungsm. gewaschen u. im Vakuum getrocknet. Das Filtrat wird nach Abdampfen des Lösungsm. getrocknet u. in kaltem, wasserfreiem Ae. aufgenommen u. mit Ammoniak gesättigt. Das ausgefallene Ammoniumsalz (IV) wird abfiltriert, mit dem Lösungsm. gewaschen u. im Vakuum getrocknet. III u. IV werden getrennt in W. gelöst, angesäuert u. die drei Lsgg. mit Bzl. extrahiert. Die fraktionierte Dest. von III gibt II, F. 73—74°, u. I. Aus IV wird durch Dest. der Methyläther von I isoliert. Nach Methylierung mit Diazomethan u. Oxydation mit KMnO₄ werden aus dem Filtrat von IV *Veratrumssäure* u. *3.4.5-Trimethoxybenzoesäure* im Verhältnis 1 : 3 gewonnen. (J. Amer. chem. Soc. 66. 39—41. Jan. 1944.) 243.4050

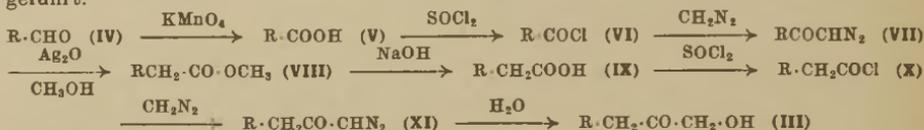
W. S. MacGregor, T. H. Evans und Harold Hibbert, *Untersuchungen über Lignin und verwandte Verbindungen*. 78. Mitt. *Chromsäureoxydation von Substanzen des Lignintypus, von Äthanolysenprodukten des Holzes und von Holz*. (77. vgl. vorst. Ref.) Zur Bestätigung der Theorie, daß das native Lignin keine endständigen Methylgruppen besitzt, werden Oxydationen mit Chromsäure vorgenommen. In Modellverss. mit einer Reihe von Phenylpropanderivv. mit einer sauerstoffhaltigen Seitenkette werden 80—90% der theoret. Menge an Essigsäure erhalten. Die Oxydation von Fichten- u. Ahornholz zeigt, daß im nativen Lignin keine nachweisbaren Mengen von endständigen Methylgruppen vorhanden sind. Im isolierten Äthanollignin von Fichten- u. Ahornholz wird eine endständige Methylgruppe je 4 bzw. 5 C₆—C₃-Einheiten gefunden. Da jedoch die wiederholte Äthanolyse von Äthanollignin die Menge der endständigen Methylgruppen vergrößert, ist anzunehmen, daß ihr Auftreten durch intramol. Veränderungen bedingt wird. (J. Amer. chem. Soc. 66. 41—44. Jan. 1944.) 243.4050

Herbert E. Fisher, Marshall Kulka und Harold Hibbert, *Untersuchungen über Lignin und verwandte Verbindungen*. 79. Mitt. *Synthese und Eigenschaften des 3-Oxy-1-(3'.4'-*

dimethoxyphenyl)-2-propanon. (78. vgl. vorst. Ref.) Die isomeren Ketone R·CO·CH·(OC₂H₅)CH₃ (I) u. R·CH(OC₂H₅)CO·CH₃ (II) werden im Äthanolysenprod. sowohl von Fichtenlignin als auch von β-Oxyconiferylalkohol (Ketoform) gefunden. Für ihre Bldg. wird nachstehende Reaktionsfolge angenommen:



Die Synth. von 3-Oxy-1-(3',4'-dimethoxyphenyl)-2-propanon (III) wird in 8 Stufen durchgeführt.



Beim Kochen von III mit 5%ig. H₂SO₄ entstehen nur 20% einer amorphen ligninähnlichen Substanz, doch unter den Bedingungen der Bldg. des KLASON-Lignins (72%ig. H₂SO₄) 60%. Ähnliche Prodd. bilden sich beim Kochen mit 1%ig. NaOH (50%) in 24 Stdn. u. bei Raumtemp. mit 3%ig. NaOH (80%) in 3 Tagen.

Versuche: *Veratrumsäure* (V), aus Veratrumaldehyd (IV) durch Oxydation mit wss. KMnO₄ nach SHRNER u. KLEIDERER (Org. Syntheses 10. [1930.] 82), Ausbeute 90%, Krystalle aus absol. A., F. 180—181° — *Veratroylchlorid* (V), aus IV mit frisch gereinigtem Thionylchlorid nach ARNDT u. EISTERT (C. 1935. I. 1683), nach Reinigung durch Dest. F. 70—71°; Ausbeute 100%. — *Diazoacetoveratrön* (VII), aus VI durch Umsetzung mit Diazomethan nach ARNDT u. EISTERT, gelbe Fl., gelbe Nadeln aus Bzl.-PAe. (Kp. 30—35°), F. 76—77°; Ausbeute 100%. — *Homoveratrumsäuremethylester* (VIII), C₁₁H₁₄O₄, aus VII in Methanollsg. durch Zugabe von frisch bereitetem Ag₂O in CO₂-Atmosphäre u. Kochen im Hochvakuum dest., 1. Fraktion, Kp._{0,03} 110—113°, n_D²⁵ = 1,5300; Ausbeute 72%. — *Homoveratrumsäure* (IX), aus VIII nach SNYDER, BUCK u. IDE (Org. Syntheses, 15. [1935.] 31) durch Verseifung, weiße Tafeln aus Bzl.-PAe., F. 98—99°. — *Homoveratroylchlorid* (X), aus IX mit SOCl₂ in CO₂-Atmosphäre, dunkelrotes Öl aus Bzl.; Ausbeute 100%. — *Homoveratroyldiazomethan* (XI), aus X mit Diazomethan in Benzollsg., rotes Öl; Ausbeute 100%. — *3-Oxy-1-(3',4'-dimethoxyphenyl)-2-propanon* (III), C₁₁H₁₄O₄, aus XI in Äthylätherlsg. durch Verseifen mit W. bei 70°, hellgelbes Öl, Kp._{0,05} 150—160° (Badtemp.), n_D²⁵ = 1,5485; Ausbeute 56%. — *Semicarbazon*, C₁₂H₁₇O₄N₃, weiße feine Nadeln aus W., F. 123—124°. (J. Amer. chem. Soc. 66. 598—601. April 1944, Montreal, Canada, McGill Univ.) 243.4050

Leonard Mitchell und Harold Hibbert, *Untersuchungen über Lignin und verwandte Verbindungen*. 80. Mitt. *Äthanolyse von 1-Acetoxy-1-(4'-acetoxy-3'-methoxyphenyl)-2-propanon und dessen Beziehung zur Ligninstruktur*. (79. vgl. vorst. Ref.) Weitere wasserlös. Äthanolysenprod. von Fichtenlignin sind 1-(4'-Oxy-3'-methoxyphenyl)-1,2-propanon (I) (vgl. BRICKMAN, PYLE, HAWKINS u. HIBBERT, C. 1940. II. 2616, u. KULKA, HAWKINS u. HIBBERT, C. 1942. I. 1884) u. 1-(4'-Oxy-3'-methoxyphenyl)-2-propanon (II) (vgl. KULKA u. HIBBERT, J. Amer. chem. Soc. 65. [1943.] 1180.) Wird 1-Acetoxy-1-(4'-acetoxy-3'-methoxyphenyl)-2-propanon (III) derselben Behandlung wie bei der Äthanolyse von Fichtenholz unterworfen, so enthält das Reaktionsgemisch ebenfalls die gleichen 4 Äthanolysenprodukte.

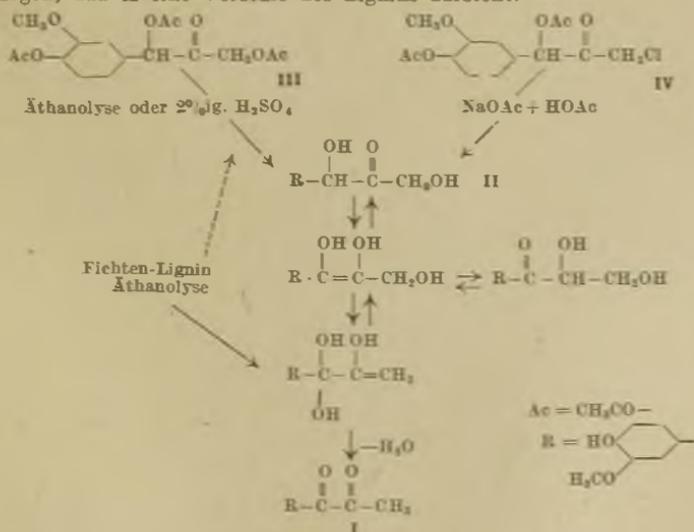
Versuche: *1-Acetoxy-1-(4'-acetoxy-3'-methoxyphenyl)-2-propanon* C₁₄H₁₈O₆ (III), durch Behandeln von 1-Brom-1-(4'-acetoxy-3'-methoxyphenyl)-2-propanon (vgl. folgendes Ref.) in Dioxanlsg. mit CH₃COOAg u. Extrahieren mit Chlf., Krystalle aus Methanol, F. 97—98°. — Zur Äthanolyse wird III 4 Stdn. mit einer 2%ig. alkoh. Lsg. von HCl in CO₂-Atmosphäre gekocht, das Reaktionsprod. in Bzl. aufgenommen (A) u. mit einer wss. 20%ig. NaHSO₃-Lsg. (B) behandelt. 1-(4'-Oxy-3'-methoxyphenyl)-1,2-propanon (I), aus der NaHSO₃-Lsg. B durch Ausfällen als Nickelglyoxim u. Hydrolyse nach HIBBERT u. Mitarbeitern. (J. Amer. chem. Soc. 63. [1941.] 2371), Krystalle aus verd. A., F. 69—70°. — 1-(4'-Oxy-3'-methoxyphenyl)-2-propanon (II), aus dem wss. Filtrat von B durch Ausschütteln mit Bzl. u. Hydrolyse des Öls nach HIBBERT u. Mitarbeitern (J. Amer. chem. Soc. 65. [1943.] 1180); *Semicarbazon*, aus A. F. 156—158°. — *2-Äthoxy-1-(4'-oxy-3'-methoxy-*

phenyl)-1-propanon, aus der Benzollsg. A nach Überführen in Äthylätherlsg. über das NH₄-Salz (C) nach HAHN u. Mitarbeitern. (C. 1939. II. 1063) u. Methylsulfat mit Dimethylsulfat, Krystalle aus verd. A., F. 82—83°. — 1-Äthoxy-1-(4'-oxy-3'-methoxyphenyl)-2-propanon, aus der Äthylätherlsg. nach Abfiltrieren von C durch Abdampfen des Lösungsm. u. Dest., Krystalle aus verd. A., F. 61—62°. (J. Amer. chem. Soc. 66. 602—04. April 1944. Montreal, Canada, Mc Gill Univ.) 243.4050

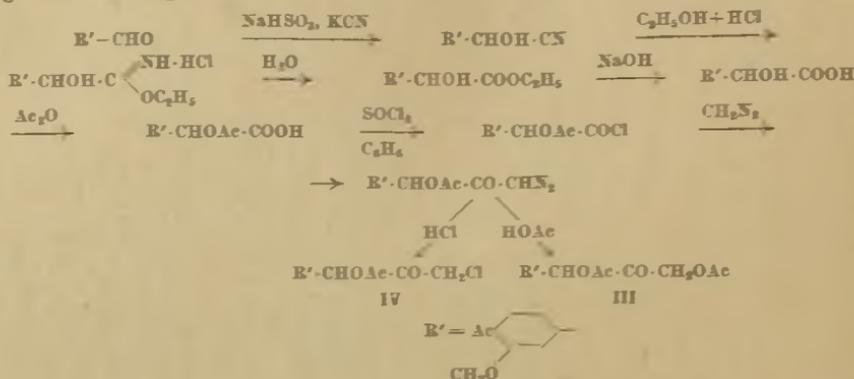
Leonard Mitchell, T. H. Evans und Harold Hibbert, *Untersuchungen über Lignin und verwandte Verbindungen*. 81. Mitt. *Eigenschaften von 1-Brom-1-(4'-acetoxy-3'-methoxyphenyl)-2-propanon und seine Beziehung zur Ligninstruktur*. (80. vgl. vorst. Ref.) Die Einw. von wss. Ag₂SO₄ auf 1-Brom-1-(4'-acetoxy-3'-methoxyphenyl)-2-propanon (I) unter milden Bedingungen gibt in wss. Lsg. ein destillierbares Gemisch von 1-(4'-Acetoxy-3'-methoxyphenyl)-1.2-propandion (II) u. 1-(4'-Acetoxy-3'-methoxyphenyl)-2-propanon (III) in einer Ausbeute von 60%. Die quantitative Fällung von AgBr zeigt, daß keine sek. Oxydation stattfindet.

Versuche: 1-(4'-Acetoxy-3'-methoxyphenyl)-2-propanon (III), C₁₅H₁₄O₄, aus 1-(4'-Oxy-3'-methoxyphenyl)-2-propanon (vgl. HIBBERT u. Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. 65. [1943.] 1180) durch Lösen in 10%ig. wss. NaOH u. Schütteln mit Essigsäureanhydrid, Kp._{0,075} 150—160° (Badtemp.), Krystalle aus verd. A., F. 47—48°; Semicarbazon, aus verd. A., F. 168—169°. — 1-Brom-1-(4'-acetoxy-3'-methoxyphenyl)-2-propanon (I), aus III in wasserfreiem Chlf. mit Brom u. einer Spur von Benzoylperoxyd unter Eiskühlung, Krystalle aus PAe., F. 100—101°; Semicarbazon, aus Methanol, F. 180—181°. — I gibt in Dioxanlsg. mit wss. Ag₂SO₄ u. BaCO₃ in N₂-Atmosphäre in 5 Tagen nach Filtrieren u. Einengen ein gelboranges Öl, hieraus 60% Destillat (A), Kp._{0,10} 150—180° (Badtemp.) u. 35% Rückstand (B). — 1-(4'-Oxy-3'-methoxyphenyl)-1.2-propandiol (IV), aus A durch Isolieren als Nickelglyoxim nach HIBBERT u. Mitarbeitern (l. c.), Krystalle aus verd. A., F. 69—70°. — 1-(4'-Oxy-3'-methoxyphenyl)-2-propanon (V), aus A nach Abtrennen von IV durch Extrahieren mit Bzl.; Semicarbazon, aus A., F. 157—158°. — Hydrolyse von 1-Acetoxy-1-(4'-acetoxy-3'-methoxyphenyl)-2-propanon (VI) (vgl. vorst. Ref.), durch 10std. Kochen unter N₂ mit einer wss. Suspension von BaCO₃, Kp._{0,075} 150—180° (Badtemp.); Ausbeute 74%, Krystalle aus Bzl., F. 108—109°. (J. Amer. chem. Soc. 66. 604—07. April 1944. Montreal, Canada, Mc Gill Univ.) 243.4050

J. A. F. Gardner und Harold Hibbert, *Untersuchungen über Lignin und verwandte Verbindungen*. 82. Mitt. *Synthese und Eigenschaften von 1.3-Diacetoxy-1-(4'-acetoxy-3'-methoxyphenyl)-2-propanon und 1-Acetoxy-3-chlor-1-(4'-acetoxy-3'-methoxyphenyl)-2-propanon und ihre Beziehungen zur Ligninstruktur* (81. vgl. vorst. Ref.). Es wird gezeigt, daß das Diketon 1-(4'-Oxy-3'-methoxyphenyl)-1.2-propandion (II), das auch im Äthanolysenprod. von Fichtenlignin gefunden wird, aus 1.3-Dioxy-1-(4'-oxy-3'-methoxyphenyl)-2-propanon (II) durch Allylumlagerung entsteht. Die Möglichkeit wird in Betracht gezogen, daß II eine Vorstufe des Lignins darstellt.



Da die Synth. des freien Diols (II) Schwierigkeiten bereitet, werden Derivv. von II in folgender Rk. dargestellt:



Versuche: Hydrolyse von 1-Acetoxy-3-chlor-1-(4'-acetoxy-3'-methoxyphenyl)-2-propanon (IV), durch 36std. Kochen mit 2%ig. alkoh. HCl in CO₂-Atmosphäre u. anschließendes Neutralisieren mit CaCO₃, rötlich-braunes Öl; nach Extrahieren mit heißem Bzl. wird I im sulfidlösl. Anteil als Ni-Glyoxim gefällt; Ausbeute 8% (bezogen auf das Diketon). (J. Amer. chem. Soc. 66. 607—10. April 1944. Montreal, Canada, McGill Univ.) 243.4050

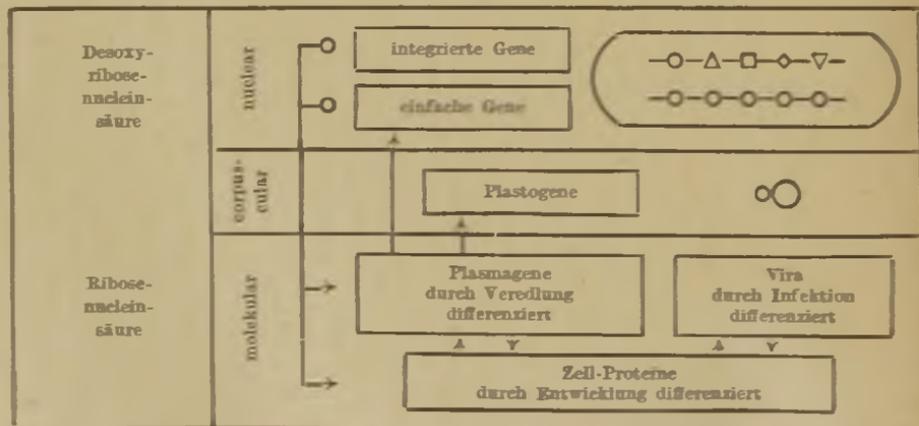
Kurt Helle, Über neue Farbstoffe aus indischem Drachenblut. (56 gez. Bl.) 4^a (Maschinenschr.) Freiburg, Naturwiss.-math. F., Diss. v. 21/12. 1945.

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₁. Allgemeine Biologie und Biochemie.

G. W. Beadle, *Biochemische Genetik*. Übersicht über diesen Zweig der Biologie, der vererbliche Einheiten (Gene) in Ausdrücken der Chemie, ihrer Strukturen u. ihrer Funktionen zu definieren sucht. — 354 Literaturzitate. (Chem. Reviews 37. 15—97. Aug. 1945. Calif., Stanford Univ.) 101.4101

C. D. Darlington, *Vererbung, Entwicklung und Infektion*. (Vgl. C. 1942. II. 1354; CASPERSSON, C. 1941. I. 3379; PONTECORVO, C. 1945. I. 554.) — Zusammenfassende Übersicht u. einige neue Gesichtspunkte; Unabgrenzbare Übergänge zwischen Vererbung, Entw. u. Infektion (Genmutation — Proteinbildg. — Virusbildg.), die kurz durch folgendes Schema charakterisiert werden:



(Nature [London] 154. 164—69. 5/8. 1944. London, S.W. 19, John Innes Horticultural Inst.) 401.4101

P. Gavaudan und N. Gavaudan, Wirkung von Benzol und seinen Homologen auf die Karyokinese bei pflanzlichen Zellteilungen. Vorläufige Mitteilung. Das Wurzelmeristem

von *Triticum vulgare* wurde während verschied. Zeiten mit Benzoldampf in verschied. Konz. behandelt. Danach traten zahlreiche Tropokinesen mit n. oder mehr oder weniger entarteter Spindel auf. Es wurden viele mehrpolare Anaphasen u. Telophasen durch Teilung der Spindel u. dementsprechend Bldg. von mehr als zwei Chromosomengruppen beobachtet. In den Zellen des Sprosses traten ähnliche Anomalien auf. *Toluol*, *Propylbenzol*, *Isobutylbenzol* u. *p-Cymol* wirkten in gleicher Weise wie die bereits früher (GAUVAUDAN, C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 136. [1942.] 383. 419) untersuchten mehrfach substituierten Benzolhomologen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 50. Jan. 1943.) 273.4101

Marino Lapenna, *Der Faktor Lambda in der Radiobiologie*. Zusammenfassende Beschreibung des vorliegenden Schrifttums u. Bericht über die eigenen Unters. zur Klärung dieser Frage (Wrkg. bestimmter Strahlenarten u. -dosen auf das Verh. des Cholesterins in Blut u. Organen der Ratte, des W.- u. Salzgeh. der Haut, des Ca- u. P-Geh. der Knochen, das Verh. der Formteile des Blutes, das Wachstum junger Ratten u. von Keimlingen von *Vicia faba equina*). Als wesentliches Ergebnis wird festgestellt, daß für die Erklärung biol. Wirkungsunterschiede zwischen Bestrahlungen mit Röntgenlicht u. Gammasubstanz sicher auch Elemente eine Rolle spielen, die mit dem Faktor Lambda nichts zu tun haben (unterschiedliche Absorptionsverhältnisse, verschied. r/min-Intensitäten usw.). (Strahlentherapie 65. 247—82. 1939. Modena, Univ., Strahleninst.) 219.4102

A. A. Bless, *Die biologische Wirkung der Röntgenstrahlen als eine Funktion der Intensität*. Es ist eine bekannte Tatsache, daß für die gleiche Menge absorbiertener Energie die biol. Wrkg. von α - oder Neutronenstrahlen mehrere Male größer ist als die Wrkg. von Röntgenstrahlen. Dieser Unterschied in der Wrkg. wurde in der höheren, durch α -Teilchen u. Neutronen erzeugten Ionisationsdichte gegenüber der durch Röntgenstrahlen erzeugten Ionisationsdichte gesehen. Zur weiteren Aufklärung dieser Frage bestrahlte Vf. Weizensamen mit Röntgenstrahlen entsprechend Dosen zwischen 25 u. 5000 r pro Minute. Intensitätseffekte wurden nicht beobachtet; die Effekte sind eine Funktion der absorbierten Energie u. nicht der Geschwindigkeit, mit der die Energie übertragen wird. (Physic. Rev. [2] 65. 356. 15/6. 1944. Univ. of Florida.) 110.4110

Daniel Q. Posin, *Radioautographie mit ³²P und ⁸⁹Sr*. Es werden Strahlungsdichten u. Expositionszeiten bei Verwendung von Radiophosphor u. Radiostrontium als Strahlungsquelle mitgeteilt. Untersucht wurden Ratten, Eier u. Bacterium E. coli. (Physic. Rev. [2] 69. 702. 1/15. 6. 1946. Montana, Univ.) 286.4110

W. Schwartz und E. Sauter, *Untersuchungen über die Wirkung ultrakurzer Wellen auf die Bakterienzelle*. (Zbl. Bakteriell., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 144. 148—50. 15/8. 1939. Karlsruhe, TH, Botan.-Mikrobiol. Inst.) 149.4150

Gerhard Piekarski, *Lichtoptische und übermikroskopische Untersuchungen zum Problem des Bakterienzellkerns*. (Zbl. Bakteriell., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 144. 140—48. 15/8. 1939. Berlin-Dahlem, Reichsgesundheitsamt, Erbwissenschaftl. Forschungsinst.) 149.4150

W. Seifriz, *Quellung und Schrumpfung von Protoplasma*. Hinweis auf die Verschiedenheit von osmot. u. Quellungs Vorgängen sowie auf Beispiele von Thixotropie in der Biologie u. einen Zusammenhang zwischen Thixotropie u. Narkose. Kontroverse zwischen Mischbarkeit u. Nichtmischbarkeit des Protoplasmas mit W. u. Natur des Fasergerüsts von Protoplasma. Faserbau der Proteine. Besonderheiten im elast. Verh. des Muskels. Wasserverlust des Protoplasmas u. Alterung. Rhythm. Kontraktionsvorgänge. Bedeutung der Wasserregulation bei patholog. Vorgängen. (Trans. Faraday Soc. 42B. 259—66. 1946. Philadelphia, Pa., Univ.) 116.4150

E. Fauré-Fremiet, *Quellung und Vakuolenbildung im Cytoplasma*. Quellungserscheinungen u. Vakuolenbildg., wie sie etwa bei Ciliaten durch Amine beobachtet werden, scheinen einerseits von der Molekularstruktur des einwirkenden Stoffes u. andererseits von den physikal.-chem. Eigg. der beeinflussten Zellen abzuhängen. (Trans. Faraday Soc. 42B. 253—54. 1946. Paris, Coll. de France.) 116.4150

W. Bladergroen, *Physikalische Chemie in Medizin und Biologie*. Basel: Wepf & Cie. 1945. (476 S. m. Fig.) sfr. 25.—

Henry B. Bull, *Physical Biochemistry*. New York: John Wiley. 1943. (IV + 347 S.) \$ 3,75.

Heinz Graul, *Untersuchungen über den Einfluß der Ultraviolet-Strahlen auf die Permeabilität der Froshaut*. (35 S. m. Tab.) Münster, Med. F., Diss. v. 27/3. 1946.

Normand L. Hoerr, *Frontiers in Cytochemistry. The physical and chemical organization of the cytoplasm*. Lancaster, Pa.: Jacques Cattell Press. 1943. \$ 3,50.

M. Sorba, *Gonadotropines et tumeurs testiculaires*. Basel: Benno Schwabe. 1946. (80 S.) sfr. 6.—

Kurt Stern und Robert Wilhelm, *The Biochemistry of Malignant Tumors*. New York: Reference Press. 1943. \$ 12.—

E₂. Enzymologie. Gärung.

W. N. Haworth, H. Kitchen und S. Peat, *Der amylolytische Abbau von Stärke*. (Vgl. C. 1937. II. 3465.) Die Hydrolyse von Stärke durch β -Amylase führt zur Bldg. von Maltose (I) u. einem Grenz-dextrin A oder α -Amylodextrin. Letzteres wird durch β -Amylase nicht weiter angegriffen. Erst nach einer kurzen Aktivierung mit Speichelamylase erfolgt ein weiterer Abbau zum Dextrin B u. I. Durch Speichelamylase wird es weiter zu Dextrin C u. I abgebaut. Pankreasamylase bewirkt einen weiteren Abbau zu Dextrin C u. I. Die einzelnen Kettenlängen der Dextrine B, C, D werden durch Endgruppenmethylierung bestimmt (B: 7—8; C: 5—6; D: 4—5). Der Mechanismus der Hydrolyse kann auf Basis der einfachen, laminaren Formulierung der Struktur der Stärke (vgl. C. 1937. II. 3464) erklärt werden. Es wird angenommen, daß 1. die Hinderung der β -Amylasewrkg. durch die Polymerisationsglieder, die die einzelnen Ketten untereinander verbinden, bewirkt wird, 2. daß die Polymerisationsglieder durch ein Enzym gesprengt werden, das in der α -Amylase aus Speichel u. Malz enthalten ist, u. daß 3. die so gespaltenen Ketten sich unter Bldg. neuer Polymerer (1: 6 Glucoside) sich wieder vereinigen. (J. chem. Soc. [London] 1943. 619—25. Dez. Birmingham, Univ., u. A. E. Hills Laborr.) 418.4210

Horace W. Davenport, *Hemmung der Kohlensäureanhydrase durch Thiophen-2-sulfonamid und durch Sulfanilamid*. Diese Hemmung kann durch die Gleichung $E + I \rightleftharpoons EI$ beschrieben werden (E = Enzym; I = Hemmstoff [inhibitor]). Bei 0° ist Thiophen-2-sulfonamid (I) 6mal, bei 38° ca. 40mal wirksamer als Sulfanilamid (II). Vierfache Änderung der Konz. des Substrates ist ohne Einfl. auf die Hemmung. — Um das Ausmaß der katalysierten Aufnahme von CO₂ durch das Blut bei 0° um 90% herabzusetzen, muß die Kohlensäureanhydrase der roten Blutkörperchen um mehr als 99,97% gehemmt werden. Die hierzu benötigte Konz. an I beträgt zwischen 10 u. 25 mg%, die von II 50 mg%. (J. biol. Chemistry 158. 567—71. Mai 1945. Boston, Harvard Med. School, Dep. of Physiol.) 256.4210

D. Bovet und D. Santenose, *Die Wirkung des Vagotonins auf die Cholinesterase-wirksamkeit des Bluteserums des Hundes*. Durch Behandlung mit Vagotonin wird die Wirksamkeit stark vermindert; diese Wrkg. tritt sowohl beim n. als auch pankreaslosen Tier auf. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um eine direkte hemmende Wrkg. auf das Ferment (Vers. in vitro). (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 135. 844—47. 1941. Paris, Inst. Pasteur.) 219.4210

R. K. Tam und P. W. Wilson, *Respirationsenzyme bei symbiotischer Stickstoff-Fixierung*. III. Mitt. *Die Dehydrogenasesysteme von Rhizobium trifolii und Rhizobium leguminosarum*. Die dehydrogenat. Eigg. von vier Stämmen der Wurzelknötchenbakterien, *Rhizobium trifolii* 202, *Rhizobium trifolii* 209, *Rhizobium leguminosarum* 317 u. *Rhizobium leguminosarum* 333 wurden nach einer abgeänderten THUNBERG-Meth., bei der das elektr. Photometer nach EVELYN u. speziell bezeichnete Gefäße nach THUNBERG zur Messung der kinet. Werte des Reduktionsprozesses verwandt wurden, bestimmt. Die Dedyrogenasewrkg. zeigt sich bei pH 4,0 u. 10,0 mit einem Optimum im Alkal. bei pH 8,0—8,2. Alle 4 Stämme aktivieren eine große Zahl organ. Verbindungen. Durch KCN u. Na-Pyrophosphat tritt eine Stimulierung der Rk. ein. NaF hemmt in einer Konz. von 12,5 Mol. Na-Azid u. Na-Jodacetat hemmen die Rk. bei Konz. von 1/10000 Mol u. 1/50000 Mol, Na-Arsenit bei 1/5000 Mol. In einer Konz. von 2/3 Mol wirken Methylenblau u. Äthylurethan hemmend. α -Methylglucosid scheint ein gutes Substrat zu sein. (J. Bacteriol. 41. 529—46. April 1941. Madison, Wis., Univ., Dep. of Agric. Bact. and Biochem.) 160.4210

A. S. Phelps und P. W. Wilson, *Das Auftreten von Hydrogenase in Stickstoff fixierenden Organismen*. Die Existenz einer Hydrogenase, eines Enzyms zur Aktivierung von mol. H, konnte in den Kulturen von Azotobacter durch eine Reduktionsmeth. von Methylenblau sowie durch Messung der Wasserstoffaufnahme im Mikrorespirometer nach WARBURG nachgewiesen werden. Das Enzym findet sich in den Zellen bei Ggw. oder Abwesenheit von H u. benötigt entweder freien oder gebundenen Stickstoff. Erbsenzellen direkt vom Knötchen besitzen das Enzym, aber diejenigen, die in n. Nährlsgg. wachsen, enthalten das Enzym nicht. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 47. 473—76. Juni 1941. Madison, Univ. of Wisconsin, Dep. of Agric. Bact.) 160.4210

O. T. Rotini, *Untersuchungen über die Katalase von Phaseolus vulgaris*. Im Anschluß an frühere Unterss. (Annali Spallanzani 4. [1937.] 57) wird gezeigt, daß Messungen der Katalase in ruhenden u. in keimenden Samen von Phaseolus dieselben Ergebnisse liefern wie die Unterss. an Kürbis. Während des Keimens erfährt die Katalase eine Zunahme auf ca. das Fünffache nach 7 Tagen bis zu einem dann konstant bleibenden Wert. — Die Aktivierungsenergie beträgt für ruhende Samen 6100 \pm 400, für keimende Samen 4400 \pm 400 Calorien. (Helv. chim. Acta 28. 234—48. 1/2. 1945. Neuchatel, Univ., Inst. de Chim.) 256.4210

Howard H. Beard, *Die Bildung von Kreatininoxydase und Kreatinhydrase aus Rattenfaeces*. In Rattenfaeces wurden nach der Arbeitsweise von DUBOS u. MILLER (C. 1938. I. 3483) aufgefunden: eine *Kreatininoxydase* (I), welche unter aeroben Bedingungen Kreatinin zerstört, sowie eine *Kreatinhydrase* (II), welche unter aeroben Bedingungen Kreatinin in Kreatin überführt. I wirkt optimal bei pH 7, schwächer im alkal. Gebiet u. gar nicht im sauren Gebiet. Unter aeroben Bedingungen besteht ausgesprochene Spezifität; Kreatin u. Glykocyamidin werden nicht angegriffen. — Organismen, welche auf Kreatin wachsen, vermögen auch Kreatinin abzubauen. — I, nicht aber II, wird auch gebildet von Schimmel, der auf 3 Tage lang bei Zimmertemp. gehaltenem Rattenharn wächst. (Arch. Biochemistry 2. 363—69. 1943. New Orleans, La., Univ., School of Med.) 256.4210

E. M. Scott und **W. M. Sandstrom**, *Die Aktivierung von Papain*. Die Aktivierung von *Papain* (mit HCN, H₂S, Butylmercaptan, Heptylmercaptan, Thiophenol sowie Kombinationen dieser Aktivatoren) ist nicht eine Zeitrk. (gemessen an der Einw. auf Gelatine bei pH 4,71; VAN SLYKE). Von 3 möglichen Theorien scheint nach den Vff. folgende vorzuziehen zu sein: Der Aktivator erhöht durch seine Ggw. an der Grenzfläche des Papainmol. die Menge der gespaltenen Peptidbindungen, wenn diese sich der Grenzfläche nähern. Die Aktivatoren haben die Tendenz, sich in der Grenzfläche anzureichern u. so bei genügender Konz. sogar zu hemmen. (Arch. Biochemistry 1. 103—09. 1943. St. Paul, Univ. of Minnesota, Div. of Agricultural Biochem.) 256.4210

George W. Irving jr., **Joseph S. Fruton** und **Max Bergmann**, *Die Aktivierung von Papain—Trypsinase als Funktion der Natur des Aktivators*. Die Ergebnisse der Verss. können auf der Basis der Gleichungen: β -Trypsinase (inakt.) + H₂S \rightleftharpoons H₂S- β -Trypsinaseverb. (akt.); β -Trypsinase (inakt.) + H₂S \rightleftharpoons H₂S- β -Trypsinaseverb. (akt.) erklärt werden. Wenn Papain- β -Trypsinase mit einem Überschuss an Cystein behandelt wird, wird die Verb. Cystein- β -Trypsinase gebildet, die einen proteolyt. Koeff. gegen Benzoylargininamid (CBAA) von 0,15—0,16 besitzt. Ähnlich ergibt die H₂S-Behandlung von Papain- β -Trypsinase die Verb. H₂S- β -Trypsinase, die ein CBAA von 0,07 hat. Sind beide Aktivatoren vorhanden, so wird ein Teil der Trypsinase sich an H₂S binden, während der andere übriggebliebene Teil sich mit Cystein verbindet. (J. gen. Physiol. 25. 669—77. 20/5. 1942. Rockefeller Inst. for med. Res. Labor.) 160.4210

Erland C. Gjessing und **James B. Sumner**, *Synthetische Peroxydasen*. Befunde von THEORELL (C. 1941. I. 2257), wonach *Peroxydase* in einen Proteinteil u. einen Hämatinteil gespalten werden kann, werden bestätigt. An Stelle von Hämatin-Eisenporphyrin werden Porphyrine mit Cu, Co, Mn bzw. Ni verwendet. Von diesen Metallprotoporphyrinen wirkt nur das mit Mn als prosthet. Gruppe der Peroxydase. Es hat 20—30% der Wrkg. von synthet. Peroxydase. — Es gibt merkwürdigerweise ein Aktivitätsoptimum für den %-Geh. an zugesetzter prosthet. Gruppe. — Eine synthet. Peroxydase kann gebildet werden aus Ferrimesoporphyrinchlorid + Apoenzym. Diese ist ebenso wirksam wie Peroxydase aus Ferriprotoporphyrinchlorid + Apoenzym u. etwas wirksamer als ein Präp. aus Ferrihämatoporphyrinchlorid + Apoenzym. (Arch. Biochemistry 1. 1—8. 1943. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Biochem. Labor.) 256.4210

James B. Sumner und **Erland C. Gjessing**, *Ein Vergleich der Peroxydasen von syrischem Schwalbenkraut, Meerrettich und weißer Rübe. Peroxydase aus syr. Schwalbenkraut (Asclepias syriaca L.)* ist von den beiden anderen genannten Peroxydasen verschieden in folgenden Punkten: für optimale Wrkg. wird eine höhere Konz. an H₂O₂ benötigt; bei höheren Konz. an H₂O₂ erfolgt keine Hemmung; beim Stehenlassen mit H₂O₂ oder mit Pyrogallol erfolgt stärkere Inaktivierung; die Anfangsgeschwindigkeit der Rk. mit Pyrogallol ist größer; die Milchkrautperoxydase ist widerstandsfähiger gegen Hitze. (Arch. Biochemistry 2. 295—99. 1943. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Biochem. Labor.) 256.4210

James B. Sumner und **Erland C. Gjessing**, *Eine Methode zur Bestimmung der Aktivität von Peroxydase*. Modifikation der Arbeitsweise von WILLSTÄTTER u. STOLL (Leibigs Ann. Chem. 416. [1918.] 21). Dabei wird das gebildete *Purpurogallin* in Ggw. von Puffer (Phosphat; pl 6) mit Ae. extrahiert u. die Ätherlsg. nach Filtration im FISHER-A.C.-Colorimeter untersucht. Aus einer Kurve erhält man mg Purpurogallin u. drückt die Peroxydaseeinheiten aus in mg Purpurogallin/1000. (Arch. Biochemistry 2. 291—93. 1943. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Biochem. Labor.) 256.4210

Alexander Janke, unter Mitwirkung von **J. Holota**, **E. Mikschik** und **H. Hofmann**, *Zur Frage der Abgabe proteolytischer Enzyme durch die Mikroorganismen*. (Zbl. Bakteriell., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 144. 122—29. 15/8. 1939. Wien, TH, Inst. für Biochem. Technol.) 149.4210

E. Maschmann, *Über Proteinasen und Peptidasen anaerober Bakterien*. (Zbl. Bakteriell., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 144. 116—21. 15/8. 1939. Frankfurt a. M., Forschungsinst. für Chemotherapie.) 149.4210

Joseph Hall Bodine und Theodore Newton Tahmision, *Der Einfluß von Schwermetallen auf die Aktivierung und Schädigung des Enzyms Tyrosinase*. Von den Salzen der untersuchten Schwermetalle (Hg, Au, Pd, Fe, Pt, Ni, Co, Zn, Mn, Al, Cd, Cu) erfolgt mit Hg, Au, Pt u. Pd bei bestimmten Konz. eine Aktivierung der Protyrosinase (aus Eiern von Heuschrecken). Unterhalb der tox. Konz. erfolgt keine Schädigung, da auch nach deren Zusatz mit Hilfe des bekanntesten Aktivators Aerosol OT aus der Protyrosinase 100% Tyrosinase erhalten wurde. In höheren Konz. schädigen alle Salze, wobei für den Grad der Toxizität folgende Reihenfolge gilt: Au > Pd > Hg > Fe > Pt > Ni > Co > Zn, Mn > Al > Cd > Cu. (Arch. Biochemistry 2. 403—11. 1943. Ia. City, Iowa, Univ., Zool. Labor.) 256.4210

Joseph Hall Bodine und Thomas Hunter Allen, *Die Enzyme in der Entwicklung (Orthoptera)*. XV. Mitt. *Einige Eigenschaften von Protyrosinase*. (XIV. vgl. J. gen. Physiol. 24. [1941.] 423.) Verschied. Präpp. katalysieren die Oxydation von Tyramin zu Melanin, weil sie akt. Tyrosinase enthalten. Andere Extrakte katalysieren die Oxydation nicht, weil die Aktivatoren keine Rk. mit ihren Protyrosinasen geben. So enthalten der Erdschwamm u. die Kartoffel wohl Tyrosinase, aber keine Protyrosinase. Bei Mehlwürmern u. den Eiern von Grashüpfern ist das Verhältnis umgekehrt. Der Flußkrebs enthält beide Enzyme. (J. cellular comparat. Physiol. 18. 151—60. 20/10. 1941. Iowa City, State Univ., Zoolog. Labor.) 160.4210

Thomas Hunter Allen, Arthur B. Otis und Joseph Hall Bodine, *Durch Schütteln bewirkte Änderungen der Eigenschaften von Protyrosinase*. Beim Schütteln oberhalb einer krit. Zahl von Schüttelungen geht eine Lsg. von Protyrosinase (aus Eiern von Heuschrecken) irreversibel über in eine Lsg. mit bestimmten Mengenverhältnissen von Protyrosinase, Tyrosinase u. inakt. Produkt. (Arch. Biochemistry 1. 357—64. 1943. Iowa City, State Univ. of Iowa, Zool. Labor.) 256.4210

C. Neuberg und H. Lustig, *Herstellung von aktiven Zymaseextrakten aus Oberhefe*. Bisher konnten zuverlässig brauchbare zellfreie Zymaseextrakte nur aus Brauereihefe (Unterhefe) erhalten werden. Vff. konnten nun aus einigen amerikanischen Bäckerhefen (Atlantic, Blue Ribbon, Fleischmann, National Grain) derartige Extrakte erhalten, wenn mit Lsgg. von Ammonsalzen, bes. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, extrahiert wurde. Während der Extraktion sinkt das p_H von 8,3 auf 7,5 u. sogar 6,6 im klaren Saft. — Die getrockneten amerikanischen Hefen weichen in manchen Eigg. von den europäischen Hefen ab; der zellfreie Extrakt zeigt ein ausgezeichnetes Gärvermögen; die Hefen enthalten viel mehr koagulierbares Protein (2,6—3,3%); damit hängt wohl auch zusammen, daß die Extrakte noch nach 10 Tagen bei +4° ein erhebliches Gärvermögen aufweisen. — Für das Verf. wichtig ist die Verwendung von getrockneter Hefe, entsprechend einem offenbar in Vergessenheit geratenen Vorschlag von IWANOW. 300 g Trockenhefe werden mit einer Lsg. von 22 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ in 1000 ccm Brunnenwasser in leicht verschlossenen Flaschen 2 Std. bei 37° gehalten. Nach Zentrifugieren erhält man 600 ccm Zymaselösung. Die kurze Induktionszeit, die ein solcher Saft bei Vergärung von Saccharose u. Glucose zeigt, kann für 20 ccm Saft abgekürzt werden durch Zusatz von 0,5 ccm einer Lsg., die in 1000 ccm enthält: 0,1 g MnCl_2 , 0,1 g MgCl_2 , 1,0 g Ca-Hexosediphosphat, 0,15 ccm Acetaldehyd. (Arch. Biochemistry 1. 191—96. 1943. New York, N. Y., Univ., Dep. of Chem.) 256.4210

F. F. Nord and C. H. Werkman, *Advances in Enzymology*. Vol. II. New York: Interscience Pub. 1942. (374 S.) \$ 5.50.

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

C. Gorini, *Enzymatische Bakteriengruppierung*. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 144. 111—16. 15/8. 1939. Mailand.) 149.4310

Wilhelm Zimmermann, *Demonstration neuer Nährböden als Ersatz für Agar*. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 144. 65—71. 15/8. 1939. Breslau, Univ., Hygien. Inst.) 149.4310

O. Hettehe, *Erfahrungen mit Kieselsäurenährböden*. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 144. 62—65. 15/8. 1939. München, Univ., Hygien. Inst.) 149.4310

A. Illényi und K. H. Büsing, *Neue Züchtungsverfahren für Anaerobier unter Verwendung von l-Ascorbinsäure und anderen reduzierenden Stoffen*. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 144. 72—74. 15/8. 1939. Marburg a. Lahn, Univ., Hygien. Inst.) 149.4310

G. Blaurock, *Bifiduszüchtung auf cystinhaltigen Nährböden*. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 144. 75—79. 15/8. 1939. Berlin, Univ., Kinderklinik, u. Inst. Robert Koch.) 149.4310

B. L. Hutchings, N. Bohonos und W. H. Peterson, Wachstumsfaktoren für Bakterien. XIII. Mitt. *Reinigung und Eigenschaften eines von gewissen Milchsäurebakterien benötigten Eluafaktors.* (XI. vgl. C. 1941. I. 2120.) Vff. beschreiben die weitgehende Isolierung dieses Faktors aus wss. Leberextrakt (Trockenpulver) durch wiederholte Adsorption u. Elution an Norit u. Superfiltrat, wodurch eine Anreicherung auf das 180—200fache (Ausbeute 24%) u. eine Wirksamkeit von 1 Einheit je 0,09—0,1 γ Substanz erzielt wurde. Verss. mit dieser ergaben, daß der wirksame Stoff eine Säure ist (Fällung, Elektrodialyse, Esterifizierung) u. eine Aminogruppe besitzt. Der Faktor ist gegen Säure u. reduzierende Stoffe sehr empfindlich, weniger gegen Alkali u. oxydierende Stoffe. Die Wirksamkeit hängt nicht von dem P-Geh. der Präpp. ab. Der Faktor erwies sich für mehrere Bakterienarten als wachstumswirksam; bei anderen, bei denen dies nicht der Fall war, wurde er synthetisiert. (J. biol. Chemistry 141. 521—28. Nov. 1941. Madison, Univ., Coll. Agric., Dep. Biochem.) 219.4310

Miriam F. Clarke, Marie Lechycka und Amos E. Ligth, Ein Ergänzungsfaktor für Lactobacillus casei. Bei laufenden Unterss. über den Pantothensäuregeh. mit der mikrobiol. Meth. wurde gefunden, daß die Abflachung der Wirkungskurve bei der Prüfung eines Konzentrates aus Polierabfällen von Reis stärker ist als bei reinem Ca-Pantothenat. Weiter wurde festgestellt, daß die Säurebdg. bei Zusatz größerer Mengen des Konzentrates weit größer ist als bei dem bisherigen Maximum (20—23 cem 0,1 n Säure gegenüber 9—10 cem). Der wirksame Stoff wurde durch einmalige Behandlung mit Fullererde nicht entfernt; er ist in Hefekonzentraten offenbar nur in viel geringerer Menge vorhanden u. wird durch Behandlung im Autoklaven bei p_H 12 in 30 Min. zerstört. (J. biol. Chemistry 142. 957—58. Febr. 1942. Tuckahoe, Burroughs Wellcome and Co., Inc.) 219.4310

Sam Berkman, Felix Saunders und Stewart A. Koser, Bedürfnisse an zusätzlichen Wachstumsfaktoren bei einigen Mitgliedern der Pasteurellagruppe. In einem synthet. Medium wuchsen die 17 untersuchten Stämme erst bei Zusatz eines Gemisches von Nicotinamid, Diphosphopyridinnucleotid, Thiamin u. einigen anderen Faktoren; von diesen waren Nicotinamid zusammen mit Pantothensäure notwendig, bei 4 Stämmen außerdem noch Biotin. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 44. 68—70. Mai 1940. Chicago, Univ., Dep. Bact.) 219.4310

Gösta Lindeberg, Über die Wirkung von Biotin auf Marasmius androsaceus (L.) Fr. (Vgl. C. 1940. I. 1856.) Die Notwendigkeit von Biotin für das Wachstum dieses Kleinlebewesens in synthet. Nährlg. neben Aneurin wurde bestätigt. Bei geringen Biotinkonz., 0,2—0,5 γ je 20 cem ist die Wrkg. des Biotins quantitativer Art, indem dieses verbraucht wird u. die gebildete Mycelmenge der zugesetzten Biotinmenge proportional ist. (Arch. Mikrobiol. 12. 58—62. 20/5. 1941. Upsala, Univ., Inst. physiol. Bot.) 219.4310

Richard H. Barry, Walter H. Hartung und Thomas C. Grubb, Die Wirkung einiger Organosilberverbindungen und einiger Kupfersalze auf Ringflechtenpilze. Die fungicide Wrkg. wird an Sporensuspensionen von Epidermophyton interdigitale u. Achorion gypseum geprüft. Kupfersalicylat u. Kupferbenzoat waren in Suspension u. in Dioxanlsg. weniger wirksam als die entsprechenden Säuren. In Dioxanlsg. waren alle Verbb. stärker wirksam als in wss. Suspension. Dioxan selbst war unwirksam. Die untersuchten Derivv. des Phenylmercurichlorids ordnen sich mit steigender Wirksamkeit in folgender Reihenfolge: Phenylmercurichlorid, o-Chlorphenylmercurichlorid, o-Oxyphenylmercurichlorid, m-Fluorphenylmercurichlorid, p-Chlorphenylmercurichlorid u. p-Fluorphenylmercurichlorid. Weiter wurde ein Reihe in o-Stellung zur Hydroxylgruppe mercurierter, in p-Stellung durch Halogen oder eine Nitrosogruppe substituierter Thymole untersucht. Die ansteigende Reihenfolge der Wirksamkeit war hier: Thymol, Nitrosothymolmercuriacetat, Nitrosothymolmercuribromid, Chlorthymolmercuriacetat, Nitrosothymolmercurichlorid, Chlorthymolmercuribromid, Chlorthymolmercurichlorid. Die Lsgg. wurden je nach Löslichkeit in 20—75% ig. Aceton hergestellt u. zum Vers. entsprechend verdünnt. (J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 31. 43—45. Febr. 1942. Baltimore, Md., Univ., School of Pharmacy.) 120.4320

J. Verne, A. Verne, G. Menegaux und P. Durel, Beitrag zur Untersuchung der toxischen und bakteriostatischen Wirkung von Sulfonamiden mit der Methode der Gewebekultur. Zur Frage, wieweit lokale Sulfonamidanwendung die Vitalität des Gewebes u. die Fähigkeit, zu regenerieren, stört, wurde in Gewebekulturen mit Hühnerembryonenmyocard u. mit Nierenepithel neugeborener Ratten der Einfl. von p-Aminobenzolsulfonamid (I) (in 1,46% ig. Suspension), Sulfapyridin (0,045% ig) u. Sulfathiazol (0,09% ig) untersucht. Mit I war bis zur Verdünnung 1/333 kein Unterschied gegenüber den Kontrollen, hingegen bei 1,48% eine Red. des Wachstums (Fehlen der Mitosen) zu sehen. Bei Sulfapyridin u. Sulfathiazol fehlt jeder Einfl. Demnach hängt die Toxizität von der Löslichkeit ab u. bei Anwendung größerer Dosen I (Einstreuung) ist mit einer Vitalitätsherabsetzung zu rechnen. Bakterio-

stat. Unters. mit einem Streptokokkenstamm ergaben, daß sich in einem weitgehend anaeroben Milieu die bakteriostat. Wrkg. nicht äußert. Oxydation der Sulfonamide durch Permanganat oder H₂O₂ begünstigt ihre bakteriostat. Wrkg. selbst bei Abwesenheit eines aeroben Milieus. Damit ist die begünstigende Wrkg. der Oxydation der Sulfonamide für die Bakteriostase erwiesen. (Presse méd. 51. 681—82. 11/12. 1943. Paris.) 130.4320

B. L. Freedlander, Die bakteriostatische Wirkung verschiedener Netzmittel auf das Wachstum des *Tuberkelbacillus in vitro*. Das wirksamste Netzmittel ist *Zephiran*, das vollständige Wachstumshemmung in Konz. von 1:80000 u. Wachstumsverzögerungen in Konz. von 1:400000 bewirkt; *Naccanol NR* u. *Aerosol OT-100* wirken in Lsg. von 1:5000 u. verzögern in Konz. von 1:40000. Die baktericide Wrkg. von *Zephiran* ist gering. Seine Wrkg. beruht auf der Red. der Oberflächenspannung. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 44. 51—53. Mai 1940. San Francisco, Univ. of California, Dep. of Med.) 160.4320

Esmond E. Snell, Wachstumshemmung durch *N-(α,γ-Dioxy-β,β-dimethylbutyryl)-taurin* und ihre Aufhebung durch *Pantothensäure*. Die Darst. dieser Verb. wird beschrieben. Durch entsprechende Mengen der Na- u. Ba-Salze dieser Verb. wurden alle geprüften Organismen, die *Pantothensäure* benötigen, im Wachstum gehemmt; die Hemmung ist bei den einzelnen Arten verschieden stark. Die Hemmung kann in allen Fällen durch Zusatz von *Pantothensäure* aufgehoben werden. Bei Organismen, die *Pantothensäure* selbst bilden können, wurde keine derartige Hemmung beobachtet. (J. biol. Chemistry 141. 121—28. Okt. 1941. Austin, Univ., Dep. Chem.) 219.4320

G. Ivánovics, Chemische Untersuchungen über die Polysaccharide des *Milzbrandbacillus*. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 144. 244—46. 15/8. 1939. Szeged, Univ., Hygien. Inst.) 149.4330

Eugene S. Robinson und **Bertrand A. Flusser**, Untersuchungen über *Pyrogene*. I. Mitt. Die Isolierung von *Pyrogenen* aus verschiedenen Mikroorganismen. Es werden aus 3 verschied. Arten von Mikroorganismen *Pyrogene* dargestellt: 1. Typhoide Gruppe (*Eberthella typhosa*, *Bacillus paratyphosus A* u. *B. paratyphosus B*), 2. *Bacillus pyocyaneus*, 3. *Proteus vulgaris*. Die *Pyrogene* sind durch Aceton in Essigsäure fällbar, nicht dialysierbar; durch Phenol-extraktion läßt sich der N entfernen. Wenn die Analysen auf aschefreie Prodd. bezogen werden, ergibt sich für alle 3 *Pyrogene* ein Verhältnis von 1 C zu 2 H. Die Prodd. sind N-frei, was für Kohlenhydratcharakter spricht. Die Testung erfolgt am Kaninchen, das auf Dosen von 0.1—1 γ/kg mit Temperatursteigerung anspricht. (J. biol. Chemistry 153. 529—34. Mai 1944. Columbia Univ., Dep. of Chem., u. New York, Industrial Hygiene, Inc., Labor.) 130.4330

Ernst Auhagen, Über ein durch *B. coli* gebildetes Probiotin. *Coli* bildet, bes. wenn die Nährlg. gut durchlüftet wird, im Hefetest nachweisbar 400—800 S.E. = 0,016—0,032 γ *Biotin* je ccm bzw. mg Trockensubstanz u. übertrifft damit die bisher reichste Biotinquelle, die Leber (1 mg Trockensubstanz = 0,0035 γ *Biotin*). Bei Auswertung an *Streptobacterium plantarum* wurde jedoch mit den Colifiltraten weniger als 1/1000 der erwarteten Biotinwirksamkeit gefunden. Es handelt sich demnach um ein Probiotin, das von *Coli* gebildet wird. Es ist weder durch Säure noch durch Alkali in *Biotin* überzuführen, verhält sich hinsichtlich Hitzestabilität, Adsorbierbarkeit u. Eluierbarkeit u. Empfindlichkeit gegen HNO₂ wie *Biotin*. Gereinigte Präpp. mit 15000 S.E./mg sind leicht zu erhalten. In nach der Auswertung an Hefe 5facher Überdosierung ist es an der Ratte im Vitamin H-Test unwirksam. Wachsende Hefe wandelt das zugesetzte Probiotin in *Biotin* um. *Avidin* inaktiviert in diesen Hefeverss., wobei dahingestellt bleibt, ob das Probiotin direkt oder das aus ihm entstandene *Biotin* inaktiviert wird. Auf Ähnlichkeit zwischen dem Probiotin aus *Coli* u. *Desthiobiotin* wird hingewiesen. (Naturwiss. 33. 221. 15/10. 1946. Wuppertal-Elberfeld, Farbentabriken, Physiol. Labor.) 120.4330

F. Nardi, Bakteriologische Untersuchungen zum Wirkungsmechanismus des *Penicillins*. Ergebnisse über morpholog. u. kulturell faßbare Einflüsse von *Penicillin (I)* auf Bakterien. In Testplatten mit *Staphylococcus aureus haemolyticus* fanden sich in der durch I bedingten Hemmungszone vergrößerte Kokken mit Spaltbildung. Bei Abimpfen auf I-freie Nährböden wird Wachstum u. Hämolyseverlust rückgängig gemacht. Auch in der I-freien Subkultur finden sich zum Teil morpholog. veränderte Keime. Es wird angenommen, daß es sich hierbei um eine Teilungshemmung handelt, wodurch Riesenkokken entstehen, wie sie auch in erschöpften Nährböden vorkommen. (Naturwiss. 32. 159—61. April/Juni 1944.) 130.4340

Heinrich Delitsch, Über technisch wichtige Schimmelpilze. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 144. 150—53. 15/8. 1939. Kiel, Preuß. Vers.- u. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft.) 149.4350

Fonseca Ribeiro, *Lepra bei der Maus und Carotinoide*. Bei Infektion der weißen Maus mit lebendem STEFANSKY-Bacillus war die Verteilung desselben im Organismus (bes. Leber u. Milz) anders als bei Infektion mit dem abgetöteten Bacillus. Durch Zufuhr von Carotinoiden war die Verteilung nach Infektion mit dem lebenden Bacillus die gleiche, wie wenn die Infektion mit dem abgetöteten Bacillus vorgenommen worden wäre. (Int. J. Leprosy 8. 179—92. April/Juni 1940. São Paulo, Univ., Vet. Med. Fac.) 219.4350

Esmond E. Snell, *Die mikrobiologische Bestimmung von Aminosäuren*. Zusammenfassender Bericht über Ernährungsbedingungen der verwendeten Mikroorganismen, Best. der einzelnen Aminosäuren u. Vgl. mit anderen Methoden. (Advances Protein Chem. 2. 85—118. 1945. Austin, Tex., Univ. of Texas.) 457.4360

G. M. Shull, B. L. Hutchings und W. H. Peterson, *Eine mikrobiologische Bestimmungsmethode für Biotin*. Unter Verwendung eines Nährmediums aus mit H₂O₂ behandeltem hydrolysiertem Casein, mit H₂O₂ behandeltem Norit-Hefefiltrat, Tryptophan, Cystin, Asparagin, Glucose, Na-Acetat, Adenin, Guanin, Mineralstoff- u. Vitaminmischung wurde eine Bestimmungsmeth. mit *Lactobacillus casei* ausgearbeitet, bei der die Messung mittels der entstehenden tierierbaren Säure vorgenommen wird. Nach den Beleganalysen mit Biotinzusätzen zu verschied. Mineralstoffen beträgt die Fehlergrenze der Meth. $\pm 10\%$. Der Biotingeh. einer Reihe von Materialien wird mitgeteilt, wobei jeweils eine dreifache Prüfung vorgenommen wurde. (J. biol. Chemistry 142. 913—20. Febr. 1942. Madison, Univ., Coll. Agric., Dep. Biochem.) 219.4360

Alfred Pettersson, *Über die Immunität gegen die negativ chemotaktische (negataktische) Substanz der Bakterien*. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 144. 83—88. 15/8. 1939. Stockholm.) 149.4370

S. Olbrich, *Eine neue Immunisierungsmethode bei Kaninchen zur Erzielung besonders hochwertiger Anti-N-Seren für die Blutgruppendiagnostik*. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 144. 252—59. 15/8. 1939. Frankfurt a. M., Staatl. Inst. für experimentelle Therapie.) 149.4370

Otto Raha, *Injury and Death of Bacteria by Chemical Agents*. Normandy, Missouri: Biodynamica. 1945. (153 S.) \$ 3,00.

E₄. Pflanzenchemie und -physiologie.

A. L. Sundara Rao, *Das Vorkommen von Spurenelementen in biologischem Material*. (Vgl. C. 1939. II. 3157.) Bei einer Reihe von Prodd. (Cerealien u. Gemüsepflanzen) wurden mit der spektrograph. Meth. einige Spurenelemente u. in größeren Mengen vorkommende Elemente qualitativ (halbquantitativ) nachgewiesen u. Mn, Zn u. Mo quantitativ bestimmt; das Vork. der letzteren wird zahlenmäßig wiedergegeben, das der ersteren kurz gekennzeichnet (Abb. von Spektrogrammen). (J. Indian chem. Soc. 17. 351—54. Mai 1940. Waltair, Andhra Univ.) 219.4410

Alexander Martin Smith und Tung Wang, *Cystin und Methionin in gewissen Arten von Wiesengräsern*. Von 63 Proben von *Trifolium repens*, *Dactylis glomerata*, *Lolium perenne* u. *Pleium pratense* wurden Proteinpräpp. hergestellt (Extraktion mit Pufferlsg. bei pH 9,2, Fällung bei pH 4,5 mit A. u. Ae.). Diese enthielten im Mittel ca. 11% N u. machten 15—43% des gesamten N-Geh. der Pflanze aus. Die mit entsprechender Meth. durchgeführte Unters. der Verteilung des S ergab für Methionin mit der Methyljodidmeth. erheblich höhere Werte als mit der Homocysteinmeth. (1,35 bzw. 1,03%). Die Mengen für Cystin (1,16%) u. Methionin waren bei allen 4 Arten gleich, sie waren jedoch bei Pflanzen, die die Blüte erreicht oder überschritten hatten, deutlich höher als bei jungem Material; ein umgekehrtes Verhältnis lag bei dem Sulfat-S vor, der ca. 8—29% des Gesamt-S ausmachte. Weder Lage noch Düngung, außer späte N-Düngung, beeinflussten diese Verhältnisse. (Biochemic. J. 35. 404—12. 1941. Edinburgh, Chem. Dep.) 219.4420

J. B. Hutchinson, E. N. Greer und P. T. Thomas, *Hitzeschäden an Getreidekörnern*. Die Einw. von Hitze auf Getreidesamen führt oberhalb einer bestimmten Temperaturgrenze zum Verlust der Keimfähigkeit, in einem Bereich von 9° darunter zu einer reversiblen Teilschädigung, die durch Keimverzug u. verminderten Widerstand gegenüber nicht-optimalen Bedingungen während der ersten Keimung gekennzeichnet ist. Cytolog. Unters. der Embryonen dieser teilschädigten Körner ergab keine Abnormalitäten an den Chromosomen, die Pflänzlinge zeigten morpholog. u. physiol. n. Wuchs u. Reifegrad, so daß die Annahme einer genet. Beeinflussung, wie sie PETO (Canad. J. Res., Sect. A 9. [1933.] 261; Sect. C 15. [1937.] 217) aufgestellt hatte, nicht bestätigt werden konnte. Werden teilschädigte Körner einer Behandlung mit W. von 27° während 4 Stdn. ausgesetzt, so beginnen die Kernkörperchen erst nach einer Ruhepause zu schwellen u. dabei blasenartige Auswülstungen zu bilden. Bei begrenzter W.-Zufuhr keimen die Körner da-

gegen fast normal. Vff. schließen, daß die erste biochem. Veränderung eine Inaktivierung einzelner hitzeempfindlicher Enzymsysteme ist, als deren Folge eine Permeabilitätsänderung auftritt. Der Keimverzug ist dann auf das Unvermögen, die in den Nucleinsäuren enthaltene Ribose zu Desoxyribose zu reduzieren, zurückzuführen. Messungen der Atmungsintensität sind zur Kennzeichnung teilgeschädigter Körner unbrauchbar, da der Atmungstod ca. 4° über dem Keimfähigkeitstod liegt. (Nature [London] 158. 120—21. 27/7. 1946.) 229.4455

Lawrence P. Miller, *Bildung von β -2.2.2-Trichloräthylgentiobiosid in Tomatenpflanzen, welche in einem Medium wachsen, welches Chloralhydrat, Trichloräthylalkohol oder Chloralcyanhydrin enthält.* In Sprossen u. Wurzeln von Tomaten, welche in chloralhydrathaltigem Medium gezogen waren, ließ sich ein chlorhaltiges β -Glucosid nachweisen u. als Acetyl- u. Propionylverb. kryst. erhalten. Das gleiche Glucosid wurde erhalten bei Ersatz des Chloralhydrats durch Trichloräthylalkohol bzw. Chloralcyanhydrin. Hieraus folgt, daß die Tomatenpflanze Trichloroacetaldehyd zum entsprechenden Alkohol reduzieren kann, beim Chloralcyanhydrin geht noch eine Red. voraus. Ein Vgl. der erhaltenen Acetyl- u. Propionylderiv. mit synthet. hergestelltem β -2.2.2-Trichloräthylgentiobiosidheptacetat u. -heptapropionat ergab vollkommene Übereinstimmung. Die Menge des gebildeten Glucosids betrug ca. 1 g in 100 ccm Preßsaft. (Contr. Boyce Thompson Inst. 12. 15—23. April/Juni 1941. Boyce Thompson Inst. for Plant Res.) 182.4465

Lawrence P. Miller, *Synthese von β -2.2.2-Trichloräthylgentiobiosid in mit Trichloräthylalkohol behandelten Gladiolenzwiebeln.* (Vgl. vorst. Ref.) Gladiolenzwiebeln u. -sprossen wurden in einem Exsiccator mit strömender Luft, welche Trichloräthylalkohol enthält, behandelt. Luftgeschwindigkeit 12 Liter/Stde., Einwirkungsdauer 1 Woche. Im Preßsaft ließ sich eine glucosid. Verb. nachweisen, welche über das Heptacetat u. Heptapropionat als β -2.2.2-Trichloräthylgentiobiosid identifiziert wurde. (Contr. Boyce Thompson Inst. 12. 29—30. April/Juni 1941. Boyce Thompson Inst. for Plant Res.) 182.4465

Lawrence P. Miller, *Synthese von β -2-Chloräthyl-d-glucosid durch Weizenpflanzen, welche in einem Äthylchlorhydrin enthaltenden Medium wachsen.* (Vgl. vorst. Ref.) Läßt man Weizenpflanzen in einem äthylchlorhydrinhaltigen Medium wachsen, so läßt sich im Preßsaft der Sprossen u. Wurzeln β -2-Chloräthyl-d-glucosid nachweisen, welches über das Acetylderiv. identifiziert wurde. (Contr. Boyce Thompson Inst. 12. 25—28. April/Juni 1941. Boyce Thompson Inst. for Plant Res.) 182.4465

Otto Warburg und Wilhelm Lüttgens, *Experiment zur Assimilation der Kohlensäure.* Die von grünen Pflanzenzellen abgetrennte Chloroplastensubstanz kann folgende photochem. Rk. bewirken: $2 \text{Chinon} + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Hydrochinon} + \text{O}_2$ (bilanzmäßig ausgedrückt). Meth.: Spinatchloroplasten bei pH 6,3 in Phosphatpuffer, ca. 7 mg Chlorophyll entsprechend, werden in den Hauptraum eines Manometergefäßes gegeben, in die Birne 2 mg p-Benzochinon, der Gasraum mit Argon gefüllt. Bringt man das Chinon in den Hauptraum, so erfolgt erst bei Belichtung O_2 -Entw. (in 1 Stde. 80% des theoret. Wertes). (Naturwiss. 32. 161. April/Juni 1944. Berlin, KWI für Zellphysiol.) 130.4470

Sten Wiedling, *p-Aminobenzoesäure, ein unentbehrlicher Faktor im Stoffwechsel autotropher Organismen.* In Vers. mit *Nitzschia pal.* Var. *debilis* wurde gefunden, daß die Wrkg. von Sulfonamid u. seiner Deriv. durch Zusatz von p-Aminobenzoesäure gehemmt wird. Diese Verb. scheint demnach neben ihrer Bedeutung für den Stoffwechsel für Tiere u. Virusarten auch eine solche für auto- u. heterotrophe Pflanzen zu besitzen. (Science [New York] [N. S.] 94. 389. 24/10. 1941. Södertälje, Schweden, Astra, Physiol. Labor.) 219.4485

R.-J. Gautheret, *Bemerkungen über die Wirkungen der Indol- β -essigsäure auf die Gewebekulturen der Karotte.* (Vgl. C. 1941. I. 2540 u. früher.) Hinweis auf die Versuchsbedingungen, unter denen dieses Gewebewachstum in Ggw. von Indol- β -essigsäure erzielt wurde, u. Begründung, warum dies offensichtlich bei den Vers. von NOBECOURT nicht möglich war. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 131. 78—80. 1939. Paris, Sorbonne, Labor. botan.) 219.4485

R. Castan, *Veränderung in der Morphologie der Wurzel von *Allium cepa* durch die Wirkung der β -Indolylessigsäure.* Durch die Wrkg. von 5 mg/Liter dieser Verb. in W. wurden bei dieser Pflanze 16—30 Nebenwurzeln gebildet, die anatom. mit der Hauptwurzel ident. erschienen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 135. 765—66. Mai 1941. Bordeaux, Fac. sciences, Labor. Bot. P. C. B.) 219.4485

P. W. Zimmerman und A. E. Hitchcock, *Wachstumswirkungen durch β -Naphthoxyessigsäure.* Zur Herst. der β -Naphthoxyessigsäure wurde eine Lsg. von 48 g β -Naphthol u. 25 g KOH in 450 ccm W. mit einer Lsg. von 30 g Chloressigsäure u. 25 g KOH in 250 ccm W. gemischt u. unter Rückfluß 1—2 Stdn. im Wasserbade erhitzt. Das nach dem Abkühlen

ausfallende K-Naphthoxyacetat wurde nach dem Abfiltrieren mit W. u. A. gewaschen, das getrocknete Salz in der 20fachen Menge 5%ig H₂SO₄- oder HCl-haltigem A. gelöst. Nach Zusatz von je 250 ccm W. je 100 ccm Lsg. fällt die freie Säure aus. Sie wird abgesaugt u. durch wiederholtes Lösen in A. u. Wiederausfällen mit W. bis zum F. 154—156° gereinigt. — *α-Naphthoxyessigsäure* kann in gleicher Weise aus *α-Naphthol* hergestellt werden. — Bei den Wachstumsverss. wurde mit einer Stammlsg. von 10 mg in 95%ig. A. gearbeitet. Die Konz. schwankten zwischen 100 mg/Liter u. 1000 mg/Liter. Anwendung als Spritzmittel mittels Atomiseurs. Behandelt wurden Tomaten, Hanf, Mimosen, Artischocken, Gänseblümchen, Tabak u. Ringelblumen. Bestäubt wurden sowohl junge Blätter als auch Blütenknospen, dabei zeigten sich stark erhöhtes Wachstum u. verstärkte Blütfreudigkeit, aber auch gewisse Verformungen. Die gleiche Wrkg. wurde auch bei der Vernebelung der festen Säure u. beim Einbringen in das Saatbeet erzielt. In verschied. Fällen ergab sich auch eine Parthenocarpie. (Contr. Boyce Thompson Inst. 12. 1—14. April/Juni 1941. Boyce Thompson Inst. for Plant Res.) 182.4485

John D. Guthrie, *Spritzungen zur Auslösung des Knospenbrechens bei Pfirsichen*. Ein Jahr alte Pfirsichbäumchen wurden im Frühling eingetopft u. auf 3—6 Zweige zurückgeschnitten. Nach dem Wachsen im Freien kamen sie November in das Gewächshaus von 65—75° F (16—21° C). Die Zweige wurden mit den Versuchslsgg. mittels Atomiseur gespritzt u. die Auswrkg. nach 3 Wochen festgestellt. Die Verss. wurden mit ca. 40 verschied. chem. Verb. durchgeführt im Vgl. mit 0,2%ig. Lsg. von 2,4-Dinitro-6-cyclohexylphenol. Es erwies sich nur *p-Thiokresol*, 4-Chlor-*o*-phenylphenol u. *α-Nitronaphthalin* als geeignet, das Knospenbrechen zu beschleunigen. (Contr. Boyce Thompson Inst. 12. 45—47. April/Juni 1941. Boyce Thompson Inst. for Plant Res.) 182.4485

C. Stapp, *Bakterielle Pflanzenerkrankungen*. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 144. 94—111. 15/8. 1939. Berlin-Dahlem, Biol. Reichsanstalt für Land- u. Forstwirtschaft.) 149.4490

E₆. Tierchemie und -physiologie.

Thomas Percy Hilditch, Ian Charles Sime und Lionel Maddison, *Die Säurebestandteile der Fette einiger wild lebender Tiere und Vögel*. Das Fett des Löwen, der Wildkatze, des Känguruhs u. des Somalischafes erwies sich trotz der starken Verschiedenheit der Ernährungsweise dieser Tiere dem der pflanzenfressenden Haussäugetiere (stearinreiches Depotfett) bzgl. der quantitativen Zus. als sehr ähnlich. Das Fett des Ceylonbären u. des *Ailuropoda melanoleuca* wies den typ. hohen Palmitinsäuregeh. der Landtiere auf, das Bärenfett enthielt aber 11% Hexadecensäure, während das Pandafett etwa den gleichen Anteil an Linolsäure aufwies. Das Fett von *Papio hamadryas* enthielt eine ähnliche Menge Linolsäure, dagegen ungewöhnlich wenig Palmitinsäure. Das Fett des Emu erwies sich dem der Landsäugetiere als sehr ähnlich, zeigte jedoch einen größeren Geh. an Ölsäure u. einen geringeren an Palmitinsäure. Das Fett der grauen Gans war durch relativ große Mengen von Laurin- u. Myristinsäure gekennzeichnet. Zur zuverlässigen Kenntnis dieser Fette erscheinen weitere Unterss. an einer größeren Zahl von Exemplaren notwendig. (Biochemic. J. 36. 98—109. Febr. 1942. Liverpool, Univ., Dep. Indust. Chem.) 219.4520

Hajime Masamune, Masami Suzuki und Yūiti Kondoh, *Biochemische Untersuchungen über Kohlenhydrate*. 56. Mitt. *Heparin*. (54. vgl. YOSITAKE, C. 1940. I. 2061.) Aus Ochsenlunge wurde das kryst. Ba-Salz des Heparins dargestellt, dessen Zus. angegeben wird; die darin enthaltene Hexuronsäure wurde mit Glucuronsäure identifiziert (Indol- u. Orcinr., Furfurolmeth.). Das Verhältnis von Glucuronsäure zu Glucosamin war wie bei Mucoitin 1:1. Keine der Aminogruppen des Glucosamins erwies sich als frei, wahrscheinlich ist es aber nicht acetyliert. Das Ba-Salz des Heparins enthielt 1,84 Äquivalente S (als Sulfonoester). (J. Biochemistry 31. 343—50. März 1940. Sapporo, Univ., Med.-Chem. Inst.) 219.4520

Tamazi Satoh, *Biochemische Untersuchungen über Kohlenhydrate*. 57. Mitt. *Skleraschleim und seine prosthetische Gruppe*. I. Teil. (56. vgl. vorst. Ref.) Aus Rindersklera wurden durch Extraktion mit halbgesätt. Ca(OH)₂-Lsg. u. Fällung mit HCl Schleimpräpp. dargestellt. Die Ergebnisse der damit angestellten Proteinrkk. u. der chem. Unters. der Präpp. u. des Kohlenhydratanteils werden mitgeteilt. Der letztere enthält offenbar *Mucoitin* als solches u. *Chondroitin* als Schwefelsäureester. (J. Biochemistry 31. 351—56. März 1940.) 219.4520

Masami Suzuki, *Biochemische Untersuchungen über Kohlenhydrate*. 58. Mitt. *Prosthetische Gruppe von Sehnenmucoid*. 1. Teil. (57. vgl. vorst. Ref.) Die Darst. des Materials aus Ochsensehnen wird beschrieben, die Ergebnisse der qualitativen u. quantitativen chem. Unterss. werden mitgeteilt. Sie führten zu dem Ergebnis, daß ein Acetyl-

hexosamin-Galaktose-Komplex u. wahrscheinlich Chondroitinschwefelsäure in etwa äquimol. Anteilen in diesem Mucoid enthalten sind. (J. Biochemistry 31. 357—61. Mai 1940.) 219.4520

I. Pavel, Der Ursprung des direkten Bilirubins. Entsprechend der HYMANS VAN DEN BERG'schen Hypothese geht der Retentionsikterus mit indirektem u. der Regurgitationsikterus mit direktem Bilirubin (I) einher. Die Gallenpigmente entstehen in der Milz aus den zugrunde gehenden Erythrocyten, passieren das Reticuloendothel unter Bldg. des indirekten I u. werden in der Leber zum direkten I umgewandelt. Es fehlt der Beweis, daß das indirekte die Leber passieren muß, um zum direkten zu werden. Zwischen den beiden Bilirubinen besteht keine chem. Differenz, hingegen zwischen Blutplasma u. Galle, nämlich die Desalbuminisation. Das indirekte I entspricht einer Absorption des I an Albuminoiden des Plasmas. Außer den Gallensäuren können auch andere, die Oberflächenspannung erniedrigende Stoffe das indirekte in direktes I verwandeln. Es ist keine direkte Intervention der Leberzelle erforderlich, sie wirkt nur indirekt durch Sekretion der Gallensäuren. Indirektes I stammt aus der Milz; so erklärt sich die Wrkg. der Splenektomie bei hämolyt. Ikterus. Das direkte I stammt aus dem Reticuloendothel der Leber. Bei der akuten gelben Leberatrophie sind die Leberzellen nekrot., die KUPFFER'schen Zellen intakt. Es findet sich direktes I. Bei Degeneration der KUPFFER'schen Zellen fehlt der Ikterus. Auch bei den atroph. Cirrhosen ist der Ikterus sehr gering wegen der schweren Veränderungen des Reticuloendothels. Der Ikterus ist ein Mittel zur Bewertung des Funktionszustandes des Reticuloendothels. (Presse méd. 51. 258—59. 15/5. 1943. Bukarest.) 130.4520

P. Santy, A. Guichard, M. Bérard und J. Hutinel, Lungencysten mit Cholesterinkristallen. An Hand zweier Fälle werden Ätiologie, Pathogenese, Symptomatologie, Entw. u. Diagnostik dieser seltenen Form von Lungencysten dargestellt, die keine Kommunikation mit dem Bronchus aufweisen, einen asept. Inhalt nach Art der Dermoideysten zeigen, deren Wandung mit bewimpertem Zylinderepithel nach Art des Respirationsepithels ausgekleidet ist. In dem einen Fall fand man 28 g Cholesterin auf 1 Liter Cystenflüssigkeit. (Presse méd. 51. 273—74. 22/5. 1943. Lyon.) 130.4520

T. R. Forbes, Die Resorption von Ratten implantierten Tabletten aus kristallisiertem Testosteron, Testosteronpropionat, Methyltestosteron, Progesteron, Desoxycorticosteron und Stilböstrol. Inhaltlich identisch mit der C. 1942. I. 1151 referierten Arbeit, (Endocrinology 29. 70—76. Juli 1941.) 130.4559

W. v. Massenbach, Die Wirkung der Sexualhormone auf die Zitzen des Meerschweinchens. Verss. an männlichen u. weiblichen Meerschweinchen unter Messung der Zitzenlänge mit Stechzirkel nach Einw. von Östradiolbenzoat (= Progynon B oleosum) (I), Testosteronpropionat (= Testoviron oder Perandren) (II), Androstina A, CIBA (= wasserlösl. Bestandteile von Hodenextrakt (III), Androstina B (= öllösl. Bestandteile von Hodenextrakt (IV) u. Gesamthodenextrakt (V). Wöchentliche subcutane Injektion von 2 mg I über 3 Wochen bewirkte an Männchen stärkeres Zitzenwachstum als an Weibchen, 2mal 25 mg II wöchentlich über 3 Wochen bewirkte ebenfalls bei beiden Geschlechtern Zitzenwachstum, das dem durch I bewirkten glich. Ebenso wirksam waren IV u. V, während III ohne Einfl. blieb. Durch III wurde auch die Wrkg. von zusätzlich injiziertem I nicht unterdrückt. (Zbl. Gynäkol. 67. 1610—17. 23/10. 1943. Göttingen, Univ., Frauenklinik.) 120.4559

K. Miescher und P. Gasche, Über die Wirkung des Lutocyclins in Abhängigkeit von der Applikationsart. Die Wrkg. von Lutocyclin in Form von Progesteron (I) u. Anhydrooxyprogesteron (II) auf das Endometrium des Kaninchens wurde bei subcutaner, stomachaler u. linguale Applikation an 196 Tieren an Hand von Dosiswirkungskurven geprüft (modifizierte Wirkungsskala nach MCPHAIL (J. Physiology 83. [1935.] 45). Bei stomachaler u. linguale Applikation wurde der Unterteilung der Tagesdosis u. der Bedeutung des Lösungsm. (A. u. Propylenglykol) besonderen Beachtung geschenkt. Bei subcutaner Applikation wurde I mit total 0,6 mg u. II mit 3 mg positiv befunden. In Übereinstimmung mit anderen Autoren erwies sich I stomachal als unwirksam bis total 100 mg. Bei linguale Applikation (Tagesdosis nicht unterteilt) zeigt dagegen I mit 12,5 mg einen positiven Effekt. Dadurch wird wieder die bessere Resorption genuiner Hormone bei linguale als bei stomachaler Zufuhr gezeigt. II zeigt dagegen linguale keine wesentlich bessere Wrkg. als stomachal. Bei nicht unterteilter Tagesdosis wird in beiden Fällen erst mit 12,5 mg eine positive Wrkg. erzielt. Bei stomachaler u. linguale Applikation ist aber die Unterteilung der Tagesdosis wesentlich; bei 5maliger Unterteilung wird eine positive Wrkg. von I linguale mit 10 mg, von II linguale mit 5 mg u. stomachal schon mit 4 mg erreicht. Mit II wird derart eine Wirkungsverbesserung um das 3fache u. nahezu der Subcutaneffekt erzielt; am Kaninchen ist das 6—7fache der subcutan applizierten I-Dosis erforderlich.

Auch die bessere Löslichkeit scheint von Bedeutung, denn Propylenglykol u. 98%ig. A. als Lösungs- bzw. Suspensionsmittel sind günstiger als 60%ig. Alkohol. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 1, 287—99. 1943. Basel, Ciba, Wiss. Labor.) 457.4559

K. Miescher, P. Gasche und H. Frey, Depotwirkung von Krystalsuspensionen weiblicher Sexualhormone (Ovocyclin- und Lutocyclin-Krystallampullen). Experimentelle und theoretische Grundlagen. In Rattenvers. wurde die Wirkungsdauer wss. Krystalsuspensionen weiblicher Sexualhormone verschiedenen Korns mit derjenigen entsprechender öliker Lsgg. nach einmaliger subcutaner Applikation verglichen. Als Wirkungsmaß der östrogenen Hormone diente der Östrustest an der kastrierten Ratte, während für Progesteron ein neuer Test ausgearbeitet wurde, der auf der Unterdrückung des lingual erzeugten Daueröstrus beruht. In öliker Lsg. übertrifft das Östradioldipropionat (Ovocyclin P) wesentlich sowohl die freien Hormone (Östradiol u. Östron) als auch das 3-Monobenzoat (Ovocyclin MB). Die mit Krystalsuspensionen zu erzielende Wirkungsdauer hängt maßgeblich von der Größe der Kryställchen ab. Infolge ungeeigneter Krystallform bewährt sich hier das Dipropionat nicht. Dagegen zeichnet sich das 3-Monobenzoat bes. aus. Mit einer einmaligen Dosis von 0,5 mg mittleren Korns beträgt die Wirkungsdauer 3 Monate, d. h. fast das 10fache der öliken Lsg. u. über das Doppelte der öliken Lsg. des Dipropionates. Damit sind auch die Ergebnisse von RICHARDS, SPRUTH u. RUSSELL (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 48. [1941.] 400) bei weitem übertroffen, die an Ratten mit einer Krystalsuspension von Östron u. Östradiol eine mittlere Östrusdauer von 3 bzw. 2 Wochen erzielten. Auch Progesteron (Lutocyclin) wirkt in geeigneter Suspension mehrfach länger als in öliker Lösung. Die durch eine Krystalsuspension zu erzielende Wirkungsdauer hängt nicht nur von der Oberfläche u. Unterteilung ab, sondern auch von der Dosis, von chem. Faktoren (freies Hormon oder Ester) u. physikal. Faktoren (Krystallart, spezif. Gewicht u. Löslichkeit). Wss. Krystalsuspensionen weiblicher Sexualhormone stehen bzgl. der Wirkungsdauer zwischen öliken Lsgg. u. implantierten Preßlingen. Vor letzteren zeichnen sie sich durch einfachere Applikationsweise bei gesicherter Sterilität aus. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 2, 515—32. 1944. Basel, Ciba, Wiss. Labor.) 457.4559

W. Wolf, Klinisch-experimentelle Prüfung und therapeutische Anwendung des intravenös spritzbaren Progesteronpräparates Lutocyclin i. v. Die spät einsetzende Wrkg. öliker Zubereitungen von Progesteron (I) macht es zur Behandlung des drohenden Aborts weitgehend ungeeignet. Es wurden daher Verss. mit Lutocyclin, CIBA, einem wasserlös. I-Präp., vorgenommen. Injektionen von 10—20 mg intravenös führten bei Wöchnerinnen am 1. oder 2. Wochenbettstag zu rascher Beseitigung schmerzhafter Nachwehen bes. bei Weniggebärenden, während Vielgebärende schwächer beeinflusst wurden. Bei drohendem Abort ließ sich der ruhigstellende Einfl. durch hysterotonograph. Registrierung der Wehentätigkeit objektiv nachweisen. Zur Erzielung des Erfolges waren mit zunehmender Schwangerschaftsdauer größere Gaben (bis 40 mg) erforderlich. Oft genügte einmalige Injektion. Die Wrkg. tritt nach ca. 50 Min. ein. Bei drohender Frühgeburt nach dem 7. Monat waren die Resultate nicht ganz so gut. Eine in Gang befindliche Geburt kann nicht aufgehalten werden. Bei Dysmenorrhöe werden die Schmerzen durch eine Injektion für 10—12 Stdn. beseitigt (20 mg intravenös). Als Nebenwrkg. kommen nur Venenwandreizungen, die sich durch langsame Injektion vermeiden lassen, in Betracht. Außer dem Uterus scheint I auch den Darm ruhigzustellen, u. eine Beobachtung bei Hydrourether ließ das gleiche auch für den Harnleiter vermuten. Mögliche Vorteile intravenöser I-Behandlung in der Gynäkologie werden diskutiert. (Zbl. Gynäkol. 67, 1575—85. 16/10. 1943. Tübingen, Univ., Frauenklinik.) 120.4559

G. v. Györy und A. Borbáth, Über die Bedeutung der percutanen Follikelhormonbehandlung Frühgeborener. Nach kurzer Schilderung der Lebenserwartung Frühgeborener, der Gründe der Frühgeburt u. der bisherigen Erfolge der Follikelhormonbehandlung Frühgeborener wird über eigene Verss. mit percutaner Follikelhormonanwendung (Progyon D = 15 mg Östradiol in 20 ccm A.) mit Tagesgaben von 30 Tropfen = 1 mg = 10000 Einheiten, von denen percutan 1500 zur Wrkg. kommen, berichtet. Unter den 22 Fällen sprachen Mädchen besser als Knaben an. Die Behandlung reduzierte u. verkürzte die physiol. Gewichtszunahme u. beschleunigte im weiteren Verlauf den Eintritt der Saugfähigkeit, verminderte die Gefahr des Auftretens von Ikterus u. begünstigte die Zunahme des Körpergewichts. Die Behandlung läßt sich auch ambulant durchführen. (Zbl. Gynäkol. 67, 1335—42. 4/9. 1943. Kolozsvár, Ungarn, Univ., Frauenklinik.) 120.4559

P. L. Marie, Die Behandlung der Gastroduodenalgeschwüre mit Follikelhormon. Bericht über die Entw. dieses therapeut. Fortschritts u. Deutung seines Wirkungsmechanismus. Bei richtiger Auswahl der Fälle unter Ausschluß der stark blutenden, stenosierenden u. chron., Nischen bildenden Formen ist die Behandlung mit Follikulin sehr zu empfehlen. (Presse méd. 51, 139—40. 20/3. 1943.) 130.4559

M. Chiray, H. Mollard und H. Maschas, *Über die Behandlung der Gastroduodenalgeschwüre mit Follikulin. Das Syndrom der Hypertestosteronie.* (Vgl. vorst. Ref.) Follikulin ist nicht geeignet, systemat. jedes Gastroduodenalgeschwür zu bessern, es wird nur Erfolg haben, wenn beim Träger eine Gleichgewichtsstörung durch Hypertestosteronie vorliegt. Es handelt sich um eine bes. psych. Physiognomie mit Mutlosigkeit, Ängstlichkeit, mangelndem Selbstvertrauen, die im Gegensatz zu einer intakten phys. Aktivität steht. Die Realität eines solchen Syndroms erscheint gerechtfertigt. (Presse méd. 51. 133. 20/3. 1943. Paris.) 130.4559

Claude Bécélère und H. Simonnet, *Die hyperhormonale Amenorrhoe von jungen Mädchen, ihre Behandlung mit Gelbkörperhormon.* 21 Fälle hyperhormonaler Amenorrhoe werden auf gonadotrope Hormone untersucht u. dabei in 38% der Fälle eine Erhöhung gefunden: für östrogene Hormone in 84% eine Erhöhung. Dagegen ergab die Pregnandiolbest. zumeist erniedrigte Werte. Alle Mädchen zeigten außergewöhnliche Funktion der Hypophyse u. des Ovars. Klin. war zumeist eine Pubertas praecox vorhanden. Unter Behandlung mit Gelbkörperhormon in der vollen Luteinisierungsphase kam es nach 1- oder 2maligen Injektionen von 10 mg Pregnandiol je Woche in 14 Fällen zu n. Menstruation. (Presse méd. 51. 631—32. 20/11. 1943.) 130.4559

Maria Ries, *Über perorale Stilbentherapie.* Das Präp. Stilbochol (I) (DIWAG) basiert auf der Vermutung, daß eine auf die Leber schädliche Wrkg. der Stilbene durch Cholin unterbunden werden kann. Es besteht aus Dioxydiäthylstilben in „Kombination mit Mandelsäurecholinester“. Zur Behandlung von Menstruationsstörungen wurde I in den ersten 20 Tagen des Cyclus in Tabletten zu 1 mg in Gesamtdosen von 15—20 mg, gelegentlich in Kombination mit sehr kleinen, anscheinend aber wirksamen Gaben von Proluton C (30—60 mg) verabfolgt. Von 45 Fällen sek. Amenorrhöe wurden 38, von 5 Hypomenorrhöen 3 gut beeinflußt. Ein Fall prim. Amenorrhöe sprach ebenfalls an. Weitgehende Unterteilung der Dosen scheint nützlich. Zur Lactationshemmung erwiesen sich 12 mg I in 3—4 Tagen in den meisten Fällen als ausreichend, unabhängig davon, ob die Behandlung gleich nach der Geburt einsetzte oder erst nach dem Einschießen der Milch begann. Gelegentlich geklagte Beschwerden nach I (Kopfschmerzen, Schwindel, Erbrechen) sind wohl nicht immer dem Mittel zur Last zu legen. Bilirubinogen war im Harn nie nachweisbar. (Zbl. Gynäkol. 67. 1586—95. 16/10. 1943. München, Univ., I. Frauenklinik.) 120.4559

Fred H. Snyder und Wilbur R. Tweedy, *Die Wirkung eines Hypophysenvorderlappenextraktes auf das Serumcalcium und den Phosphor.* Ein leichtes Ansteigen des anorgan. P ohne Erhöhung des Ca im Serum nach mehrfacher Injektion eines Hypophysenextraktes wird als ungenügender Beweis für das Vorhandensein eines parathyreotropen Faktors in dem Extrakt angesehen. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 47. 234—36. Juni 1941. Chicago, Ill., Loyola Univ., Dep. of Biol. Chem.) 160.4560

Douglas P. Murphy, *Der Kontraktionsreflex des menschlichen Uterus bei Anwendung des Hypophysenvorderlappenhormonextraktes in regelmäßigen Abständen während der Schwangerschaft.* (Surgery, Gynecol. Obstetr. 73. 175—80. Aug. 1941. Philadelphia, Pa., Univ., Dep. of Obstetr. and Gyn.) 160.4560

Fritz Bischoff, *Notiz betreffend die reversible Inaktivierung von Prolan.* (Vgl. J. biol. Chemistry 145. [1942.] 545.) Verss. über die Beeinflussung von chorionalen Gonadotrophinen mit Hydrochinon (I) nach Hitzeinw. ergaben: Eine Steigerung der Hormonkonz. auf das 12fache ist ohne Einfl. auf die rasche Inaktivierung bei der Temp. des kochenden W., was für eine Denaturierung u. gegen eine Oxydation spricht. Ein durch Erhitzen auf 63—64° inaktiviertes Prod. wurde durch I nicht reaktiviert. Der Inaktivierungsgrad nahm in N₂-Atmosphäre nicht ab, was dagegen spricht, daß O₂ an der Inaktivierung beteiligt ist. Die Möglichkeit, daß der Inaktivierungsgrad der hitzeinaktivierten chorionalen Gonadotrophine für die Reaktivierung durch I entscheidend ist, kann nicht bewiesen werden. (J. biol. Chemistry 158. 577—79. Mai 1945. Santa Barbara, Cottage Hosp. Res. Inst.) 130.4560

S. Blazsó und Maria Várady, *Die Rolle der Nebenniere bei toxischen Krankheiten der Säuglinge und Kinder.* Bei gesunden Kindern fanden sich bzgl. des Gesamtglutathiongehalts sowie des Verhältnisses des oxydierten u. des red. Glutathions die gleichen Verhältnisse wie bei Erwachsenen. Bei tox. Scharlach, Dysenterie u. Diphtherie war die Menge des gesamten u. des red. Glutathions vermindert, die des oxydierten relativ vermehrt, ebenso auch bei alimentärer Intoxikation oder Dekomposition u. bei Verbrennungstoxikose. Im Blut von Katzen wurden nach Entfernung der Nebennieren gleichartige Veränderungen festgestellt. Bei der Entstehung der tox. Erscheinungen spielt demnach die Nebenniere (Rinde) offenbar eine Rolle. (Z. ges. exp. Med. 108. 670—75. 24/4. 1941. Szeged, Univ., Kinderklinik.) 219.4561

C. Montigel und F. Verzár, *Untersuchungen über den Kohlenhydratstoffwechsel nach Adrenalektomie*. I. Mitt. *Abnahme der Glykogenphosphorylierung bei adrenalektomierten Katzen und Hunden und Wiederherstellung durch Desoxycorticosteron und andere Steroidhormone*. Die Phosphorolyse von Glykogen durch die Muskeln von n. Katzen beträgt in vitro 60—70% des ursprünglich vorhandenen P in einer Stunde. Bei adrenalektomierten Katzen, welche mit *Desoxycorticosteronacetat* (*Percorten*) am Leben erhalten wurden, ist die Phosphorylierung unverändert. Bei adrenalektomierten Katzen im insuffizienten Zustand sinkt die Phosphorylierung wesentlich ab. Sie kann durch *Desoxycorticosteron* (I) auch in vitro regelmäßig u. in sehr kleinen Mengen restituiert werden. Die Verfolgung des zeitlichen Ablaufs der Phosphorylierung zeigt, daß es sich um eine bedeutende Beschleunigung des verlangsamten Phosphorylierungsprozesses handelt. Am n. oder am kompensierten Tier hat I in vitro keine Wirkung. Erhöhung der Temp. beschleunigt die Phosphorolyse des Glykogens bei Muskeln n., adrenalektomierter kompensierter Tiere, bei Zusatz des Hormons in vitro auch die von adrenalektomierten insuffizienten Tieren. Andere Steroidhormone wirken wesentlich schwächer oder gar nicht. Corticosteron hat schwächere Wrkg. als I; Sexualhormone wirken ca. 10—100 mal schwächer als I. Auch bei Herz u. Leber läßt sich die Abnahme der Phosphorylierung nachweisen u. bei ersterem auch die Restitution in vitro. Auch bei 2 adrenalektomierten Hunden wurde die Abnahme der Glykogenphosphorylierung des Muskels sowie die Restitution durch kleine Mengen I in vitro beobachtet. An 8 adrenalektomierten insuffizienten u. an 4 kompensierten Katzen wurden die Bluteindickung durch Plasmaverlust, das Plasma-K u. die verschiedenen Faktoren des Kohlenhydratstoffwechsels untersucht. Die Abnahme der Phosphorylierung geht mit der Adynamie parallel u. kann als deren Ursache betrachtet werden. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 1, 115—35. 1943. Basel, Univ., Physiol. Inst.) 457.4561

C. Montigel und F. Verzár, *Untersuchungen über den Kohlenhydratstoffwechsel nach Adrenalektomie*. II. Mitt. *Glykogenbildung unter dem Einfluß von Desoxycorticosteron*. (I. vgl. vorst. Ref.) Adrenalektomierte Katzen, die mit *Desoxycorticosteron* behandelt werden, lagern große Mengen *Glykogen* in Leber u. Muskeln ab. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 1, 137—41. 1943.) 457.4561

C. Montigel und F. Verzár, *Untersuchungen über den Kohlenhydratstoffwechsel nach Adrenalektomie*. III. Mitt. *Die Serumamylase*. (II. vgl. vorst. Ref.) Mit der Nebenniereninsuffizienz der Katze geht eine charakterist. Abnahme der *Serum-Amylase* parallel, die durch *Desoxycorticosteron* restituiert ist. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 1, 143—48. 1943.) 457.4561

Rose Marrazzi, *Der Einfluß von Adrenalektomie und von Hungern auf die intestinale Resorption von Kohlenhydraten*. Unters. über die Resorption von Glucose u. Xylose in Darmschlingen (in situ) bei adrenalektomierten Ratten, bei scheinoperierten u. bei nicht operierten hungernden u. nicht hungernden Tieren ergaben, daß die bei adrenalektomierten Tieren beobachtete Abnahme der Glucoseresorption offenbar auf die durch die postoperative Anorexie herbeigeführte Verminderung der Nahrungsaufnahme u. auf den chirurg. Eingriff selbst zurückzuführen ist. (Amer. J. Physiol. 131, 36—42. 1/11. 1940. New York, Univ., Washington Square Coll., Dep. Biol.) 219.4561

Jane A. Russell und Alfred E. Wilhelmi, *Zuckerneubildung in Nierengewebe von adrenalektomierten Ratten*. (Vgl. C. 1941. II. 70) Bei Ggw. von Glucose findet sich kein merklicher Unterschied der Intensität der Verarbeitung zugesetzter Glucose bei Gewebe von n. oder adrenalektomierten Tieren. Bei derartigen Geweben sind auch die Werte für die gesamten Kohlenhydrate bei Ggw. von Bernsteinsäure oder Brenztraubensäure oder bei Fehlen des Substrats gleich. In Ggw. von dl-Alanin, l(+)-Glutaminsäure oder α -Ketoglutarsäure wird bei Gewebe von adrenalektomierten Tieren erheblich weniger Kohlenhydrat gebildet. Das Ausmaß der Deaminierung der Aminosäuren ist demnach ein wesentlicher begrenzender Faktor bei der Zuckerneubldg. nach Adrenalektomie. (J. biol. Chemistry 140, 747—54. Sept. 1941. New Haven, Univ., School. Med., Labor. Physiol. Chem.) 219.4561

R. Doetsch, *Die Glykogenphosphorylierung durch Muskel und Leber bei normalen und adrenalektomierten Tieren*. (Vgl. MONTIGEL, C. 1943. II. 332.) Bei adrenalektomierten Tieren nimmt die Phosphorylierung von Glykogen gegenüber n. Tieren in Muskel u. Leber ab. — Hungertiere u. gekühlte Tiere zeigen keine Abnahme der Phosphorylierung. (Helv. chim. Acta 28, 31—41. 1/2. 1945. Basel, Univ., Physiol. Inst.) 256.4561

A. C. Bottomley, S. J. Folley, F. H. A. Walker und H. M. Scott Watson, *Die Wirkung subcutaner Implantation von Adrenalin-tabletten auf Blutzucker und Milchezusammensetzung bei lactierenden Wiederkäuern*. Durch eine derartige Behandlung wurde bei Ziegen u. einer Kuh eine viele Std. dauernde Hyperglykämie bewirkt, in zwei Fällen mindestens

48 Stunden. Für die gleiche Zeitdauer stieg die Blutmilchsäure erheblich, gleichzeitig auch der % Geh. der Milch an Lactose. Die Milchmenge nahm in keinem Fall zu, in einigen Verss. sank sie, offenbar infolge Trauma bei der Implantation. Eine einheitliche Wrkg. auf das Milchfett wurde nicht beobachtet. Es wurde festgestellt, daß das arterielle Blut der n. lactierenden Ziege 5,4—15,0 mg-% Milchsäure enthält. (J. Endocrinology 1. 287—99. 1939. Reading, Univ., Nation. Inst. Res. Dairying.) 219.4561

Sigmund Thaddea, *Die Nebennierenrinde als innersekretorisches Organ*. Kurzer Übersichtsbericht. (Forsch. u. Fortschr. 17. 288—90. 1/10. 9. 1941. Berlin, Univ.) 219.4561

A. Giroud, *Die Wechselwirkung zwischen dem Nebennierenrindenhormon und der Ascorbinsäure*. (Vgl. C. 1941. I. 1694.) In Verss. an n. Meerschweinchen u. Tieren mit verschied. langem C-Mangel sowie bei Beobachtung am Menschen wurde gefunden, daß die Sekretion des Nebennierenrindenhormons durch das Vitamin C aktiviert wird. (Bull. Acad. Méd. 124. ([3] 105.) 408—12. April 1941.) 219.4561

W. Vögli, *Untersuchungen über die Wirkung von Desoxycorticosteron und Cortin auf die Arbeitsleistung bei adrenaletomierten Tieren auf Grund der Methodik von Ingle*. I. Mitt. *Arbeitsleistung*. Arbeitsverss. nach der Meth. von INGLE (vgl. C. 1941. I. 2816), durchgeführt an Ratten, die sofort nach der Adrenaletomie untersucht wurden, zeigen, daß diese Tiere sich in einem Operationschock befinden; denn auch scheinoperierte Tiere geben eine ähnliche verminderte Arbeitsleistung. Die beobachtete Heilwirkung von Cortin oder Desoxycorticosteron auf die verminderte Arbeitsleistung am 1. Tag nach der Operation ist in erster Linie auf die Restitution dieses Schockzustandes zu beziehen, denn auch der Schock der scheinoperierten Tiere wird auf diese Weise wieder geheilt. Der Unterschied zwischen Cortin (bzw. Corticosteron) einerseits u. Desoxycorticosteron andererseits besteht nur in der Geschwindigkeit der Wirkung. Wenn man mit letzterem 2—3 Tage vorbehandelt, so wird die Arbeitsleistung vollständig normal. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 1. 393—405. 1943. Basel, Univ., Physiol. Inst.) 457.4561

W. Vögli, *Untersuchungen über die Wirkung von Desoxycorticosteron und Cortin auf die Arbeitsleistung bei adrenaletomierten Tieren auf Grund der Methodik von Ingle*. II. Mitt. *Chemische Untersuchungen*. (I. vgl. vorst. Ref.) Zur Kontrolle der Angaben von INGLE (l. c.), der mit einer spezif. Meth. zu finden glaubt, daß Desoxycorticosteron (I) qualitativ nicht so wirkt wie Nebennierenrindenextrakte sowie am C₁₁ oxydierte Sterine wie Corticosteron, wird gezeigt, daß solche Folgerungen sich nicht mit seiner Meth. ziehen lassen. Chem. Unterss. des Glykogengeh. der Leber, des Blutzuckers u. der Blutmilchsäure, des Plasma-K sowie des Plasmavol. u. der Erythrocytenzahl zeigen nach 8std. Arbeit bei n. Tieren, bei nebennierenlosen, bei scheinoperierten, bei mit Cortin u. mit I behandelten Tieren dieselben Verhältnisse, wie sie in den Arbeitsverss. nachgewiesen wurden. Beim frisch operierten Tier ist vor allem ein chirurg. Schock mit Plasmaverlust vorhanden. Auf diesen überlagert sich eine unvollkommene Insuffizienz im Laufe der Arbeit. Eine eigentliche Nebennierenrindeninsuffizienz wird dagegen erst nach mehreren Tagen deutlich. Cortin wirkt sehr rasch restituierend, während I zwar langsam, aber dann auch viel länger dauernd sowohl die Schock- wie die Insuffizienzerscheinungen (Glykogen, Blutzucker, Plasma u. Plasmavol.) restituiert. Da die nach der INGLEschen Meth. behandelten Tiere sich in einem Operationschock befinden, ist die akute Wrkg. von Cortin hauptsächlich gegen diesen u. nicht auf die eigentliche Nebenniereninsuffizienz gerichtet. Qualitative Unterschiede zwischen der Wrkg. von Cortin u. am C₁₁ oxydierten Sterinen einerseits u. I andererseits bestehen nicht. Zweifellos wirkt aber I langsamer, woraus sich alle scheinbaren Unterschiede erklären. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 1. 407—20. 1943.) 457.4561

F. Verzár, *Desoxycorticosteron und Sexualefunktion*. Drei adrenaletomierte Kater, die mit Desoxycorticosteron (I) am Leben erhalten waren, haben 5 mal Katzen mit Erfolg befruchtet, so daß in 2 Fällen mehrere gesunde Junge aufgezogen wurden. 2 adrenaletomierte Katzen, die mit I am Leben erhalten waren, wurden befruchtet u. grävde; eine zog 3 gesunde Junge auf. In einem Fall erfolgte die Geburt eines Jungen von einer adrenaletomierten Katze, die von einem adrenaletomierten Kater befruchtet wurde. Die Beobachtungen, die sich über 3 Jahre erstrecken, beweisen die vollständige Wirksamkeit des I bzgl. aller Funktionen, selbst der Gravidität, Lactation u. des Sexualtriebes. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 1. 389—92. 1943. Basel, Univ., Physiol. Inst.) 457.4561

H. P. Gilding und Marjorie E. Nutt, *Die Änderungen in Plasma und Serum während der Lagerung und ihre physiologischen Einwirkungen*. Nach einer Aufbewahrungsdauer von 3—4 Wochen wird Plasma oder Serum tox., wobei mit einer Injektion von 0,5 cm³ eine Katze getötet wird. Geronnenes Blut erleidet keine tox. Änderung. Eine Umwandlung der Plättchen kann nicht in Frage kommen, da sowohl filtriertes als auch unfiltriertes

Plasma tox. wird. Die Umwandlung soll in Beziehung zu einem Albumin stehen. (J. Physiology 102. 446—70. 4/4. 1944. Birmingham, Univ., Dep. of Physiol.) 160.4572

C. Lefèvre und J. Lavagne, *Methionin und organischer Schwefel im menschlichen Blut*. (Vgl. C. 1941. II. 365) In Gesamtblut, Plasma u. den verschied. Proteinen wurde der Geh. an Methionin u. organ. S bestimmt. Es ergab sich, daß das Verhältnis von Methionin-S zu organ. S zwischen 0,347 u. 0,367 schwankte. Dieses Verhältnis war im Blut von Patienten mit Albuminurie vermindert, im Blut von Diabetikern war es dagegen normal. (Bull. Soc. Chim. biol. 24. 160—64. April/Juni 1942. Paris, Fac. Méd., Labor. Chim. Méd.) 219.4572

Ole K. Evensen, *Alimentäre Hypoglykämie nach Magenoperationen und der Einfluß der Magenentleerung auf die Glucosetoleranzkurve*. Zur Klärung der Frage nach der Häufigkeit u. den Ursachen dieser Anomalität führte Vf. eingehende vergleichende Unterss. bei 50 n. Personen, bei 50 Patienten mit nicht operiertem Magen- oder Duodenalgeschwür, bei 38 Patienten mit Gastroenterostomie u. bei 95 Patienten mit Magenresektion durch. Bei den letzteren wurde verhältnismäßig häufig (21 Fälle) nach Glucosebelastung eine patholog. Hyperglykämie beobachtet, bei den vorletzten noch häufiger (17 Fälle; Werte bis $> 0,3\%$ Blutzucker); bei diesen wurden im weiteren Verlauf in 11 Fällen Symptome von Hypoglykämie beobachtet (bei Blutzuckerwerten von $< 0,063\%$), bei jenen in 14 Fällen (in 38 Fällen $<$ als 0,065% Blutzucker). Bei den nichtoperierten Fällen ergaben die Befunde keine Hinweise für häufigeres Auftreten solcher patholog. Erscheinungen, die im wesentlichen auf Veränderungen der Magenbewegungen u. deren Folgeerscheinungen zurückgeführt werden. (Acta med. scand., Suppl. 126. 1—388. 1942. Drammen, Hosp.) 219.4572

Hansjürgen Oettel und Sigismund Thaddea, *Die Bedeutung der Hypoproteinämie für das Syndrom Sprue*. Auf Grund des vorliegenden Tatsachenmaterials u. eigener Beobachtungen an 3 Patienten kommen Vf. zu der Annahme, daß die Hypoproteinämie als ein zentrales Symptom der Sprue anzusehen ist. Die Spruesymptome im allg. werden in 3 Gruppen eingeordnet: Störungen des Magendarmkanals, Hypo- bzw. Avitaminosen u. Mangelzustände, innersekretor. Störungen. Es wird betont, daß Sprue wie kaum eine andere Krankheit zur Entw. von Hypo- u. Avitaminosen disponiert. Therapeut. erwies sich als bes. wirksam die Kombination von Rindenhormon mit Leberpräparaten. Weitere zahlreiche Einzelheiten im Original. (Dtsch. Arch. klin. Med. 187. 353—91. 22/5. 1941. Berlin, Univ., II. Med. Klinik.) 219.4572

Sterling V. Mead, *Kontrolle der Hämorrhagie*. Nach einer zusammenfassenden Besprechung der verschied. Arten von Hämorrhagie u. der Möglichkeiten ihrer Behandlung werden einige eigene Fälle, die angewandte Behandlung u. die erzielten Erfolge mitgeteilt. Die hieraus sich ergebenden Indikationen u. Stoffe zur Beeinflussung der Hämorrhagien werden gekennzeichnet. (Amer. J. Orthodontics oral Surg. 26. 982—1001. Okt. 1940. Washington.) 219.4572

C. Lian, R. Sasser und G. Huret, *Die Gerinnung des Blutes. Thrombographische Untersuchung*. Die Meth. der Thrombographie stellt die opt. Dichte des Plasmas als Funktion der Zeit dar u. entspricht der Entw. des Blutkuchens. Die Kurven haben S-Form. In der 1. Phase der Vorgerinnung tritt keine Änderung der opt. Dichte auf, in der 2. Phase nimmt die opt. Dichte erst langsam, dann rasch u. schließlich wieder langsam zu. Die Neigung der Kurve sowie die Vorgerinnungszeit lassen qualitative Differenzierung zu, die für die Pathologie bedeutsam ist. Die Best. erfolgt im Citratplasma, das durch 4 Min. langes Zentrifugieren bei 4000 Umdrehungen gewonnen u. recalcifiziert wird. (Presse méd. 50. 491—92. 1/8. 1942.) 130.4573

R. H. K. Foster, John Lee und Ulrich V. Solmssen, *Natriumsalz von 2-Methyl-1.4-naphthohydrochinondiphosphorsäureester*. Vorläufige pharmakol. Unters. zeigte, daß das Na-2-methyl-1.4-naphthohydrochinondiphosphat in einer Menge von 0,6—0,8 γ beim Huhn die Gerinnungszeit auf unter 10 Min. herabsetzt, womit es die bisher aktivste anti-hämorrhag. Substanz darstellt. (J. Amer. chem. Soc. 62. 453—54. Febr. 1940. Nutley, N. J., Hoffmann-La Roche Inc.) 101.4573

Eric Ponder, *Quellung und Schrumpfung von Säugetiererythrocyten. Abweichungen vom idealen osmotischen Verhalten*. Während Erythrocyten in mit Heparin behandeltem Blut sich meist wie ideale Osmometer verhalten, zeigen sich im Oxalatblut mehr oder weniger große Abweichungen, die sich zum Teil durch parakristalline Umwandlungen des Hämoglobins erklären lassen sowie durch die Tatsache, daß das Serum keine verd. Elektrolytlsg. darstellt. Auftretende Gelbldg. mit ihrer Änderung an gebundenem W. ist für die Formänderung der Blutkörperchen verantwortlich. Im allg. zeigen flache Zellen größeren Widerstand gegen die Volumenzunahme beim Quellen als annähernd sphär. Zellen. (Trans. Faraday Soc. 42B. 266—75. 1946. Mineola, N. Y., Nassau-Hospital.) 116.4573

Werner Albrecht, *Über Störungen im Blutserumspiegel bei der Scharlachinfektion Erwachsener*. Als Beitrag zur Aufklärung der Bedeutung gewisser Stoffe u. Systeme für die Infektabwehr wurde festgestellt, daß der Cysteinspiegel im Serum Scharlachkranker vom Beginn der Erkrankung bis zum 40. Tage unterhalb des n. Durchschnittswertes (3,7 mg-%) liegt, bes. in den ersten 10 Tagen. Der Serum-C-Spiegel ist bis zum 10. Tage bes. niedrig u. nähert sich dann dem Normalwert. Die Ausscheidungswerte für Vitamin C liegen im Vgl. mit den Normalwerten (2,3 mg-%) etwas niedrig. Die Werte für Cholesterin sind etwas niedrig, bes. zu Beginn der Krankheit. Die Werte für Ca u. NaCl zeigen keine Veränderungen. (Z. ges. exp. Med. **109**. 125—40. 8/7. 1941. Berlin, Rudolf-Virchow-Krankenhau.) 219.4574

Nathan Lifson, Richard L. Vareo und M. B. Visscher, *Beziehungen zwischen osmotischer Wirkung und dem Natriumgehalt des Magensaftes*. Die osmot. Aktivität des Magensaftes im Verhältnis zu der des Plasmas wird als eine Funktion des Na-Geh. des Magensaftes dargestellt. Die allg. Grundlagen dieser beobachteten Verteilung stimmen qualitativ mit der Zweikomponententheorie von HOLLANDER überein. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **47**. 422—25. Juni 1941. Minnesota, Univ., Dep. of Physiol.) 160.4578

John Runnström, Arne Tiselius und Erik Vasseur, *Zur Kenntnis der Gamonwirkungen bei Psammechinus miliaris und Echinocardium cordatum*. In wss. Extrakt (Beschreibung der Darst.) von Seeigelsperma wurde Androgamon II nachgewiesen, das je nach der Konz. eine Präcipitation, Agglutination oder Quellung der Gallerthüllen des *Psammechinus*-ies bewirkt; seine Wrkg. ist nicht artspezif. (Vork. auch in anderen Organextrakten u. Seren). Weitere Einzelheiten der Wrkg. dieses Extraktes auf das Ei unter verschied. Bedingungen werden beschrieben. Die Hauptkomponente des dialysierten Spermaextrakts (Ultrazentrifugierung, Elektrophorese) hat sauren Charakter, u. ihr Mol.-Gew. liegt zwischen 2000 u. 10000. Das Spektr. des Extrakts weist auf die Ggw. einer Verb. mit Pyridinring hin. Auch über die Eigg. der Eiggallerthüllen werden noch einige Befunde mitgeteilt. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A **15**. Nr. 16. 1—18. 1942. Kristineberg, Zool. Stat.; Stockholm, Univ., Wenner-Grens Inst. für exp. Biol.) 219.4582

Koku Kojima, *NaCl-Gehalt im Glaskörper des Hühnerembryos bei Entwicklungsstadien*. Die täglichen Schwankungen des NaCl-Geh. des Glaskörpers zwischen dem 8. u. 19. Bebrütungstage waren wesentlich geringer als die des Allantoisflüssigkeit. (Jap. J. med. Sci., Sect. X **2**. 516. März 1940. Nagoya, Med. Fak., Augenklinik. [Nach dtsh. Ausz. ref.]) 219.4584

Robert R. Williams, *Die Vitamine in der Zukunft*. Zusammenfassende Besprechung über die in naher Zukunft zu erwartenden u. herbeizuführenden Änderungen unserer Ernährung in Hinsicht auf die optimale Vitaminversorgung. (Science [New York] [N. S.] **95**. 335—40. 3/4. 1942. New York, Bell Telephone Laborr.) 219.4587

Roger J. Williams, *Die Vitamine in der Zukunft*. Zusammenfassende Besprechung über die aus den bisherigen Unterrss. sich ergebenden Hinweise auf die Wirkungsweise verschied. Vitamine, die Bedeutung der Kenntnis der Antivitamine, die individuellen Verschiedenheiten des Vitaminbedarfs, die Bedeutung der Vitamine für die psychol. Entw. des Menschen u. anderes. (Science [New York] [N. S.] **95**. 340—44. 3/4. 1942. Univ. of Texas.) 219.4587

Paul Chauchard, *Die Wirkungen kleiner Vitamindosen auf das Nervensystem*. Zusammenfassende Besprechung der Ergebnisse der Arbeiten des Vf. u. seiner Mitarbeiter auf diesem Gebiet. (Vgl. auch C. **1942**. II. 2284.) (Bull. Soc. Chim. biol. **24**. 182—85. April/Juni 1942. Paris, Sorbonne, Labor. de Neurophysiol.) 219.4587

A. Fleisch und J. Posternak, *Nachtblindheit und Vitamin A*. (Untersuchung an Lausanner Schülern). Die Unterrss. von 89 Schülern im Alter von 9—12 Jahren während der Monate Februar/Mai 1942 ergab keine Anhaltspunkte für Nachtblindheit u. somit keinen Vitamin A-Mangel. (Helv. physiol. pharmacol. Acta **1**. 23—31. 1943. Lausanne, Univ. Physiol. Inst.) 457.4587

Erik Sperber und Siv Renvall, *Über die Aneurinaufnahme durch Bäckerhefe*. Bei der verwendeten Hefeart wurde zugesetztes Aneurin aerob rasch aufgenommen; durch Zusatz von Glucose oder A. wurde dieser Vorgang beschleunigt. Diese Aufnahme geschieht in zwei Phasen, einer schnellen (Adsorption) u. einer langsamen, letztere nach einer Induktionszeit von 5—40 Min.; dabei treten keine merklichen Verluste an Aneurin auf, das in Cocarboxylase verwandelt wird. Anaerob findet keine oder nur eine sehr geringe Aufnahme statt; sie wird nur durch Zusatz von Glucose angeregt, nicht durch Äthylalkoholzusatz. Bei frischer Hefe wurde nach Wasserextraktion alles Aneurin (15 μ g) als freies Aneurin gefunden, bei verarmter Hefe nur 35% dieser Menge, der Rest als Cocarboxylase (Fehlen von Phosphatacceptoren?). (Biochem. Z. **310**. 160—69. 22/12. 1941. Stockholm, Wenner-Gren-Inst. für exp. Biol.) 219.4587

Erik Sperber, *Aneurin und Bäckerhefe*. II. Mitt. (Vgl. vorst. Ref.) In weiteren Unters. wurde festgestellt, daß die erste Phase der Aneurinaufnahme durch die Bäckerhefe, die Adsorption, sehr salzempfindlich ist; sie kann durch kleine Salzzusätze vollständig aufgehoben oder rückgängig gemacht werden, bes. durch mehrwertige Ionen. Die zweite Phase ist stark vom pH-Wert abhängig (Optimum bei pH 3,5—4); sie wird durch CH₃COOH u. Na₂S₂O₃ vollständig gehemmt, unter gewissen Bedingungen auch durch NaF, durch KCN unvollständig. Eine fast vollständige Hemmung wird auch durch 2-Methyl-4-amino-5-methylaminopyrimidinhydrochlorid erzielt; demnach wird durch die Phosphatase von WESTENBRINK auch die Aneurinaufnahme bewirkt. Die Affinität dieses Enzyms zu Aneurin ist ca. 2½ mal so groß wie die zu „Pyrimidyl“. (Biochem. Z. 313. 62—74. 12/9. 1942.) 219.4587

G. Mouriquand, J. Coisnard und V. Edel, *Das Brot und Vitamin B₁*. Da Vollkornbrot oft Verdauungsstörungen verursacht, ist mandaxu übergegangen, 98—100% ausgemahlenes Mehl durch vitaminreiche Prodd. zu ergänzen. Bierhefe (je 100 g 6—12 mg Vitamin B₁), die dazu benützt wird, erfährt bei der Sterilisierung (45 Min. bei 120°) einen Verlust ihrer Anti-Beriberi-Wrkg. ebenso wie beim Brotbackprozeß. Die Unters. von Mehlen verschied. Ausmahlungsgrades hinsichtlich des Geh. an Vitamin B₁ an Tauben (Chronaxietest, Flugzeit, Ataxie) ergab bei Mehl mit 70%ig. Ausmahlung nach 15 Tagen bereits Beriberi-Erscheinungen wie bei Weißbrot, während bei 85—98%ig. Ausmahlung nur vorübergehend Chronaxieänderungen auftraten. Die bessere Wrkg. der Mehle mit 85—98% beruht entweder auf geringerer Zerstörung des Vitamins B₁ beim Backen oder auf einem besseren alimentären Gleichgewicht. Es muß auch geprüft werden, ob zwischen Taube u. Mensch Unterschiede in der Ausnützung der Aleuronschicht bestehen. (Presse méd. 50. 722—23. 28/11. 1942. Lyon.) 190.4587

Franz Wyss, *Freie und gebundene Aneurin im Froschnerven*. (Vgl. v. MURALT u. v. SCHULTHESS. 1946. I. 1006.) Mit der verfeinerten Thiochrom-Meth. wurde das freie u. mit der manometr. Meth. von ATKIN, SCHULTZ u. FREY (vgl. C. 1940. I. 588) das gesamte Aneurin (D) im Froschischiadicus bestimmt. Durchschnittlich wurden pro 1,2 γ freies u. 3,5 γ Total-I gefunden. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 2. 121—30. 1944. Bern, Hallerianum.) 451.4587

A. v. Muralt und F. Wyss, *Über den Aneurin Gehalt des peripheren Nerven während der Degeneration*. (Vgl. vorst. Ref.) Der Aneurin(D)-Geh. des Nervus ischiadicus des Meer-schweinchens wurde während der sek. Degeneration (nach Abtrennung von seiner Zelle) zeitlich verfolgt. Er fällt schon nach 10 Stdn. ab u. erreicht nach 50—70 Stdn. ein Niveau von 40—50%. Das Verhältnis von gebundenem zu freiem I ist beim Nervus ischiadicus des Meerschweinchens 9:1; der Geh. ist $1 \cdot 10^{-8}$ g Gesamt-I pro g Nerv. Die Degenerationskurve wird mit der Degeneration der Markscheide in Zusammenhang gebracht. Auf die große Ähnlichkeit mit der Degenerationskurve der Cholinesterase wird hingewiesen. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 2. 445—48. 1944. Bern, Hallerianum.) 457.4587

A. Liechti, A. v. Muralt und M. Reinert, *Über die Freisetzung von Aneurin bei der Erregung des peripheren Nerven*. Mit einem neuen elektr. Pulszähler, der mit Hilfe der R-Zacke des Elektrokardiogrammes gesteuert wird u. raschfolgende Pulsschläge bei kleinen Versuchstieren automat. zählt, kann Aneurin (D) nach der Bradykardiemeth. an der Ratte bequem ausgewertet werden. Die Freisetzung von I im erregten Nerven (ischiadicus vom Frosch) wird mit dieser Meth. nachgewiesen. Der Zusammenhang des I als Wirkstoff mit dem bei der Erregung gebildeten Acetylcholin wird diskutiert. Das freigesetzte I wird als Verbrauchsstoff des peripheren Nerven betrachtet. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 1. 79—88. 1943. Bern, Röntgeninst. u. Hallerianum; Basel, Hoffmann-La Roche & Co., Pharmakol. Labor.) 457.4587

F. Wyss, *Über eine exakte Aneurinbestimmungsmethode*. Die von JANSEN (vgl. C. 1937. I. 1971) angegebene Meth. zur Messung kleiner Aneurinmengen durch Oxydation des Aneurins mit K₂Fe(CN)₆ in alkal. Milieu zu Thiochrom, das in Butylalkohol ausgezogen wird, wurde ausgebaut, indem objektive Fluoreszenzmessung durch Vakuumphoto-relle u. Gleichstromverstärker erfolgte. Die durchschnittliche Fehlergrenze liegt bei $\pm \frac{1}{1000}$ γ Aneurin pro cm². (Helv. physiol. pharmacol. Acta 1. C 70. 1943. Bern, Hallerianum.) 457.4587

W. F. Lamoreux und A. E. Schumacher, *Wird Riboflavin in den Faeces des Huhnes gebildet?* Die Faeces von Hühnern mit Riboflavinmangelnahrung enthielten mehr Riboflavin als die Nahrung (Best. durch Hühnerwachstum, Vitalität von Embryonen oder photometr. u. fluorometr. Methoden). Die Faeces legender Hühner enthielten nicht mehr Riboflavin als die Nahrung; nach Aufbewahrung bei Zimmertemp. während 24 Stdn. war der Geh. um ca. 100% größer, nach einer Woche um 300%. Die Bldg. des Riboflavins geht in den Faeces selbst u. nicht im Organismus vor sich. (Poultry Sci. 19. 418—23. Nov. 1940. Ithaca, Univ., Dep. Poultry Husbandry.) 219.4587

Thos. G. Culton und H. R. Bird, *Die Wirkung einiger Riboflavinzulagen auf das Hühnerwachstum und die Paralyse mit gekrümmten Zehen*. Bei Zusatz von Trockenmagermilch zu einer flavinarmer Nahrung wurde das Wachstum stärker angeregt als bei Zusatz entsprechender Mengen von kryst. Riboflavin; bei Trockenmolke entsprach die Wachstumswrkg. der Wrkg. entsprechender Mengen von kryst. Riboflavin. Zur Verhinderung der Paralyse war ein Zusatz von 300 γ Riboflavin zu je 100 g der Versuchsnahrung, die an sich schon 175 γ -% enthielt, nicht ausreichend; hierzu sind möglicherweise auch noch andere Faktoren notwendig. Die Herst. von riboflavinfreiem Casein durch Extraktion mit W. im Autoklaven wird beschrieben. (Poultry Sci. 19. 424—30. Nov. 1940. College Park, Md., Univ., Dep. Poultry Husbandry.) 219.4587

W. H. Sebrell jr., R. E. Butler, J. G. Wooley und Harris Isbell, *Der menschliche Riboflavinbedarf, gemessen durch die Harnausscheidung von Personen mit kontrollierter Zufuhr*. (Vgl. C. 1940. I. 2183.) Bei 7 Personen mit n. Nahrung war die mittlere Riboflavin-ausscheidung im Harn 357 γ täglich. Bei 10 weiblichen Personen mit zwei verschied. Ernährungsarten, ca. 0,5 mg Riboflavin je 2400 cal enthaltend, war die mittlere Ausscheidung 77 γ . Durch Unters. des Verh. der Ausscheidung bei verschied. Riboflavin-zulagen wurden Hinweise dafür erhalten, daß durch Zufuhr von 3 mg Riboflavin eine ausreichende Versorgung des Erwachsenen erfolgt. (Publ. Health Rep. 56. 510—19. 14/3. 1941. Washington, Nation. Inst. Health.) 219.4587

M. L. Scott, F. E. Randall und F. H. Hessel, *Eine Modifikation der mikrobiologischen Methode von Snell und Strong zur Bestimmung von Riboflavin*. Bei der Unters. von Mehl mit dieser Meth. (vgl. C. 1939. II. 3137) wurden zum Teil um 200—300% zu hohe Werte (Vers. mit Riboflavinzusätzen) erhalten; dies wird auf eine die Bldg. von Milchsäure durch *Lactobacillus casei* anregende Substanz in der Stärke zurückgeführt. Durch vorausgehende Behandlung des Materials mit Takadiastase wurde diese Störung verhindert. Die Arbeitsweise wird beschrieben. (J. biol. Chemistry 141. 325—26. Okt. 1941. Buffalo, G. L. F. Laborr.) 219.4587

B. Connor Johnson, T. S. Hamilton und H. H. Mitchell, *Die Ausscheidung von Pyridoxin, Pseudopyridoxin und 4-Pyridoxinsäure im Harn und Schweiß normaler Personen*. Unters. über die Tagesausscheidung von Pyridoxin (I) (Best. mit *Saccharomyces Carlsbergensis*), Pseudopyridoxin (II) (mit *Streptococcus lactis* R.) u. 4-Pyridoxinsäure (III) (mit der fluorometr. Lactonmeth. von HUFF u. PERLZWEIG) im Schweiß u. Harn junger Männer bei n. Kost mit (8 mg/Tag) oder ohne I-Zulage u. Aufenthalt in feuchtwarmer Umgebung (8 Stdn. täglich bei 37,3^o u. 70% Feuchtigkeit 5 Tage je Woche) ergaben: Von dem Gesamt-I u. seinen Metaboliten wurden über 85% im Harn als III, 4—4,5% als I u. zu 7—8% als II ausgeschieden. Die prozentuale Verteilung der 3 Verb. lag im Schweiß ähnlich. Die Gesamtmenge an I u. seinen Metaboliten scheint im Schweiß zu gering zu sein, um einen deutlichen Einfl. auf den I-Bedarf eines Individuums auszuüben, das Tage hindurch profusen Schweißausbrüchen ausgesetzt ist. Bei täglicher Verabreichung von 8 mg I wurden über 50% in Schweiß als I u. seinen Metaboliten wiedergefunden. (J. biol. Chemistry 158. 619—23. Mai 1945. Urbana, Ill., Univ., Div. of Animal Nutrit.) 130.4587

Madeleine Morel, *Der Gehalt einiger Pflanzen an Antipellagravitamin (Nicotinsäureamid)*. Eine Reihe von Pflanzen wurde mit der biol. Meth. (*Proteus vulgaris*) bei Anwendung verschiedenartiger Extraktionsmethoden untersucht. Bei Verwendung von 1%ig. HCl wurden im allg. etwas höhere Werte erhalten als bei wss. Extraktion. Bei Verwendung von 8%ig. HCl wurden teilweise gleiche, teilweise aber erheblich höhere Werte erhalten als bei wss. Extraktion (vollständigere Isolierung). Gerste erwies sich als bes. reich an Nicotinsäure (7,3 mg-%), u. zwar sowohl mit als auch ohne Samenschale. Mais u. Roggen waren arm an Nicotinsäure (pellagraerzeugende Prodd., bei denen nur ein Teil der Nicotinsäure verwertbar zu sein scheint). (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 213. 530—33. 20/10. 1941.) 219.4587

Ardé Lwoff, Madeleine Morel und Louis Digonnet, *Das Nicotinamid in den Geweben des menschlichen Foetus*. Die Unters. (mikrobiol. Meth. mit *Proteus*) verschied. Gewebe u. Organe von 3 Foeten ergaben, daß die Gehh. mit Ausnahme des Herzmuskels (5,0 mg-%) teilweise erheblich geringer sind als in tier. Geweben, die bisher untersucht worden sind. Der menschliche Foetus besitzt demnach keine besondere Reserve an Nicotinamid. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 213. 1030—32. Dez. 1941.) 219.4587

Norman Jolliffe, Herman Wortis und Martin H. Stein, *Vitaminmangelercheinungen und Lebercirrhose bei Alkoholismus*. 4. Mitt. *Das Wernicke-Syndrom*. 5. Mitt. *Nicotinsäuremangel-Encephalopathie*. 6. Mitt. *Encephalopathie mit möglichen Ernährungsstörungen*. Vff. besprechen in einer breit angelegten Arbeit den ganzen Fragenkomplex, wobei auf den psych. Folgen des Alkoholismus besondere Betonung liegt. (Quart. J. Stud. Alcohol. 2. 73—97. Juni 1941. New York, Univ., Psych. Dep.) 160.4587

M. K. Heath, J. W. Mac Queen und T. D. Spies, *Katzenpellagra*. Durch Mangelernährung wurden bei Katzen schwere Mangelsymptome hervorgerufen, die beschrieben werden. Durch Behandlung mit 80—100 mg Nicotinsäure täglich wurde rasche Besserung erzielt. (Science [New York] [N. S.] 92. 514. 29/11. 1940. Cincinnati, Univ., Dep. Intern. Med.) 219.4587

Hillevi Löfvendahl, *Pellagra und Geisteskrankheit*. Die möglichen Zusammenhänge zwischen Pellagra u. Geisteskrankheiten werden erörtert. Bei Unterss. an 85 Fällen wurde bei 58 Fällen eine Ausscheidung von <1,2 mg festgestellt, ein Wert, der als niedrigster n. angesehen wird. Es werden 4 Fälle beschrieben, bei denen Pellagra mit der Entstehung der Geisteskrankheit einen Zusammenhang gehabt haben könnte; bei diesen hatte die Behandlung mit Nicotinsäureamid guten Erfolg. (Acta med. scand. 108. 455—65. 26/8. 1941. Jönköping, Geisteskrankenhaus Ryhov.) 219.4587

C. J. Watson, *Weitere Beobachtungen über die roten Pigmente im Harn bei Pellagra*. (Vgl. C. 1940. II. 3356.) Auf Grund der Ergebnisse früherer u. weiterer Unterss. an Harn von Pellagrakranken stellt Vf. fest, daß diese Krankheit nicht mit Porphyrinurie einhergeht. Derartige Harn enthält entweder das Chromogen von Urorosein oder einen roten Farbstoff, der durch Toluol extrahiert wird (Indirubin?). Beide Verb. können im Harn von Patienten mit klin. Pellagra gleichzeitig vorkommen. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 41. 591—95. 1939. Minneapolis, Univ. of Minnesota, Hosp.) 219.4587

L. Ballif, A. Lwoff, A. Querido und I. Ornstein, *Die Nicotinamidämie bei Pellagrakranken*. Bei den untersuchten Kranken wurde durchwegs ein n. Geh. des Blutes an Nicotinamid festgestellt. Die Ursachen der widersprechenden Ergebnisse verschied. Autoren u. die Bedeutung der Befunde für die Aufklärung der Ursache der Pellagra werden besprochen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 131. 903—07. 1939. Jassy, Hôp. de Socola.) 219.4587

A. Lwoff, A. Querido, L. Dignonnet und Garnier, *Die Nicotinamidämie bei der schwangeren Frau*. (Vgl. C. 1939. II. 2941.) Bei der Mehrzahl der untersuchten Frauen wurde ein verminderter Geh. des Blutes an Nicotinamid (im Mittel 0,57) beobachtet, in einem Fall 0,37, ein Wert, der bisher nur bei schwerem Ikterus beobachtet worden ist. Im Nabelschnurblut wurde ein größerer Geh. festgestellt als im mütterlichen Blut. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 131. 900—03. 1939. Paris, Inst. Pasteur.) 219.4587

Ole Jacob Broch, *Eine Untersuchung der klinischen Anwendung der Bromcyanmethode für die Bestimmung von Nicotinsäure in Harn und Blut*. Die Bedingungen der Best. von Nicotinsäure mit der Bromcyanmeth. in reinen Lösungen, neben Nicotinamid u. Pyridin, in Harn und Blut sowie die Abhängigkeit vom pH-Wert wurden eingehend geprüft. Bei gesunden Personen sowie bei manifesten u. verdächtigen Fällen von Pellagra wurden die gleichen Extinktionszeitkurven erhalten. Bei starker Belastung (100 mg per os) wurden insgesamt nur ca. 10 mg im Harn wiedergefunden. Nach Zufuhr von Nicotinamid wurde weder dieses noch Nicotinsäure im Harn gefunden. Es ist wahrscheinlich, daß weder Blut noch Harn normalerweise Nicotinsäure, Nicotinamid oder Pyridin enthalten. (Nordisk Med. 9. 978—82. 29/3. 1941. Tansberg.) 219.4587

L. Cuny, P. Bouvet und J. Devillers, *Die Bestimmung des Nicotinamids in verschiedenen Organpulvern*. Vf. beschreiben eine Modifikation der Meth. mit BrCN u. p-Aminoacetonphenon zur Best. des Nicotinamids in derartigen Materialien. Die Trockenpulver von 20 Organen, teilweise in mehreren Mustern, wurden untersucht; letztere ergaben gut untereinander übereinstimmende Gehalte. Die hieraus sich ergebenden Geh. der frischen Organe wurden berechnet u. mit den Angaben anderer Autoren verglichen. Leber u. Nebenniere zeigten die höchsten Geh., etwas geringere Herz, Niere, Pankreas u. Gehirn; die Parathyreoidea scheint einen sehr niedrigen Geh. zu besitzen. (Bull. Soc. Chim. biol. 24. 154—60. Paris, École pratique des Hautes Études, Labor. Physiol. pathol.) 219.4587

J. J. Oleson, D. W. Woolley und C. A. Elvehjem, *Ist Pantothensäure für das Wachstum von Ratten notwendig?* (Vgl. C. 1939. I. 3404.) Durch Verfütterung eines synthet. Gemisches mit Zusätzen von Maisöl, Thiamin, Riboflavin, B₆, Nicotinsäure u. Cholin mit oder ohne Zulagen eines Pantothensäurekonzentrats aus Leber oder eines kryst. Prod. wurde festgestellt, daß Pantothensäure für das Wachstum der Ratte notwendig ist. Daneben ist aber noch der Faktor W notwendig, der in Leberextrakt enthalten ist. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 42. 151—53. Okt. 1939. Madison, Univ., Coll. Agricult.) 219.4587

R. R. Williams, *Die Unwirksamkeit der Pantothensäure gegen das Ergrauen des Pelzes*. Weder mit Pantothensäurekonzentraten noch mit reiner Pantothensäure konnte eine vorbeugende oder heilende Wrkg. gegenüber dem Ergrauen des Pelzes bei Ratten erzielt werden; nur das Wachstum u. die Lebensdauer wurden erhöht. Die Versuchsnahrung bestand aus Saccharose (oder Stärke) 76%, gereinigtem Casein 18, Salzen 4, Maisöl 2;

alle 2 Tage wurden 24 γ B₁, 40 γ B₂, 50 γ B₆, 6 mg Nicotinsäure u. Cholin u. wöchentlich 2 Tropfen Heilbutterbertran gegeben. (Science [New York] [N.S.] 92. 561—62. 13/12. 1940. Summit, N. J.) 219.4587

Robert H. Silber und Klaus Unna, *Untersuchungen über die Ausscheidung von Pantothensäure im Harn*. Mit der mikrobiol. Meth. (*Lactobacillus casei*) wurde bei zwei Hunden mit Blasenfistel festgestellt, daß während der Diurese in zwei Stdn. 7,5 γ Pantothensäure u. 9,8 γ Riboflavin ausgeschieden werden. Nach Eingabe von 1 mg Ca-Pantothenat je kg Körpergewicht trat in 2 Stdn. keine merkliche Erhöhung der Ausscheidung ein, nach einer solchen von 4 mg wurden 0,9—5,0% davon in 2 Stdn. wieder ausgeschieden (Höchstausscheidung zwischen 60 u. 100 Min.); nach intravenöser Eingabe dieser Dosen wurden 22—31 bzw. 41—57% in 2 Stdn. wieder ausgeschieden. Der Geh. des Blutes u. des Harns an Riboflavin wurde durch die Eingabe von Pantothensäure nicht beeinflußt. (J. biol. Chemistry 142. 623—28. Febr. 1942. Rahway, Merck Inst. Therapeut. Res.) 219.4587

Michael J. Pelczar jr. und J. R. Porter, *Die Bestimmung von Pantothensäure im normalen Blut und Harn mit einem mikrobiologischen Verfahren*. Für die vorliegenden Unters. wurde das von Vff. früher angegebene Verf. mit *Protexis morgani* verwendet, wobei Harn nach Verdünnung mit W. 1:100 u. Blut nach solcher von 1:9, Klärung mit Kieselgur u. Behandlung im Autoklaven untersucht wurde. Im Blut von 17 n. Personen wurden Werte von 0,030—0,099 γ /ccm gefunden (Mittel 0,059 γ), im 24-Stdn.-Harn von 9 Personen solche von 1,46—6,79 mg (Mittel 3,81 mg). In Beleganalysen wurde in Harn nach der Zerstörung der an sich vorhandenen Pantothensäure ein Zusatz davon mit ausreichender Genauigkeit wiedergefunden. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 47. 3—7. Mai 1941. Iowa Univ., Coll. Med., Dep. Bact.) 219.4587

D. W. Woolley und Herbert Sprince, *Identifizierung der Folsäure als einer der unbekannteren wesentlichen Nahrungsbestandteile für Meerschweinchen*. (Vgl. C. 1943. I. 1583.) Für 2 der für das Meerschweinchen erforderlichen Faktoren war nachgewiesen worden, daß sie im Leinsamenkuchen enthalten sind. Hier wird gezeigt, daß einer dieser Faktoren durch Folsäure ersetzbar ist. Es wird der Einfl. von Folsäure u. eines folsäurefreien Leberextraktes (Behandlung der Fraktion L von WILSON mit Pb-Acetat u. Norit) auf Wachstum u. Lebensdauer von Meerschweinchen verglichen. Dabei konnte der Faktor GPF-1 durch Folsäurekonzentrate bzw. reine Folsäure ersetzt werden. (J. biol. Chemistry 153. 687—88. Mai 1944. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.) 130.4587

G. M. Briggs jr., T. D. Luckey, C. A. Elvehjem und E. B. Hart, *Weitere Untersuchungen über die Vitamine B₁₀ und B₁₁ und ihre Beziehung zur Folsäureaktivität*. (Vgl. J. biol. Chemistry 148. [1943.] 163.) Die Trennung u. Isolierung der Vitamine B₁₀ u. B₁₁ erfolgt auf Grund der Beeinflussung des Gefieders u. des Wachstums von Kücken u. die Best. der Folsäure mit *Streptococcus lactis* R u. *Lactobacillus casei*. Als Ausgangspunkt dient die Noritbehandlung von Leberextrakten bei pH 3 u. Elution des Norits mit einem W.-Äthanol-Ammoniak-Gemisch. Adsorption u. Elution wurden wiederholt unter Ersatz von Norit durch Superfiltrat. Aus 1 kg Leber werden ca. 20 g Trockenpulver erhalten mit 4 biol. wirksamen Stoffen, nämlich B₁₀ (notwendig für die Gefiederbildg. des Kückens), B₁₁ (nötig für das Wachstum von Kücken) u. 2 Faktoren, die für St. lactis R u. L. casei nötig sind. Durch Dialyse ist eine Abtrennung der Folsäureaktivität möglich, die in das Dialysat übergeht. Sie ist für das Kücken nur in geringer Menge erforderlich. Es wird angenommen, daß die mit St. lactis R u. L. casei ermittelten Folsäuren Fragmente eines großen Mol. sind, die das Kücken in intakter Form als B₁₀ u. B₁₁ benötigt. (J. biol. Chemistry 153. 423—34. Mai 1944. Madison, Wis., Univ. of Wisconsin, Dep. of Biochem., Coll. of Agricult.) 130.4587

F. J. McClure, *Die Fluor Aufnahme durch die Zähne ausgewachsener Hunde*. Die Unters. der nach verschied. langer Dauer von F-Zufuhr mit der Nahrung u. dem Trinkwasser gezogenen Zähne eines Hundes zwischen 730 u. 1289 Lebenstagen ergab eine fortlaufende Zunahme des F-Geh. des Dentins (0,018—0,072%); wie früher bei jungen Tieren stieg aber auch hier der Geh. des Zahnschmelzes von 0,006% auf 0,011% F (Aufnahme von der Oberfläche aus, möglicherweise aber daneben auch aus dem Inneren). (Science [New York] [N. S.] 95. 256. 6/3. 1942. Bethesda, Nation. Inst. Health.) 219.4596

F. Bullet und K. Bernhard, *Zur Biologie der Ölsäure: Ihre Bildung im Tierkörper, verglichen mit derjenigen der gesättigten Fettsäuren*. 10 männliche Ratten von 200—300 g Gewicht wurden mit fettfreiem Brot u. Trinkwasser mit 5 Atom-% D gefüttert u. zu rascheren Anreicherung der Körperfl. an D subcutan mit D₂O injiziert. Nach 3, 6, 9, 12 u. 21 Tagen wurden aus den Kadavern nach Abtrennung von Leber, Nieren u. Intestinaltrakt die Fettsäuren isoliert u. in gesätt. u. ungesätt. getrennt. Linol- u. Linolensäure wurden über die Bromide, Ölsäure als Amid des p-Aminoazobenzols gewonnen. In allen

Fällen betrug der D-Geh. der Ölsäure nur ca. 40% desjenigen der Palmitin- u. Stearinsäure. Es wird daher für die Bldg. der Ölsäure ein vom Aufbau der gesätt. Fettsäuren verschiedener Prozeß angenommen. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 1. C 39—41. 1943. Zürich, Univ., Physiol.-chem. Inst.) 457.4596

Karl Bernhard und Ernst Vischer, *Der Abbau der Behensäure im Tierkörper*. Zur Klärung des Abbauges der Fettsäuren im Organismus untersuchten Vff. die Abbauprodukte der Behensäure im Tierkörper von Ratten. Zu diesem Zwecke hydrierten sie die im Rapsöl vorkommende Erucasäure mit Deuterium u. setzten sie als Äthylester zu 5 u. 10% dem Futtergemisch bei. 37 bzw. 40% der Säure wurden resorbiert. Nach 7 bis 8 Tagen wurden die Tiere getötet u. aus dem Körper sowie aus den Organen u. dem Intestinaltrakt, gesondert voneinander, die Fettsäuren aufgearbeitet. Ihre Trennung erfolgte über die Bleisalze in feste u. fl. Anteile. Erstere wurden als Methylester fraktioniert destilliert. Es gelang, reine Stearin-, Palmitin- u. Myristinsäure sowie Ölsäure, die durch Dehydrierung der intermediär gebildeten Stearinsäure entstanden ist, zu isolieren. Sämtliche Säuren enthielten Deuterium. Die höchsten D-Werte wies die Stearinsäure auf. Eine merkliche Speicherung von Behensäure fand nicht statt. So ließ sich auch durch diese Verss. ein weiterer Beweis für die im Tierkörper stattfindende β -Oxydation der Fettsäuren erbringen. (Helv. chim. Acta. 29. 929—35. 15/6. 1946. Zürich, Univ., Physiol.-chem. Inst.) 248.4596

John Arnold Lovren, *Fettstoffwechsel bei Fischen*. 14. Mitt. *Die Ausnutzung der Äthylester von Fettsäuren durch den Aal und ihre Wirkung auf die Zusammensetzung des Depotfettes*. (13. vgl. C. 1938. II. 2964.) Vff. führte in zwei Versuchsreihen Fütterungsverss. mit Äthylmyristat, Äthylpalmitat u. den Äthylestern der ungesätt. Säuren des Aalfettes durch (Zufuhr durch Einspritzung der Ester in Würmer). Außer bei der Palmitatfütterung, bei der der Geh. des Depotfettes an Palmitinsäure deutlich erhöht war, lagen die Veränderungen des Depotfettes innerhalb der experimentellen u. physiol. Fehlergrenzen. Bei Fütterung von Myristat war der Geh. des Depotfettes erhöht. (Biochemic. J. 34. 704—08. Mai 1940. Aberdeen, Dep. Scient. and Indust. Res.) 219.4596

John Arnold Lovren, *Die Fettstoffe des Regenwurm*. (Vgl. vorst. Ref.) Aus 23 bzw. 54 kg Material wurden 75,5 bzw. 223 g Fettsäuren u. 90 bzw. 170 g Unverseifbares mit ca. 23% Ergosterin erhalten. Die Unters. der in den acetonlös. u. acetonunlös. Fraktionen vorkommenden Fettsäuren ergab außer dem Vork. von Säuren unbekannter Art ein solches von Fettsäuren von C_{10} — C_{22} , einschließlich ungesätt. C_{12} -Säuren. Bemerkenswert waren auch das hohe Verhältnis von Stearinsäure zu Palmitinsäure u. das hohe Maß der mittleren Ungesättigtheit der C_{14} - u. C_{18} -Säuregruppen. Gewöhnliche Triglyceride können auf Grund des hohen Geh. von Sterinen in diesem Fett nicht vorhanden sein. (Biochemic. J. 34. 709—11. Mai 1940.) 219.4596

Walter Bloch, *Beziehungen des Hypothalamus zum respiratorischen Stoffwechsel*. Bei Ausschaltung kleinerer u. größerer Bezirke im Hypothalamus an 14 Katzen wurden Normalwerte für den respirator. Stoffwechsel bestimmt. Der Ruhesauerstoffverbrauch beträgt je nach Größe des untersuchten Tieres durchschnittlich 510—770 $cm^3/kg/Stde.$ bei einer Streuung von ca. $\pm 10\%$ für das einzelne Tier. Ausschaltung des mittleren Hypothalamus beeinflusste bei einem kleineren Teil der Tiere den respirator. Stoffwechsel überhaupt nicht; bei den übrigen Katzen kam es zu einer Senkung des O_2 -Verbrauches u. der CO_2 -Ausscheidung. Diese Verschiebungen stehen im Zusammenhang mit Senkungen der Körpertemperatur. Symm. gelegene u. annähernd gleich große Herde haben bes. auffällige Senkungen zur Folge. Unter solchen Verhältnissen ist die Labilität der Tiere groß. Bei asymm. gelegenen u. ungleich großen Herden sind die Abweichungen des respirator. Stoffwechsels geringer. Innerhalb 20 Tagen erfolgt hier Restitution der Insuffizienz. Auch die absol. Größe der beidseitigen Herde hat wesentlichen Einfluß. Eine Beziehung zwischen Funktionsdefekt u. Zerstörung bestimmter struktureller Gebilde ist nicht nachweisbar. Tiere mit hypothalam. Herden sind anfällig gegen Infektionen, speziell der Nase. Verschiedene Zufallsbefunde werden auf die hypothalam. Ausschaltung zurückgeführt. 3 Fälle Kachexie, 1 Fall Fettsucht mit Polyglobulie, 1 Fall multiple hämorrhag. Erosionen der Magenschleimhaut u. 2 Fälle akutes Lungenödem. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 1. 53—78. 1943. Zürich, Univ., Physiol. Inst.) 457.4596

W. Bloch, *Über das Verhalten des Blutzuckers nach herdförmiger Ausschaltung im Hypothalamus*. (Vgl. vorst. Ref.) Das Verh. des Blutzuckers von Katzen wurde nach herdförmiger Ausschaltung im Hypothalamus untersucht. Nach Koagulation im mittleren Hypothalamus (Gegend zwischen Columna fornicis descendens u. Tractus mammillothalamicus) sind die Blutzuckerwerte etwas ungleichmäßiger. Die Befunde widersprechen einer definierten Beziehung zwischen den ausgeschalteten hypothalam. Substraten u. der Regulierung des Zuckerspiegels. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 1. 177—81. 1943.) 457.4596

N. Scheinfinkel, *Experimentelle Untersuchungen über die Entstehung von Aktions-substanzen im peripheren Nerven unter dem Einfluß von künstlichen und natürlichen Reizen*. Vf. bestätigt die Verss. von LISSAK (vgl. C. 1939. II. 3140) u. erbringt außerdem den Nachweis, daß nicht bloß bei Anwendung von künstlichen Reizen, sondern auch unter dem Einfl. natürlicher Erregungen im peripheren Nerven innerhalb des Neurons *Acetylcholin* gebildet wird. Die Badefl., in die frische Querschnitte der künstlich oder natürlich erregten peripheren Nerven eintauchen, übt eine deutlich wahrnehmbare acetylcholinähnliche, negativ inotrope Wrkg. auf das Froschherz aus, während die der nicht gereizten, aber durch Fadenligatur blockierten Nerven keinen oder einen kaum merkbaren Einfl. auf die Herzstätigkeit ausüben. Die acetylcholinähnliche, negativ inotrope Wrkg. der Reizfl. wird sehr viel ausgesprochener, wenn man das Herz vorher hypodynam. macht, oder die Reizfl. mit UV bestrahlt bzw. beides kombiniert. Die negativ inotrope Wrk. der Nervenfl. auf das Herz wird durch Atropin völlig aufgehoben. Die Badefl. der Halsvagi des Kaninchens, dessen afferente Lungenäste synchron mit der spontanen Atmung in natürlicher Weise durch wechselnde Spannungszustände der Lungen erregt werden, enthält neben der acetylcholinähnlichen Substanz noch einen 2. *adrenalinähnlichen Stoff*, der den Herzschlag beschleunigt u. verstärkt. *Aneurin* macht in Verb. mit einer im Herzen befindlichen, wahrscheinlich fermentartigen Substanz das Acetylcholin, selbst in Ggw. von Eserin, unwirksam. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 1. 149—65. 1943. Bern, Hallerianum.) 457.4597

A. v. Muralt und Gertrud v. Schulthess, *Über den Acetylcholingehalt des peripheren Nerven während der Degeneration*. (Vgl. WYSS, C. 1946. I. 1001.) Der *Acetylcholin* (I)-Geh. des Nervus ischiadicus des Meerschweinchens wurde während der sek. Degeneration nach Durchschneidung zeitlich verfolgt. Er fällt schon 4 Stdn. nach der Durchschneidung steil ab u. beträgt nach 50 bis 70 Stdn. nur noch 10—0%. Die Fähigkeit des Nerven zur I-Synth. wurde in vitro geprüft; sie nimmt bei der Degeneration ebenfalls ab, bleibt aber bis zu 80 Stdn., allerdings in geringem Umfang, erhalten. Sinkt der I-Spiegel unter einen krit. Wert, so hört die Fähigkeit zur Bldg. von Erregungen im Nerven auf. I nimmt bei der Degeneration im Nerven ebenso rasch ab u. führt damit ebenso zur Funktionsuntüchtigkeit, wie es für die Betriebsstoffe des Muskels schon bekannt war. Die Verss. werden als ein weiteres Beweisstück für die Rolle des I als 1. Aktionssubstanz des Nerven betrachtet. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 2. 435—43. 1944. Bern, Hallerianum.) 457.4597

Marcus Jent, *Der Corneatest zur Prüfung und Verfolgung der Regeneration im peripheren Nerven*. Ein neuer Corneatest am Kaninchen zur Prüfung des Regenerationsablaufs am peripheren Nerven wird beschrieben, wobei auf die Methodik der Nervendurchschneidung, der Nervenvitalfärbung, der Beobachtung im Spaltlampenmikroskop u. auf die Sensibilitätsprüfung der Hornhaut hingewiesen wird. 5 Tage nach der Durchschneidung sind die Nerven so weit degeneriert, daß sie ihre vitale Anfärbbarkeit mit Methylenblau verloren haben. In der Schnittstelle entwickelt sich in der ersten Woche eine kräftige Vaskularisierung. 28 Tage nach der Durchschneidung beginnt die Sensibilität wiederzukehren. Gleichzeitig werden wieder anfärbbare Nervensprosse sichtbar. Der Test ist zur qualitativen u. quantitativen Prüfung neuro-regenerativer Faktoren brauchbar. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 3. 65—69. 1945. Bern, Hallerianum.) 457.4597

Hellmut Brederick und Robert Mittag, *Ergebnisse der Vitamin- und Hormonforschung*. 2., neubearb. Aufl. New York: Advance Scientific Publ. 1944. (XII + 138 S.) 8° = Vitamine und Hormone und ihre technische Darstellung. T. 1. \$ 4, -.

Wilhelm Goertz, *Über Vitamin A im Blut*. (38 gez. Bl.) 4^o (Maschinenschr.) Halle, Med. F., Diss. v. 15/3. 46.

H. Lieb, *Praktikum der physiologischen Chemie*. Graz: Kienreich. 1946. (215 S. m. Abb.) 8 S. 11,60.

William Thomas Salter, *The Endocrine Function of Iodine*. Cambridge, Mass.: Harvard Univ. Press. 1940. (XVIII + 351 S.) \$ 3,50.

Ida Smedley-Maclean, *The Metabolism of Fat*. London: Methuen & Co. 1943. (VI+104 S.)

E₆. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

Jean Paraf, Jean Desbordes und André Paraf, *Die neue Richtung in der Chemotherapie. Die Erforschung von spezifischen Antivitaminen*. Aus den bekannten antagonist. Beziehungen zwischen p-Aminobenzoensäure u. Sulfonamiden, Pantothensäure u. Sulfopantothensäure, Nicotinsäure u. seinem Antivitamin, Vitamin K u. seinem Antivitamin wird geschlossen, daß die Sulfonamidtherapie darin besteht, dem Erreger möglichst das Vitamin H' zu entziehen; es soll ihm auch nicht in der Nahrung oder als Lokalanästheticum oder in Form von Leberextrakten zur Verfügung stehen. Zur raschen Unterdrückung der Vermehrungsvorgänge ist die Anwendung großer Sulfonamiddosen erforderlich. Bei der Pantothensäure bestehen 2 Antagonismen: der typ. durch die Sulfopantothensäure, der

zweite verhindert die Synth. der Säure auf der Stufe der Dioxycapronsäure, die bekannte Salicylsäurewirkung. Es bleibt Aufgabe der Biologen, systemat. die Vitamine der Erreger zu untersuchen u. die dazu gehörigen Antivitamine festzustellen. (Presse méd. 51. 576—77. 16/10. 1943.) 130.4600

H. Schlossberger, *Entwicklung, Wesen und Möglichkeiten der Chemotherapie bakterieller Infektionen*. (Zbl. Bakteriell., Parastenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 144. 196—206. 15/8. 1939. Berlin, Inst. Robert Koch.) 149.4600

Franz Kienle und Renzo Storti, *Über die therapeutische Wirkung von alkalisierendem Salzgemisch beim Diabetes*. Zur Klärung des die Glucosetoleranz steigernden Mechanismus der Rohkostbehandlung wurden bei 50 genau kontrollierten Zuckerkranken Zulagen von alkalisierendem Salzgemisch (Sepden 6) zu saurer proteinhaltiger Magerkost vorgenommen. Es ergab sich, daß ein Teil der Wrkg. der Rohkost durch derartige Zulagen erzielt werden kann. Der Wirkungsmechanismus geht über die Beseitigung der Rest-acidose (Beseitigung der Ursache des Komae, Verminderung der Gefahr des hypoglykäm. Schocks). Auch scheint eine günstige Beeinflussung der Organfunktion bei Leber- u. Nierenkranken vorhanden zu sein. (Zbl. inn. Med. 62. 729—39. 8/11. 1941. Dresden, Gerhard-Wagner-Krankenhaus.) 219.4606

Marian Bielschowsky und H. N. Green, *Organische und anorganische Pyrophosphate als schockauslösende Mittel*. (Vgl. C. 1944. II. 766.) Es werden die absol. letalen Dosen in mg je 100 g für Ratte u. Maus () bestimmt für *Magnesiumadenosintri-phosphat* (I) 50 (45), *Magnesiuminosintri-phosphat* (II) 70 (60), *Extrakt aus quergestreiftem Muskel* (III) 340 (300), *Natriumadenosintri-phosphat* (IV) 100 (130) u. *Natriuminosintri-phosphat* (V) 130 (240). Die an der Katze 30 mm Hg Blutdrucksenkung bewirkende Dosis in mg je kg war für I 0,2, für II 4,0, für III 0,7 u. für IV 0,35 mg. Die Na-Salze sind demnach wesentlich weniger tox. als die Mg-Salze. Desaminierung von I u. IV vermindert die Toxizität. Es wird angenommen, daß die Wrkg. von I ausreicht, um die Wrkg. von II zu erklären. (Nature [London] 153. 524—25. 29/4. 1944. Sheffield, Univ., Dep. of Pathol.) 120.4608

Janusz Wiktor Supniewski und Josef Hano, *Über die biologische Wirkung der krebs-erzeugenden Stoffe*. V. Mitt. *Pharmakologische Wirkung des 3.4.5.6-Dibenzcarbazols*. 3.4.5.6-Dibenzcarbazol (I) wurde durch Erhitzen von 2,2'-Diamino-1,1'-dinaphthyl-HCl auf 250° als farblose kryst. Substanz, F. 157°, unlösl. in W., leicht lösl. in Ölen u. Ä., erhalten. Die alkohol. Lsg. zeigte intensive violette Fluoreszenz. I wurde in wss. Emulsionen, die mit Lecithin u. Tragant hergestellt wurden, geprüft. 10 mg je kg I bewirken am Kaninchen in Urethannarkose plötzlichen tödlichen Blutdruckabfall, an der Katze unter gleichen Bedingungen langsamen tödlichen Druckabfall. Kleinere Gaben sind nur unbedeutend wirksam. Die Wrkg. ist vorwiegend durch Schwächung des Herzens u. kaum durch Gefäßwrkg. bedingt. Am LANGENDORFF- Herzen des Kaninchens bewirkten 2,5 mg I bei Injektion in die Zuflußkanüle Erhöhung des Herztonus, Frequenzverlangsamung, Verminderung der Diastole u. Erhöhung der Kontraktionsdauer, schließlich systol. Stillstand; die Coronargefäße wurden erweitert. 12 mg% setzen den Tonus des isolierten Kaninchendarms herab, 24 mg% verkleinern die Hubhöhen u. 48 mg% führen zu kompletter Lähmung, die auch durch *Arecolin* oder *BaCl₂* nicht durchbrochen wird. Die Gallenausscheidung wird nach intravenöser Injektion von 15 mg je kg nach kurzer, durch das Lecithin bedingter Steigerung red., die Harnausscheidung wird nicht beeinträchtigt. Nach einmaliger Gabe von 10 mg I je kg intravenös finden sich im Blutbild des Kaninchens geringfügige Veränderungen: leichte Anämie, Leukozytose mit Leukopenie u. Lymphocytose, Verminderung der Monozyten u. Vermehrung der Basophilen. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres, Cl. Méd. 1939. 91—99. Jan. April Kraków, Jagellon Univ., Pharmacol. Inst.) 120.4608

Richard K. Richards, *Konkurrierende Hemmung der Procainkrämpfe durch seine Spaltprodukte*. Procain (I) wird im Organismus in *p-Aminobenzoessäure* (II) u. *Diäthylamino-äthanol* (III) gespalten. 100 mg I = 0,364 Millimol je/kg Meerschweinchen, intravenös gegeben, rufen bei 80% der Tiere in 5—15 Min. Krämpfe hervor. Wird I 30 Min. nach Injektion von 400 mg II kg = 2,9 Millimol gegeben, dann treten nur bei 15% der Tiere Krämpfe auf. 400 mg III = 3,42 Millimol/kg, vorher verabreicht, reduzieren die Krämpfe auf 5%. Geringere Mengen sind kaum wirksam. II u. III werden in großen Dosen gut vertragen u. zeigen gegenüber Metrazol keinen Antagonismus. Die Verss. sprechen für einen gemeinsamen Rezeptor von I, II u. III, sei es direkt an der Zelle des Zentralnervensyst. oder einer Esterase, ähnlich der Cholinesterase. (J. biol. Chemistry 159. 241. Juni 1945. North Chicago, Abbott Labor., Dep. of Pharmacol.) 130.4608

André Varay, *Die Gallensäure in der Therapie*. Überblick (an Hand zahlreicher Literaturangaben) über die therapeut. Verwendung der Gallensäuren, bes. der *Dehydrocholsäure*. (Presse méd. 50. 126—29. 4.—7.2. 1942.) 130.4608

M. Rothermundt und K. Burschies, *Über neue Erfahrungen auf dem Gebiete der aromatischen Arsenverbindungen.* (Zbl. Bakteriologie, Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 144. 235—38. 15/8. 1939. Frankfurt a. M., Forschungsinst. für Chemotherapie.) 149.4608

Lloyd W. Hazleton, *Der Einfluß von Aloe und Podophyllin auf den Fluß der Lebergalle beim Hund.* Vers. mit akuten Gallen fisteln unter Ausschaltung der Gallenblase in Narbense mit Pentobarbital-Na (30 mg je kg intravenös) gelegentlich unter Registrierung des Blutdruckes. Der Gallenfluß war recht gleichmäßig, zeigte jedoch im Verlauf des Vers. eine Tendenz zur Zunahme, die bei der Beurteilung der Wrkng. berücksichtigt wurde. Untersucht wurden *Resina podophylli* (I), *Extractum aloes* (II) u. *Rosin U. S. P XI* (III). Duodenal waren 100 mg I oder ein Gemisch von je 50 mg I u. II unwirksam. Intravenös bewirkten 5 mg II oder 5 mg oder 2 mg I deutliche Steigerung des Gallenflusses. II wurde in wss., I in 40% ig. alkoh. Lsg. injiziert. Spontane oder durch Hyperventilation bewirkte Drucksenkung führte zu Einschränkung oder Sistieren des Gallenflusses. Derartige Tiere wurden für weitere Verss. nicht verwendet. Intravenöse Injektion von 2 oder 5 mg III war ohne Einfluß. Die Wrkng. von II ist sehr nachhaltige, die Wrkng. von I erreicht ihr Maximum nach 2 Stunden. (J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 31. 53—56. Febr. 1942. Washington, D. C., George Washington Univ., School of Pharmacy, Henry E. Kalusowski Memorial Labor.) 120.4610

Masaichi Okamoto, *Studien über den Einfluß der Artischocke — „Cynara scolymus“ — auf Leber- und Nierenfunktion.* I. Mitt. *Einfluß des Artischockendekokts auf den sogenannten katarrhalischen Icterus.* In Unterss. an einer Reihe derartiger Patienten wurde die Wrkng. einer Therapie von Artischockendekokt auf Allgemeinbefinden, Harnmenge, Bilirubin, Gesamtcholesterin, Estereholesterin u. red. Glutathion usw. im Vgl. mit anderen Behandlungsarten u. den Werten bei Gesunden eingehend geprüft. Aus den Befunden wird geschlossen, daß durch Behandlung mit einem derartigen Dekokt eine Besserung der Leber- u. Nierenfunktion herbeigeführt wird u. daß er eine cholekinet. u. cholelet. Wrkng. besitzt. (Mitt. med. Akad. Kioto 28. 1041—1100. 1940. [Orig.: dtseh.]. Kioto, Med. Akad., Med. Klinik.) 219.4610

Masaichi Okamoto, *Studien über den Einfluß der Artischocke — „Cynara scolymus“ — auf Leber- und Nierenfunktion.* II. Mitt. *Experimentelle Studien über den Einfluß des Artischockendekokts auf Leber- und Nierenfunktion.* (I. vgl. vorst. Ref.) Durch Behandlung mit konz. Dekokt wurden unter den Versuchsbedingungen die Gallensekretion, die Harnausscheidung u. die Funktion der Farbstoffausscheidung von Leber u. Niere beim Kaninchen gesteigert. Vf. stellt fest, daß das Dekokt der Artischockenblätter bei Icterus catarrhalis sehr günstig wirkt. (Mitt. med. Akad. Kioto 29. 259—302. 1940. [Orig.: dtseh.].) 219.4610

Jerzy Modrakowski und Wojciech Zakrzewski, *Bestimmung der Wirkungswerte von analgetischen Mitteln.* I. Mitt. *Eine neue Methode zur Bestimmung der schmerzstillenden Wirkung an Mäusen.* Beschreibung einer App., die es gestattet, in einem kleinen gasbeheizten Wasserbad den Mäuseschwanz gleichmäßig im Laufe von 8—10 Min. von 30 auf 45° steigender Temp. auszusetzen u. die Rk. des Schwanzes graph. zu registrieren. Meist erfolgt bei 40° Unruhe u. bei 44,5—45,7° Herausziehen des Schwanzes aus dem Bad. Bei derselben Maus bei Wiederholung des Vers. nur Abweichungen von 0,1°. Geeignet sind nur Tiere von 20—22 g, ältere sind weniger empfindlich. Die Anordnung eignet sich zur Messung analget. Wirkungen. Dazu wird jene minimale Menge eines Stoffes bestimmt, die 30 Min. nach peroraler oder 15 Min. nach subcutaner Gabe die für die Rk. des Mäuseschwanzes erforderliche Temp. um 2,0—2,1° erhöht. Für *Morphin-HCl* war diese Menge 2,5 mg je kg subcutan, 3,0 mg je kg machten schon eine Temperatursteigerung um 4,0 bis 6,5° erforderlich u. 5,0 mg bewirkten vollkommene Anästhesierung u. ließen Temp. bis 76° ertragen. Erwärmung bis auf 50° erträgt der Mäuseschwanz ohne nachteilige Folgen. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres, Cl. Méd. 1939. 53—62. Jan./April.) 120.4614

Wojciech Zakrzewski und Wieslaw Gromulski, *Bestimmung der Wirkungswerte von analgetischen Mitteln.* II. Mitt. *Über die analgetische Wirkung von Morphium und Morphinumderivaten.* (I. vgl. vorst. Ref.) Mit der beschriebenen Meth. wird eine Reihe von Alkaloiden hinsichtlich ihrer analget. Wrkng. verglichen. Die Resultate werden zu den mit anderer Meth. von früheren Untersuchern gefundenen Vergleichswerten in Beziehung gebracht. Als kleinste wirksame Dosen je kg Maus subcutan wurden gefunden: *Desomorphin-HCl* (= *Dihydrodesoxymorphin-HCl*) 0,2 mg, *Dilaudid-HCl* (= *Dihydromorphinon*) 0,6 mg, *Heroin-HCl* 0,7 mg, *Eukodal-HCl* 2,08 mg, *Morphin-HCl* 2,5 mg, *Dicodid-HCl* 3,5 mg, *Pantopon-HCl* 6,4 mg, *Narcophin* 10,0 mg, *Paracodin-HCl* 40,0 mg, *Codein phosphoricum* 64,5 mg u. *Dionin-HCl* 280,0 mg. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres, Cl. Méd. 1939. 63—68. Jan./April.) 120.4614

Karl Bucher, *Über den Wirkungsmechanismus des Morphins auf die Atmung*. An urethanisierten Kaninchen wird die Atmung, wie sie nach intravenöser Morphinzufuhr besteht, mit der Atmung verglichen, die auftritt, wenn den Tieren der Hirnstamm im Bereich des Pons vollständig quer durchtrennt wird. Im wesentlichen wird die Atmung durch Hirnstammdurchtrennung im kaudalen Drittel des Pons qualitativ gleich geändert wie durch Morphin. In beiden Fällen zeigt sie übereinstimmend folgende Merkmale: Unbeeinflusst atmen die Tiere nach dem BIOTSchen Typus. Nach beidseitiger Vagotomie besteht wieder regelmäßige Inspirationsfolge, Frequenz 1—2 pro Minute. Der expirator. Vaguseinfl. erscheint vielfach verstärkt, der inspirator. ist annähernd normal. Durch bestimmtes Drücken des Thorax (Thoraxdruck) wird 1. die Atemfrequenz schneller, 2. ändert sich das Verhältnis der Dauer der inspirator. Atemphase zur Dauer der expirator. zugunsten der ersteren, 3. tritt während der n. Expirationsphase pul.synchron.e Atmung auf. Diese Thoraxdruckeffekte kommen nur bei intakten Vagi zustande. Systemat. Verlegung der Schnittebene innerhalb des Pons läßt erkennen, daß die gefundenen Änderungen der Leistung des Atemzentrums hauptsächlich eine Folge davon sind, daß der Einfl. von Vagusafferenzen in expirator. Richtung außerordentlich verstärkt ist. Auf Grund der genannten Parallelität kann angenommen werden, daß dieser Faktor auch der für die Atemwirkung des Morphins verantwortliche ist, daß er also dem Wirkungsmechanismus für die Atemwirkung des Morphins entspricht. — Dadurch, daß am morphinisierten Kaninchen durch geeigneten Thoraxdruck die nutzbare Atmungsgröße immer verbessert werden kann, ergibt sich die Möglichkeit therapeut. Anwendung. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 2. 5—34. Basel, Univ., Pharmakol. Inst. u. Ciba, Wiss. Labor.) 457.4614

K. Bucher, *Über den Atemstillstand bei akuter Morphinvergiftung und seine reflektorische Beeinflussbarkeit*. Die Atmungsfrequenz u. das Minutenvol. morphinvergifteter Kaninchen werden wesentlich gebessert, wenn in geeigneter Weise Thoraxdruck mittels Gummischlauch ausgeübt wird (vgl. vorst. Ref.). Um nachzuprüfen, ob das Atmungszentrum eventuell bei stundenlang umgespanntem Thoraxschlauch (wie es für die Therapie in Frage käme) trotz der besseren O₂-Versorgung durch die ihm reflektor. aufgewungene gesteigerte Tätigkeit geschädigt würde, wurde folgende Versuchsserie angesetzt: 10 nuchterne, männlich urethanisierte Kaninchen erhalten innerhalb 1½ Min. intravenös je 15 mg/kg Morphin; darauf erhält die Hälfte der Tiere einen Thoraxschlauch umgelegt, wodurch die Atmungsfrequenz von 3 pro Min. (unmittelbar nach Injektion) auf 13 pro Min. steigt. Zur Beurteilung des Zustandes der Tiere bzw. ihrer Atmungszentren nach 6 Stdn. wird der Einfl. einer erneuten intravenösen Morphininjektion von 10 mg/kg geprüft: 4 von den 5 unbehandelten Kontrolltieren gehen daraufhin ein, während von den mit Thoraxschlauch behandelten nur 1 eingeht. Die thoraxschlauchbehandelten haben also die erneute Schädigung ihrer Atmungszentren durch Morphin besser ertragen. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 2. C 4—5. 1944. Basel, Ciba, Wiss. Labor.) 457.4614

G. Norman Myers, *Die Wirkungen von Morphin, Diacetylmorphin und einigen verwandten Alkaloiden auf den Verdauungskanal*. IV. Mitt. Rectum. (Vgl. C. 1940. II. 231.) Alle geprüften Stoffe bewirkten bei der Katze eine Erhöhung des allg. Tonus des Rectums neben einer Steigerung der Amplitude der peristalt. Bewegungen; die Unterschiede in den Wirkungen der einzelnen Stoffe werden beschrieben. (J. of Hyg. 40. 228—45. März 1940. Cambridge, Pharmacol. Labor.) 219.4614

H. Jessen, *Zur therapeutischen Anwendung von Dolantin*. Nach einjährigen Erfahrungen bei neurochirurg. Patienten kommt die schmerzstillende Wrkg. des Dolantins der des Morphiums gleich. Ersteres besitzt im Gegensatz zu letzterem keinen Einfl. auf das Brechzentrum u. ist daher bei entsprechenden Fällen vorzuziehen. Dolantin führt weder zu Verstopfung noch zu sonstigen unerwünschten Nebenerscheinungen. (Dtsch. med. Wschr. 66. 1398—99. 13/12. 1940. Aarhus, St. Josephs-Hosp.) 219.4614

Jerzy Modrakowski und J. Majcherczyk, *Bestimmung der Sedativwirkung von frischer, getrockneter und stabilisierter Baldrianwurzel*. In Verss. an Mäusen im Zitterkäfig wird von verschied. Zubereitungen ein u. derselben Valerianadroge diejenige Menge bestimmt, die gerade bei peroraler prophylakt. Gabe die erregende Wrkg. von 45 Min. später subcutan gegebenen 1 mg Cocain-HCl je 100 g Maus aufhebt. Als wirksamste Zubereitung wurde der frische Kaltwasserauszug der frischen Wurzel gefunden. Trocknen vermindert die Wrkg.; Äthylalkoholauszüge sind weniger wirksam u. in ihrer Wirksamkeit stark von den Extraktionsbedingungen abhängig. Temp. bis 82° ist den Äthylalkoholauszügen nicht abträglich, auch wss. Auszüge ertragen 82° unter Rückfluß, während offenes Erhitzen auf diese Temp. (Flüchtigkeit der Wirkstoffe?) oder Erhitzen zum Sieden die Wrkg. vernichtet. Konservierung der Droge nach PEBROT u. GORIS (Einw. von Äthylalkoholdampf bei 85° durch 5 Min. im Autoklaven) geht auch mit einer Wirksamkeitseinbuße einher,

doch ist es der einfachen Trocknung überlegen. Es wird diskutiert, wieweit der Alkaloidgeh. für die sedative Wrkg. der Valerianawurzel eine Rolle spielt. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres, Cl. Méd. 1939. 41—51. Jan./April.) 120.4615

André Quevauviller, *Ausscheidung der Harnsäure beim Kaninchen unter dem Einfluß der Natriumsalze der Phenylcinchoninsäure und der Cinchothienylsäure*. Die α -Methylthienylcinchoninsäure (90% in der Cinchothienylsäure) besitzt die gleichen analget. u. antipyret. Eigg. wie die Phenylcinchoninsäure (*Atophan*), jedoch geringere Giftigkeit. Die Ausscheidung künstlich dem Versuchstier gegebener Harnsäure wird in beiden Fällen beschleunigt. (Ann. pharmac. franç. 4. 237—41. Okt./Dez. 1946.) 306.4617

A. Fleisch, F. Nicod und Ch. Reymond, *Einfluß der Sulfonamide auf die Zellatmung*. Die O₂-Aufnahme von Geweberei wurde in BARCROFT-Gefäßen bei pH 7,5 bestimmt. Die Sulfonamide *Irgamid*, *Cibazol* u. *Irgafen* verringern den Sauerstoffverbrauch eines Breies von Muskel, Leber oder Niere; *Irgamid* hat die schwächste, *Irgafen* die stärkste Hemmwirkung. Die Hemmwirkg. der Blausäure auf die O₂-Atmung wird durch Zugabe der Sulfonamide verstärkt. So wie Methylenblau die Hemmwirkg. der Blausäure unterdrücken kann, wirkt es entsprechend auf die durch Sulfonamide verursachte Inhibierung, woraus geschlossen wird, daß die hemmende Wrkg. der Sulfonamide bei der Zellatmung in einer Blockierung des Syst. Cytochrome-WARBURG'sches Atmungsferment besteht. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 1. 275—86. 1943. Lausanne, Univ., Physiol. Inst.) 457.4619

H. Schlossberger und F. Bär, *Untersuchungen über die Wirkungsweise von Sulfonamidverbindungen bei der Infektion von Mäusen mit Streptokokken und Lymphogranuloma inguinale*. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 144. 228—35. 15/8. 1939. Berlin, Inst. Robert Koch.) 149.4619

J. Bürgers, *Über den Wirkungsmechanismus von Protosil und ähnlichen Substanzen*. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 144. 223—27. 15/8. 1939. Königsberg, Univ., Hygien. Inst.) 149.4619

Gerhard Domagk, *Die Chemotherapie der bakteriellen Infektionen mit Protosil und seinen Derivaten, unter besonderer Berücksichtigung der Grenzen dieser Therapie*. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 144. 206—23. 15/8. 1939. Wuppertal-Elberfeld, I. G. Farbenindustrie, Abt. für experimentelle Pathol. u. Bakteriol.) 149.4619

C. Abbott Beling und Arthur R. Abel, *Behandlung von Furunkeln, Karbunkeln und Abszessen auf Staphylokokkenbasis mit Thiazolderivaten des Sulfanilamids*. Behandlung von 13 Patienten mit Karbunkeln, 12 mit Furunkeln u. 15 mit Abszessen mit *Sulfathiazol* (I) oder *Methylsulfathiazol* (II). Nach einer Initialdosis von 2—3 g wurden 4stündlich Einzelgaben von 1 oder 2 g durch 1—2½ Wochen gegeben. Nach kurzer Besprechung der Ausscheidungs- u. Verteilungsverhältnisse werden die Nebenwirkungen geschildert. Sie verteilen sich auf I u. II () wie folgt: Übelkeit 9 (5), Erbrechen 3 (2), Harnkonkreme 16 (1), Kopfschmerzen 3 (1), Hämaturie 2 (2), Hautausschläge 2 (0), Mattigkeit 1 (1) u. Anämie 2 (0). Die Harnkonkreme aus I u. II u. aus *Acetyl-I* u. -II werden abgebildet. Die Behandlungsergebnisse (4 Fälle werden eingehend beschrieben) waren zufriedenstellend. Furunkel heilten in 4 Tagen. Größere, abgeschlossene Eiteransammlungen erforderten zusätzliches chirurg. Vorgehen. (Amer. J. Surgery [N. S.] 50. 258—66. Nov. 1940. South Orange and East Orange, N. J.) 120.4619

René Legroux, *Die Verabfolgung von Jodsulfamid bei Infektionen*. Vf. empfiehlt eine neue, bei bestimmten Infektionen (Karbunkel, Osteomyelitis, Phlegmone usw.) bewährte Behandlungsmethode. Sie fußt auf der bereits von LENORMANT u. CALVET (Presse méd. 50. [1942.] vom 18/7.) angewandten Kombination von Jod u. Sulfamid. Statt des elementaren J wird „*Jodprotid*“ (I) genommen, das durch Einw. von J u. NaJ auf Protide bei erhöhter Temp. entsteht. I kann in Lsg., Tabletten- oder Pillenform gegeben werden. LUGOL'sche Lsg. u. jodierte Aminosäuren waren in entsprechenden Gaben nicht so wirksam wie I. Als Sulfonamid wird *p-Aminophenylsulfamid* („1162 F“) (II) empfohlen. Dosierung: Bei akuten Infektionen bei Erwachsenen täglich wenigstens 10 g II u., je nach der Schwere des Falles, 2—6 g elementares J. Bei Karbunkeln gibt man als Tagesdosis anfangs 1,5—2,0 g J in Form von festem I (= 0,4 g J je g). Bei ausgedehnteren Infektionen (eitrige Pleuritis, Osteomyelitis) beträgt die Tagesgabe 2,5—6,0 g J; bei mittelschweren Infektionen (Furunkulose) 0,5—1,0 g J. Man kann I u. II in Tablettenform kombiniert verabreichen. Man verabfolgt wirksame I- u. II-Gaben, bis sich deutliche Anzeichen einer Besserung zeigen, meist zwischen dem 6. u. 12. Tag nach Behandlungsbeginn. Bei hohen II-Gaben empfiehlt sich eine Kontrolle des II-Spiegels im Blut bzw. der II-Ausscheidung im Harn. Beim Erwachsenen soll bei Behandlungsbeginn ein mittlerer II-Blutspiegel von 5 mg% u. eine Harnausscheidung von 300—400 mg% aufrechterhalten werden. (Mém. Acad. Chirurg. 69. 191—92. 7/14. 4. 1943.) 149.4619

Jean Pervès und Robert Pirot, *Behandlung der schweren Staphylokokkeninfektionen durch Jodsulfamid*. Bericht über gute Ergebnisse bei vielen Fällen von Staphylokokkeninfektionen unter Hinweis auf die günstigen Erfahrungen von LEGROUX (vgl. vorst. Ref.). Das angewandte Jodpräp. war stets das „Jodprotid“ (I) von LEGROUX, in Tablettenform oder in Lösung. Als Sulfonamid nahmen Vff. „1162 F“ bzw. *Septoplax* (II). 9 Fälle wurden behandelt (6 verschiedenartige Septikämien, 3 akute Osteomyelitiden). Man muß gleich zu Anfang hohe J- u. II-Gaben verabfolgen, 2–5 g J u. 8–12 g II, angemessen gestaffelt. Man muß zu Beginn schnell hintereinander starke Gaben verabreichen, unbeschadet eines chirurg. Eingriffes zu gegebener Zeit. Während der ganzen Dauer der II-Anwendung ist die II-Ausscheidung im Harn (während der ersten Tage sind 300 bis 400 mg II auf 100 cm³ Harn anzustreben) oder der II-Spiegel im Blut zu kontrollieren. — In der Diskussion werden überwiegend ähnliche gute Erfahrungen mit der Kombination von I u. II berichtet. (Mém. Acad. Chirurg. 69. 192–201. 7/14. 4. 1943.)

149.4619

Jean Pervès, Robert Pirot und Henri Martin, *Behandlung kleinerer Staphylokokkeninfektionen (Furunkel, Karbunkel, Hidrosadenitis usw.) durch die Kombination Jod-Sulfamid*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei Anwendung auf 30 leichtere Staphylokokkeninfektionen (Furunkulose, Karbunkel, Hidrosadenitis) hatten Vff. ebenfalls gute Erfolge mit der Kombination von „Jodprotid“ (I) u. Sulfonamid („1162 F“) (II). Gesamtgaben in 12 Tagen 40–50 Tabletten I (1 Tablette = 0,242 g festes I = 0,1 g elementares J) u. 34–40 g II. Staffelfung: 1.—3., 4.—7. u. 8.—12. Tag. Nur unbedeutende Nebenwirkungen in einzelnen Fällen. Einige Fälle wurden mit Mischpräp. von I u. II behandelt, aber bei schweren Fällen befürworteten Vff. die getrennte Anwendung von I u. II. (Mém. Acad. Chirurg. 69. 221–23. 7/14. 4. 1943.)

149.4619

Huet und Huguier, *Die Behandlung lokaler Staphylokokkenaffektionen durch die Kombination Jod-Sulfamid*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. ersetzen bei der Behandlung von Staphylokokkeninfektionen das „Jodprotid“ durch LUGOLSche Lsg. (I). Sie behandelten 30 Fälle (Furunkel, Karbunkel) mit I (Tagesdosis 30 Tropfen, 2mal täglich) u. mit „1162 F“ oder *Thiazomid* (II) (8 Tabletten täglich, 2stdl. je 1 Tablette) per os. Die Behandlung gliederte sich in 3 Kategorien: 1. Nur Gaben von I u. II per os; 2. außer I u. II-Gaben per os Punktierungen der Abszesse; 3. wie 2. u. dazu eine lokale Injektion einer II-Lsg. in den Infektionsherd. Nach Angabe der Vff. waren die Erfolge bei Ersatz von „Jodprotid“ durch I ebenfalls gut. — Diskussion. (Mém. Acad. Chirurg. 69. 223–28. 7/14. 4. 1943.)

149.4619

Ch. Lenormant, *Die Behandlung nach Legroux (mit Jod-Sulfonamid) bei chirurgischen Staphylokokkenerkrankungen*. Bericht u. Empfehlung der kombinierten Anwendung von Jodpräp. u. Sulfonamid bei leichten u. schweren Staphylokokkenerkrankungen. (Presse méd. 51. 405–06. 24/7. 1943.)

130.4619

Ch. Lenormant und J. Calvet, *Über die Verwendung von Sulfonamid bei bestimmten, durch Staphylokokken bedingten Knochenkrankungen*. 2 chron., durch Staphylokokken hervorgerufene Osteomyelitiden u. 8 akute Fälle im Anfangsstadium. Dabei erwies sich eine Jod-Sulfonamid-Therapie den Methoden der Vaccinebehandlung u. Ruhigstellung überlegen, wenn sie frühzeitig bei akuten Fällen angewendet wird. Bei subakuten hingegen u. bei schweren allg. Staphylokokkeninfektionen reicht die Behandlung nicht aus. Die Wrkg. tritt hinsichtlich Nachlassens der Schmerzen u. Rückgangs der Temp. rasch ein; der Entzündungsprozeß, der in Vereiterung überzugehen schien, wurde abgedrosselt. Die Osteomyelitis wurde in ihrem Verlauf gemildert. (Presse méd. 50. 461–62. 18/7. 1942.)

130.4619

Jean Demirleau und Guenant, *Die intraarterielle Sulfonamidtherapie bei schweren Infektionen von Gliedmaßen*. Auf Grund der Erfahrung an 70 Fällen wird über Technik u. Indikation der intraarteriellen Sulfonamidtherapie berichtet (*Soludagenan* je Ampulle = 3 ccm in 7 ccm physiol. Serum verdünnt). Als Zwischenfälle sind zu beachten: Hämorrhagien u. Hautmanifestationen. Die Indikation erstreckt sich auf ausgedehnte eitrige Lymphangitis, diffuse Phlegmone, offene Frakturen u. Luxationen, Eiterungen bei Diabetikern (selbstverständlich unter Beibehaltung chirurg. Maßnahmen), Osteomyelitis u. eitrige Arthritiden. Bei Anwendung dieser Meth. ließen sich Amputationen u. Septikämien vermeiden. (Presse méd. 50. 580–81. 19/9. 1942.)

130.4619

Frederick Christopher und J. E. Karabin, *Bauchaktinomykose. Genesung nach chirurgischer Behandlung und Anwendung von Zinkperoxyd und Sulfanilamid*. Durch chirurg. Vorbehandlung (Eröffnung u. Curettage der Sinus u. Drainage) u. nachfolgende wiederholte Spülungen u. Tamponaden mit Zinkperoxyd mit gleichzeitiger Allgemeinbehandlung mit Sulfanilamid (4 mal täglich 1,33 g) durch längere Zeit wurde ein Fall von Bauchdeckenaktinomykose rasch u. glatt geheilt. (Amer. J. Surgery [N. S.] 50. 371–72. Nov. 1940. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Med. School, Hosp.)

120.4619

J. Dereux, Heilung einer zonalen Encephalitis durch Sulfonamide. Die Sulfonamidtherapie in der Neurologie. Bei einem 6jährigen Kind wurde eine schwere Encephalitis durch Sulfonamide (*Soludagenan*, 1 Ampulle intravenös, u. alle 2 Std. eine halbe Tablette *Dagenan*) unmittelbar beeinflusst. Heilung nach 6 Tagen. Unter Berücksichtigung der entsprechenden Literatur wird für bestimmte parenchymatöse Affektionen des Nervensystems, bes. unter der Einw. des neurotrophen Virus, eine Sulfonamidtherapie (per os, subcutan u. intramuskulär, nicht subarachnoidal) empfohlen, eventuell unter gleichzeitiger Verabreichung allg. antiinfektiöser Medikamente. (*Presse méd.* 50. 596—97. 26/9. 1942. Lille.) 130.4619

J. Garcia-Conde und M. Ximénez del Rey, Die Wirkung von Sulfaguanidinen bei Darminfektionen. Es werden die Einwirkungen von Sulfaguanidinen bei Infektionen durch *Salmonella* u. bei *ulceröser Colitis* untersucht. Es zeigen sich nur günstige Ergebnisse bei *Colitis*, während bei *Salmonella* nur negative Ergebnisse erzielt wurden. (*Rev. clin. españ.* 13. 181—84. 15/5. 1944.) 160.4619

J. Góñez Orbaneja, Über die Behandlung der Gonorrhöe mit Sulfonamiden. Zusammenfassende Betrachtung unter besonderer Berücksichtigung der Anwendung des Präparates *Cibazol*. (*Rev. clin. españ.* 13. 184—93. 15/5. 1944.) 160.4619

F. Coste, L. Marceron und J. Boyer, Hautsensibilisierung durch bestimmte Chlorsulfonamide. Eine erfolgreiche Furunkelbehandlung mit Hypochlorit u. Sulfonamid führte am 12. Tag zum Auftreten eines pruriginösen Erythems. Während der Hauttest für die einzelnen Stoffe negativ ausfiel, trat mit der Kombination eine positive Epidermis-Rk. auf. Mischungen von Sulfonamid mit Oxydantien ergaben keine Hautsensibilisierung. Unter der Annahme, es handle sich um ein chloriertes Sulfonamid, wurden verschied. Chloraminderiv. untersucht, wobei das *Dichloramin* u. die dem Chloramin entsprechende Benzoesäure eine positive Rk. gaben. Reaktionsfähig sind die Gruppen SO_2NCl_2 u. SO_2NHCl . Sulfathiazol u. Sulfapyridin, die nur ein monochlorsubstituiertes Prod. geben, sind weniger wirksam. (*Presse méd.* 51. 30—31. 30/1. 1943.) 130.4619

B. Nyquist, Zwei Fälle von Retinitis als Komplikation bei akuten Infektionen während Chemotherapie. Patientin erhielt anlässlich einer Gesichtserose zweimal eine Behandlung mit Sulfanilamid. In beiden Fällen folgte der Sulfonamidbehandlung ein Exanthem. Beim zweiten Male wurde darüber hinaus Ikterus u. eine leichte Retinitis beobachtet. Ein weiterer Fall, der wegen Pneumonie mit 20 g Sulfathiazol behandelt wurde, entwickelte in 5 Tagen eine beiderseitige schwere Retinitis mit erheblichen bleibenden Defekten. Vf. faßt beide Fälle als allerg. Rkk., bedingt durch die Sulfonamidbehandlung, auf. (*Acta ophthalmol.* [Kjøbenhavn] 21. 61—67. 1943. Bergen.) 120.4619

A. Nilzén, Komplikationen nach Sulfaditionsbehandlung im Eira-Hospital unter besonderer Berücksichtigung der Nierenschäden. Bericht über Nebenwirkungen nach Sulfathiazolbehandlung. (*Acta dermato-venerol.* [Helsingfors] 27. 66—68. 1946.) 130.4619

E. Bertin und Cl. Huriez, Die Erytheme der Sulfonamidtherapie. Unter 578 Fällen, die mit Sulfonamiden behandelt worden waren, wurden 22 Erytheme beobachtet (5 nach 1162 P, 5 nach 693 MB, 11 nach 2090 RP). Die Hautveränderungen sind nach Sulfanilamid häufiger als nach Thiazol- u. Pyridinderivaten. Bei Sulfonamidtherapie von Dermatoase war das Auftreten von Erythemen häufiger als bei Allgemeininfekten. Es wurden scharlachartige u. polymorphe Erytheme beobachtet. Bei Thiazolen traten papulöse Erytheme u. knotige Elemente in der Nachbarschaft von Gelenken auf. Es empfiehlt sich in solchen Fällen, zu einem anderen Sulfonamid überzugehen. Gewöhnlich sind die Erytheme nach Sulfonamidanwendung gutartig. (*Presse méd.* 50. 489—90. 1/8. 1942. Lille, Faculté de méd.) 130.4619

Karl H. Beyer, Harrison Flippin, W. F. Verwey und Roland Woodward, Die Wirkung von p-Aminohippursäure auf die Plasmakonzentration von Penicillin beim Menschen. An Patienten wird die Penicillinkonz. im Plasma während einer intravenösen Dauertropfinfusion bestimmt. Als Lösungsm. diente im Beginn u. am Ende jedes Vers. zur Kontrolle 5% ig. Glucoselsg., während für die Versuchsperiode 6% ig. Lsg. von p-aminohippursäurem Na verwendet wurde. Es wurde eine eindeutige Erhöhung der Penicillinkonz. im Plasma während der Versuchsperioden gegenüber den Kontrollperioden festgestellt. Sie wird auf eine Störung der tubulären Ausscheidung des Penicillins durch das ebenfalls durch die Tubuli ausgeschiedene p-aminohippursäure Na zurückgeführt. Der geringst wirksame Blutspiegel an p-Aminohippursäure (7,9 mg%) bewirkte eine Verdoppelung der Penicillinkonz., während die höchste beobachtete p-Aminohippursäurekonz. (47,7—46,9 mg%) die Penicillinkonz. im Plasma über 5fach erhöhte. Zur Erhaltung einer wirksamen p-Aminohippursäurekonz. von 10 mg% war eine Infusionsgeschwindigkeit von 80 mg je kg u. Stde. erforderlich. Beim Übergang von der reinen Penicillinlg. auf solche in p-Amino-

hippursäurelsg. wurden zur Einleitung 50 ccm 6%ig. Lsg. von p-Aminohippursäure in 5 oder 10 Min. intravenös appliziert. Dabei kam es, bes. bei rascher Injektion u. bei Verwendung nicht vorgewärmter Lsgg., zu Defäkation u. Entleerung der Harnblase. Sonstige Nebenwrkkg. der p-Aminohippursäure wurden nicht beobachtet. (J. Amer. med. Assoc. 126. 1007—09. 16/12. 1944. Philadelphia, Univ., Pennsylvania Hosp., and Glenolden, Pa., Sharp and Dohme Inc., Med. Res. Div., Dep. of Pharmacol. and Bacteriol.) 120.4619

L. Schmidt, *Orale Anwendung von Penicillin*. Für die perorale Anwendung von Penicillin schlägt Vf. vor, Penicillin in *keratinisierten Gelatinekapselfn* zu verabfolgen, was vor der duodenalen Sondengabe Vorzüge besitze. (Brit. med. J. 1945. I. 385. März.) 120.4619

—, *Anwendung von Penicillin*. Auf eine Anfrage aus dem Leserkreis über die Möglichkeit einer *Salbebehandlung* mit Penicillin zum Umgehen der Injektion oder die Möglichkeit, Penicillin sublingual durch Inhalation oder Suppositorien anzuwenden, wird die erste Möglichkeit wegen der Geschwindigkeit des Ausscheidens des Penicillins, selbst wenn die Resorption durch die Haut wider Erwarten gut sein sollte, u. wegen der Notwendigkeit, den Patienten in kurzen Intervallen durch Einreibungen zu belästigen, abgelehnt. Die sublinguale Meth. wird als zu verlustreich bezeichnet, während die Inhalation als prüfenswert erachtet wird. Rektal wirkt Penicillin wegen der Zerstörung durch die Darmbakterien nicht. (Brit. med. J. 1945. I. 396. März.) 120.4619

Lucien Dautrebande und Robert Charlier, *Experimentelle Untersuchung der Wirkung von cardiovascularen Analeptica auf Kreislauf, Atmung und Diurese*. (Vgl. 1942. II. 808.) Meth.: Bei Chloralosehunden Aufnahme von Blutdruck, Atmung, Nierenvol., Diurese u. Cardiographie, ferner beim Menschen Schlagvol., O₂-Ausnützung u. Pneumographie. Die Stoffe der 1. Gruppe sind als cardiovascularen Analeptica gut geeignet: *Ephedrin*, *Ephetonin*; „202“, *Suprifin*, *Sympatol*, *Xanthinbasen* u. CO₂. Große Dosen sind nicht zu empfehlen, da sich die Resultate im allg. umkehren. Die Anwendung der 2. Gruppe erfordert besondere Achtsamkeit: *Adrenalin*, *Neosynephrin* u. *Adrianol* haben eine plötzliche Wrkg. auf den Blutdruck mit vorübergehender Verminderung von Atmung u. Diurese. *Phenylaminopropan* u. *Veritol* zeigen bei wiederholter Verabreichung Umkehr der Wrkg., *Icoral* ist für das Myocard tox., steigert plötzlich den Blutdruck u. vermindert anfangs Diurese u. Atmung. *Aleudrin* ist für Herz u. Diurese nicht ungefährlich. Die 3. Gruppe umfaßt klin. gebräuchliche Analeptica, denen günstige Wrkkg. auf Kreislauf, Atmung u. Nierenfunktion fehlen. In der 4. Gruppe (nicht als cardiovascularen Analeptica zu betrachtende Stoffe) fehlt dem *Cholin* eine günstige Herzwrg., es red. oft die Diurese. Ähnlich verhält sich die Gruppe der *Nitrite*; *Pituitrin* besitzt eine dauernde Wrkg. auf den Blutdruck u. ist für das Myocard gefährlich. (Presse méd. 51. 18—19. 23/1. 1943.) 130.4623

L. Dautrebande, E. Philippot und R. Charlier, *Die Wirkung von Aerosolen sogenannter Sympathomimetica auf das cardiovascular System*. An Hunden in Chloralosenarkose wird bei künstlicher Atmung die Cardiometrie nach HENDERSON u. Plethysmographie des Ventrikelvol. durchgeführt u. der Einfl. der Inhalation von 5%ig. Lsgg. von *Ephedrin*, *Phenylaminopropan*, *Phenylmethylaminopropan* u. *Benzyläthylmethylamin* während u. nach der Einatmung untersucht. Inhalationen sind geeignet, dieselben cardiovascularen Erscheinungen hervorzurufen, wie sie nach intravenösen Injektionen auftreten. (Presse méd. 50. 446—47. 11/7. 1942. Liège, Univ., Inst. de Thérap. exp.) 130.4623

L. Dautrebande, E. Philippot und R. Charlier, *Cardiovascular Wirkung von Aerosolen aus F933, Ouabain, Coffein und Natriumnitrit*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei gleichmäßiger Verteilung von Lsgg. oder Suspensionen in Aerosolen kommt es zur transpulmonalen Resorption zahlreicher Arzneimittel (vgl. C. 1942. II. 1816) u. Erscheinungen, wie sie bei gebräuchlicher Zuführung vorkommen. In dieser Mitt. wird an Hunden (Blutdruck- u. Atmungsregistrierung) der experimentelle Nachw. für *Piperidinomethylbenzodioxan* (F 933), *Ouabain*, *Coffein* u. *Natriumnitrit* erbracht. (Presse méd. 50. 462—63. 18/7. 1942. Liège, Univ., Inst. de Thérap. exp.) 130.4623

L. Dautrebande, E. Philippot, R. Charlier und Ed. Dumoulin, *Medikamentöse Aerosole. Behandlungsversuche asthmaartiger Zustände mit Aerosolen von pneumodilatatorischen Stoffen und Autovaccinen*. Aerosole sind mit u. ohne lokale Vaccination geeignet, schwere Bronchospasmen zu beheben, üben aber auch in der Zwischenzeit einen günstigen Einfl. aus, u., wie 4 ausführlich dargestellte Beobachtungen bei schweren Asthmatikern ergeben, sie verhindern die Rückkehr asthmat. Krisen u. gewähren eine n. Lungendurchlüftung u. eine Regulierung des Atemmechanismus (10 ccm einer Lsg. von *Aleudrin*, 1^o/₁₀₀ig. u. 0,5 ccm Autovaccine je Inhalation). (Presse méd. 50. 566—67. 12/9. 1942.) 130.4623

Lucien Dautrebande und Jean Stalport, *Medikamentöse Aerosole. Bestimmung des biologischen Wertes der pneumodilatatorischen Wirkung von Sympathomimetica beim Men-*

schen. (Vgl. vorst. Ref.) Die Anwendung von Aerosolen gestattet, die menschliche Lunge wie isolierte Organe zu benützen, da unter diesen Bedingungen keine andere Resorption stattfindet. Meth.: Inhalation von 10 Liter Luft, vermischt mit 1⁰/₀₀ der Substanz (*Benzedrin*, *Ephedrin*, *Sympatol*, *Adrianol*, *Veritol*, *Suprifen*, *Adrenalin*, *Corbasil*, *Aleudrin*). Außer Aleudrin sind alle Substanzen cardiovasculäre Analectica. Die Person atmet im geschlossenen Kreislauf unter automat. Ersatz von Sauerstoff u. Absorption der Kohlensäure; dabei werden die Inspiration u. Expiration registriert. Unter den geprüften Stoffen hat Aleudrin die stärkste pneumodilatator. Wirkung. (Presse méd. 51. 322—23. 19/6. 1943. Liège, Univ., Inst. de Thérap. exp.) 130.4623

M. S. Bragin, *Über die an frisch erworbener Syphilis ausgelöste Wirkung durch die Transfusion von Blut von Patienten mit Spätstadien der Syphilis*. 5 Patienten mit frischer Lues erhielten in 6tägigen Abständen Transfusionen von Blut tert. Syphilitischer (1. 80 bis 100, 2. u. 3. 120—150 ccm). Dadurch wurde die WASSERMANN-Rk. des Blutes negativ oder stark abgeschwächt, in der Gewebsfl. blieb sie jedoch unverändert. Die klin. Erscheinungen wurden kaum beeinflußt. Transfusion von n. Blut hatte die geschilderte Wrkg. nicht. (Amer. J. Syphilis, Gonorrhoea, vener. Diseases 24. 228—33. März 1943. Alma Ata, USSR.) 120.4624

A. Sézary und A. Barbé, *Die Opticusneuritis nach Stovarsolnatrium*. An einer größeren Zahl von behandelten Fällen wird neuerlich auf die Affinität des *Stovarsols* zum Nervus opticus hingewiesen, wie sie 5wertige As-Verbb. zeigen. Es gibt Individuen besonderer Empfindlichkeit, dagegen kann auch Gewöhnung eintreten. Als absol. Kontraindikation gelten Läsionen des Opticus, Tabes, Nieren- u. Leberinsuffizienz, Alkoholismus u. Kachexie. (Presse méd. 51. 537—38. 2/10. 1943. Paris.) 130.4624

N. Thyresson, *Ein Fall von Jodfieber*. Bei einem 55 jährigen Mann trat als Folge einer 10tägigen Jodbehandlung (3 mal täglich 3 g *Kaliumjodid*) bei einer tert. Hautlues Fieber auf. Die Jodempfindlichkeit, die mit wiederholten Testen bestätigt wurde, wird auf eine bevorzugte Jodspeicherung im gummösen Gewebe bezogen. (Acta dermato-venereol. [Helsingfors] 27. 64—66. 1946.) 130.4624

Karl Burschkies, *Über die Bedeutung der Chaulmoogra-säure und deren Derivate für die Chemotherapie der Lepra und der Tuberkulose*. (Zbl. Bakteriologie, Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 144. 239—44. 15/8. 1939. Frankfurt a. M., Forschungsinst. für Chemotherapie.) 149.4626

M. Aubry, *Die Behandlung des Schnupfens*. In der vasomotor. Phase des Schnupfens sind Waschungen, Antiseptica u. Inhalationen zu vermeiden. Die lokale Gefäßkonstriktion ist durch eine kombinierte Anwendung von *Cocain*, *Ephedrin*, *Adrenalin* zu erzielen. Das bei gewöhnlicher Temp. flüchtige *Desoxy-norephedrin* kann inhaliert werden. Es wirkt rasch u. anhaltend. Es fehlt ihm eine nachträgliche Gefäßdilatation. Im entzündlichen Stadium wird die Anwendung von Sulfonamidpulvern empfohlen. Nacheilig ist eine sich entwickelnde Sulfonamidresistenz. Präventiv kommen hygien. Maßnahmen u. lokale zwecks Erreichung einer guten Durchgängigkeit in Frage. (Presse méd. 50. 185—86. 18.—21/2. 1942.) 130.4628

Julius Brunner, Die intravenöse Narkose beim Pferd unter spezieller Berücksichtigung des Narconumal Boche. Andelfingen: Akeret. 1946. (95 S.) 8° Zürich, Med. F., Diss.

Adolf Heinmüller, Die Behandlung des Scharlachs und seiner Komplikationen mit Sulfonamiden. Breslau. 1944. (Ausg. 1946.) (42 S.) 4° (Maschinenschr.) Münster, Med. F., Diss. v. 20/9. 1946.

Elisabeth Herforth, Zeigt die Sulfonamidbehandlung des Erysipels bessere Ergebnisse als die bisherigen Behandlungsmethoden? Götting: Hoffmann & Reiber. 1944. (Ausg. 1945.) (53 S.) 4° Berlin, Med. F., Diss. v. 19/11. 1945.

Maria Roehel, Der Einfluß der Sulfonamide auf den Aufreißungsprozeß der neutrophilen Granulocyten. (38 gez. Bl. m. eingekl. graph. Darst.) 4° (Maschinenschr.) Münster, Med. F., Diss. v. 26/8. 1946.

Friedrich Seytler, Die moderne Behandlung der Malaria. (33 gez. Bl. m. graph. Darst.) 4° (Maschinenschr.) Münster, Med. F., Diss. v. 15/3. 1946.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Joaquin Maraón und Harley Harris Bartlett, *Die Kultivierung von Cinchona und die Produktion von „Totaquina“ auf den Philippinen*. Geschichte des *Cinchona* (*Chinarindenbaum*)-Anbaues auf den Philippinen, der 1912 begann. Angepflanzt werden: *Cinchona succirubra*, *C. ledgeriana*, „*C. hybrida*“, „*C. officinalis*“ u. a. — Vff. besprechen ausführlich Zuchtmethoden, *Cinchona*-Schädlinge u. -Krankheiten u. die Herst. von „*Totaquina*“ (Totalalkaloidextrakt der *Chinarinde*). Der Reinigungsprozeß der ausgefällten bas. Alkaloide verteuerte das Reinchinin unverhältnismäßig. Vff. sind der Ansicht, daß „*Totaquina*“ bei der Behandlung der Malaria das gleiche leistet wie das gereinigte Chinin.

Es sind höchstens doppelte Dosen erforderlich. Behandlungsergebnisse werden im einzelnen mitgeteilt. — Die Chinarine enthält bis zu 70% kristallisierbares Alkaloid, wovon 20% reines Chinin sind. „Totaquina“ ist leicht standardisierbar. — Umfangreiches Bildmaterial. (Univ. Philippines natur. appl. Sci. Bull. 8. 111—48. März 1941. Ann Arbor, Mich., Univ., Bot. Inst., u. Manila, Bureau of Sci.) 401.4782

R. Paris und A. Bouquet, *Über die Karo-Karundé (Leptactina senegambia Hook. f.), eine afrikanische Rubiacee.* Die Wurzelrinde enthält ca. 1% Alkaloide, die Rinde der Zweige weniger. Kryst. erhalten wurde ein Alkaloid, das den Namen *Leptactinin* (I) erhielt. I ist zersetzlich, enthält eine sek. Aminogruppe, ist ungesätt. u. gibt Indolreaktionen. Die Salze sind wohldefiniert: *Pikrat* (F. 258^h), *Oxalat* (F. 116—118^h), *Pikrolonat* (F. 196^h), *Styphnat* (F. 240—242^h). I schmeckt bitter, wirkt anästhet. u. erhöht beim narkotisierten Hund den Blutdruck. (Ann. pharmac. franç. 4. 233—36. Okt./Dez. 1946.) 306.4782

Allen I. White und Glenn L. Jenkins, *Salvia carnosa (Dougl.)*. I. Mitt. *Eine phytochemische Untersuchung.* *Salvia carnosa* wurde von Indianern als Heilmittel bei verschied. Erkrankungen benutzt. Es wurden 3 Proben untersucht: je eine Quantität der gesamten oberird. Teile, ein Teil davon besaß baktericide Wrkg., während ein 2. Muster in dieser Richtung unwirksam war u. ein Muster gesammelter Blätter. Ein Pulver aus der Gesamtdroge enthielt 5,14% Asche u. 7,92% H₂O. Die Muster der Gesamtpflanze enthielten 0,06 bzw. 0,02% äther. Öl, die Blätter 3,46%. Nacheinanderfolgende Extraktion der Gesamtdroge mit verschied. Lösungsmitteln lieferte mit PAe. 2,4, Ae. 0,7, Chlf. 0,7, A. 4,5, Essigester 0,05 u. W. 3,8% Extrakt. Alkaloide oder Glykoside waren nicht nachweisbar. Durch Extraktion einer größeren Menge Gesamtdroge mit 50% ig. A. (6 Liter je kg) wurde ein Extrakt erhalten, aus dem sich beim längeren Stehen in der Kälte Krystalle abgeschieden, die durch Umkrystallisation mit Tierkohle gereinigt werden konnten. Ausbeute je kg 6,3 g. Das *Carnosol* genannte Prod. bildet weiße, geruchlose, lange, aschefreie Nadeln, es verfärbte sich beim Erhitzen bei 190° u. schmolz unter Zers. bei 217°. [α]_D in A. = -66°. Das Prod. ist lösl. in A., Ae., Methanol, Chlf., wenig in PAe., es löst sich unter Verfärbung über orangerot, braun nach blauschwarz in verd. Alkali, in konz. H₂SO₄ mit gelber Farbe. Unlösl. in W., verd. HCl u. 5% ig. Bicarbonat. Sobald alle Krystalle aus dem Äthylalkohol-extrakt abgeschieden waren, wurde das Lösungsm. entfernt. Es verblieb eine harzartige Masse. Der wasserlösl. Teil dieses Rückstandes enthielt Kohlenhydrate u. Gerbstoffe, der wasserunlösl. Teil besaß arom. Geruch. Beide Fraktionen waren, ebenso wie der extrahierte Drogenrückstand, baktericid unwirksam. Durch Dampfdest. aus Blattmaterial wurden 3,46% äther. Öl erhalten. Nach der Rektifikation bildete es ein farbloses, schwach nach Eucalyptus riechendes Öl vom spezif. Gewicht 0,9209, D.₂₀ = +2,83, Refraktion 1,4705, lösl. in A. 1:1, in 70% ig. A. 1:12, VZ. 48,27, SZ. 1,62, Gesamt-AZ. 89,2. Nachw. von Phenolen, Aldehyden oder Ketonen gelang nicht. Die Ergebnisse einer Fraktionierung des Öls unter vermindertem Druck werden mitgeteilt. Es wurden 8 Fraktionen erhalten. Die baktericide Wirksamkeit der Droge ist dem Carnosol zuzuschreiben. (J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 31. 33—37. Febr. 1942. Washington, State Coll., School of Pharmacy, and Purdue Univ., School of Pharmacy.) 120.4782

Allen I. White und Glenn L. Jenkins, *Salvia carnosa (Dougl.)* II. Mitt. *Carnosol*. (I. vgl. vorst. Ref.) *Carnosol*, C₁₉H₂₆O₄, entfärbt Br in Chloroformlsg. nur schwach u. unvollkommen, es entfärbt in Aceton gelöst alkal. Permanganatlsg., es liefert keine Fällung mit Phenylhydrazin, in alkoh. Lsg. gibt es mit FeCl₃ tief brillantgrüne Färbung. Bromierung in Eisessig lieferte in geringer Ausbeute reguläre, grünlichbraune Krystalle. F. 189—190°. Katalyt. Hydrierung (Pt) veränderte das Carnosol nicht. Methylierung mit Diazomethan lieferte in farblosen Plättchen kryst. Prod., F. 152,5—153,5°, unlösl. in 10% ig. NaOH, lösl. in Methanol u. Ae., keine Farbkr. mit FeCl₃ gebend. Methoxygruppenbest. ergab Ggw. zweier Methoxygruppen. Mol.-Gew.-Best. u. Analyse entsprechend der Formel C₂₁H₃₀O₄. Verseifung, die mit dem nicht methylierten Carnosol wegen der Farbveränderung durch Alkali keine brauchbaren Ergebnisse lieferte, ergab mit dem methylierten Prod. eine amorphe, nicht zur Krystallisation zu bringende *Säure*, deren K-Salz zwischen 140 u. 160° schmolz. Das methylierte Carnosol enthielt keine durch Essigsäureanhydrid acetylierbare OH-Gruppe. Acetylierung des freien Carnosols lieferte *Diacetylcarnosol*, C₂₃H₃₀O₆, F. 165—166°, Benzoylierung *Dibenzoylcarnosol*, C₃₃H₃₄O₆, F. 172°. Carnosol sublimiert im Vakuum unter geringer Zers., Verseifung mit KOH lieferte unklare Ergebnisse. Alkal. Oxydation mit Permanganat lieferte keine kristallisierbaren Produkte. Zinkstaubdest. lieferte in A., Ae. u. Chlf. lösl., in W., NaOH, verd. HCl u. konz. H₂SO₄ unlösl. fl. Verb. C₁₃H₁₈, die bei S-Dehydrierung Phenanthren lieferte. Nach seinen Eigg. ist das Zinkstaubdestillationsprod. des Carnosols mit 1.2.3.4.9.10.11.12-Oktahydrophenanthren identisch. Carnosol enthält demnach dieses Ringsyst. mit 2 arom. OH-Gruppen

u. einer Estergruppierung in einer Seitenkette mit 4 C-Atomen. (J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 31. 37—43. Febr. 1942.) 120.4782

André Morel, *Gehalt und Dosierung des Extractum Hyoscyami und des Extractum Belladonnae des Codex 1937*. Vf. weist auf eine Reihe von Unstimmigkeiten hin. Der geforderte Geh. von 1,5% Alkaloiden im Extractum Hyoscyami läßt sich nicht erreichen. Bei Extractum Belladonnae ist es nur möglich, den Geh. von 2,5% zu erreichen, wenn man von Blättern mit 0,5—0,6% Alkaloiden ausgeht. — Die Höchstdosen stimmen nicht mit dem Alkaloidgeh. überein. (Ann. pharm. franç. 4. 254—56. Okt./Dez. 1946. Melun, Labor. Vernin.) 306.4790

F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., Schweiz, *Herstellung von substituier- oder unsubstituier-ten Diarylbutadienen und Diaryldialkyläthanen*. Das Verf. betrifft die Herst. von α,β -Dialkylstilbenchinonen, von hieraus erhältlichen 2.3-Di-(p-oxyaryl)-butadienen-(1.3), die in 1- u. 4-Stellung Alkylreste tragen können, u. von 1.2-Di-(p-oxyaryl)-1.2-dialkyläthanen, welche bei der Red. der Butadiene entstehen. — Die 1. Verfahrensstufe besteht in einer Oxydation von 1.2-Di-(p-oxyaryl)-1.2-dialkyläthylenen mit milden Oxydationsmitteln zu den bisher unbekanntenen α,β -Dialkylstilbenchinonen. Man kann sowohl von den cis- als auch von den trans-Verbb. ausgehen. Als Oxydationsmittel benützt man PbO_2 , $FeCl_3$, Ag_2O u. bes. Pb-Tetraacetat (I). Die Oxydation wird vorzugsweise bei gewöhnlicher Temp. u. in einem inerten Lösungsm., wie Ae., Chlf., Bzl. oder Äthylacetat, durchgeführt. Es bildet sich zunächst eine grünblaue Chinhydronverb., die leicht in die gelbrote Chinonverb. übergeht. Die α,β -Dialkylstilbenchinone haben starke östrogene Wirkung. Bei der katalyt. Red. gehen sie unter Aufnahme von 1 Mol. H_2 vorwiegend in die viel stärker östrogenen trans-1.2-Di-(p-oxyaryl)-1.2-dialkyläthylene über. — Behandlung der Dialkylstilbenchinone mit Säuren oder Alkalien führt zu östrogenen 2.3-Di-(p-oxyaryl)-butadienen-(1.3); die aus diesen Verbb. erhältlichen 1.2-Di-(p-oxyaryl)-1.2-dialkyläthane sind bes. östrogen. Sie entstehen zu 50 oder mehr % in der Mesoform, die wesentlich wirksamer ist als die racemische. — Z. B. werden 3,7 Gewichtsteile *Diäthylstilböstrol* [1.2-Di-(p-oxyphenyl)-1.2-diäthyläthylen] in einem Gemisch von 50 (Volumenteilen) Chlf. u. 40 Ae. gelöst, unter Rühren nach u. nach mit 6,2 I versetzt, die Lsg. vom Nd., der hauptsächlich aus Pb-Diacetat besteht, befreit, mit konz. $NaHCO_3$ -Lsg. versetzt, mit Na_2SO_4 getrocknet u. im Vakuum eingedampft. α,β -Diäthylstilbenchinon (II), rotbraunes, in Ae., A. u. Äthylacetat leicht lösl. Harz. — Für die Weiterbehandlung braucht II nicht isoliert zu werden. Vielmehr kann man die vom Nd. befreite Lsg. mit 150 Ae. verdünnen u. mit 65 nNaOH verrühren. Dabei fällt 1.4-Dimethyl-2.3-di-(p-oxyphenyl)-butadien-(1.3) nach Neutralisierung aus, F. 184—185°. Diacetat, F. 147—148°. — Aus 1.2-Di-(p-oxyphenyl)-1.2-dimethyläthylen α,β -Dimethylstilbenchinon, dann 2.3-Di-(p-oxyphenyl)-butadien-(1.3), F. 166—167°; Diacetat, F. 129—130°. — Die Umlagerung von II kann auch mit nH_2SO_4 erfolgen. Hierbei entsteht ein 1.4-Dimethyl-2.3-di-(p-oxyphenyl)-butadien-(1.3) vom F. 184—185°, das wahrscheinlich ein cis-trans-Isomeres des *Dienöstrols*, F. 226—227°, ist u. als *Isodienöstrol* (III) bezeichnet wird. — Aus III durch Hydrierung in Ggw. von Pd-Kohle das *Hexöstrol* in mehr als 50% ig. Ausbeute in Form des *Meso-1.2-di-(p-oxyphenyl)-1.2-diäthyläthan*, F. 180—183°. Aus der Mutterlauge die *rac. Form* in kleinen Mengen. — Durch katalyt. Red. von 2.3-Di-(p-oxyphenyl)-butadien-(1.3) in analoger Weise *Meso-1.2-di-(p-oxyphenyl)-1.2-dimethyläthan*, F. 226—230°. (F. P. 912 370 vom 16/7. 1945. ausg. 7/8. 1946. Schwed. Prior. 23/8. 1944.) 832.4806

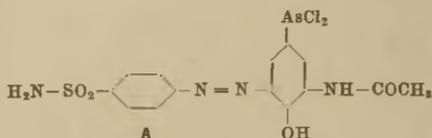
I. R. Geigy A. G., Schweiz, *Herstellung basischer Ester von Monoalkylisobutyllessigsäuren*. Man führt Monoalkylisobutyllessigsäuren oder ihre funktionellen Derivv. (Halogenide, Ester, Anhydride usw.) durch Umsetzung mit am N-Atom tert. substituierten Aminoalkoholen in ihre Aminoalkylester über. Auch kann man reaktionsfähige Ester der Aminoalkohole mit den Säuren oder ihren Salzen umsetzen; oder aus den Monoalkylisobutyllessigsäuren zunächst die Halogenalkylester herstellen u. diese mit sek. Amiren behandeln. — Z. B. rührt man in 6 (Teile) *Diäthylaminoäthanol* 9 n-Propylisobutyllessigsäurechlorid (oder die entsprechende Menge Bromid) ein, erhitzt kurze Zeit auf 160°, versetzt mit W., extrahiert mehrmals mit Ae., macht die Base mit NH_3 frei u. destilliert. Kp_{10} 145—147°. In analoger Weise die Ester mit *Dimethylaminoäthanol* (Kp_{12} des Esters 117—120°), *Dimethylaminopropanol* (Kp_{11} 130—132°), *Diäthylaminopropanol* (Kp_{11} 148 bis 150°), *Piperidinoäthanol* (Kp_{11} 155—158°), *Piperidinopropanol*, *Dimethyl- oder Methyläthylaminocyclohexanol*, *Methyläthylaminoäthanol* oder -propanol, *Äthylpropylaminoäthanol* oder -propanol, *Methylpropylaminoäthanol* oder -propanol. — *Liechitzyllessigsäure* wird mit β -Chloräthyläthylamin in Essigsäure bei Ggw. von K_2CO_3 umgesetzt, aus dem Reaktionsprod. eine Base vom $Kp_{0,8}$ 98—99° freigesetzt. *Analoge Ester* aus n-Butylisobutyl- u. n-Amylisobutyllessigsäure. — Aus *Diisobutyllessigsäurechlorid* (I) oder -bromid u. Äthylchlorhydrin in Ggw. von Pyridin der β -Chloräthylester der *Diisobutyl-*

essigsäure; hieraus mit Piperidin ein Prod. vom Kp._{0,5} 115—117°. — Aus I u. Dimethylaminopropanol Diisobutyllessigsäuredimethylaminopropylester, Kp.₁₂ 137—139°. Aus I u. Diäthylaminopropanol ein Ester vom Kp.₁₁ 152—155°. Antispasmod. Eigenschaften. (F. P. 906 283 vom 3/8. 1944, ausg. 28/12. 1945. Schwz. Prior. 4/8. 1943.) 832.4806

Jan Rosický, Tschechoslowakei, *Herstellung basischer Äther*. Diarylessigsäuren, die am α -C-Atom durch sek. aliphat. oder alicycl. Amine oder durch prim., am N asymm. disubstituierte Alkylendiamine substituiert sind, werden mit Alkalinen verestert. Die Diarylessigsäuren tragen entweder keinen weiteren Kernsubstituenten oder enthalten außerdem in den Phenylresten in m- oder p-Stellung Alkoxy- oder Oxymethylenoxygruppen. Die den α -Substituenten liefernden Amine sind z. B. Dimethyl-, Diäthyl-, Diallylamin, Piperidin, Morpholin, Diäthyläthylendiamin, N-(β -Aminoäthyl)-piperidin usw. Für die Veresterung werden vorzugsweise Alkamine mit tert. Amino- u. prim. oder sek. Alkoholgruppe verwendet, wie Dialkylaminoäthano-, -propanole, Piperidinoäthano-, Dialkylamino-(4)-butanole-(2), Tropin usw. Es werden z. B. die Säurechloride mit den Alkalinen oder die Säuren bzw. ihre Salze mit Dialkylaminoalkylhalogeniden umgesetzt, usw. — Die neuen Verbb. geben mit W. lösl. Salze. In manchen Fällen überschreitet ihre spasmolyt. Wrkg. die von Papaverin; außerdem haben sie eine zentrale u. analget. Wirkung. — Z. B. werden 5,5 g Diphenylchloroessigsäureäthylester (II), 1,46 g Diäthylamin u. 4 g K₂CO₃ in 26 ccm Aceton 10 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Dann läßt man über Nacht stehen, nimmt den Rückstand auf, dampft ein, verseift den Ester mit alkohol. KOH, nimmt in W. auf, entfärbt, macht mit HCl kongosauer. Diphenyldiäthylaminoessigsäure (I), F. 104°. 14,15 g I, 6,8 g β -(Diäthylamino)-äthylchlorid (III), 10 g K₂CO₃ u. 40 ccm trockenes Aceton werden unter zeitweiligem Rühren 24 Stdn. am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann saugt man ab, leitet HCl durch die Lsg. bis zur kongosauen Rk. u. fällt den Nd. mit Aceton. Diphenyldiäthylaminoessigsäurediäthylaminoäthylesterhydrochlorid (VI), F. 160°. Zur Herst. von II werden 16 g Diphenylglykolsäure mit 30 g PCl₅ 2 Stdn. bei 120° am Rückfluß zum Sieden erhitzt u. die entstehende Diphenylchloroessigsäure, F. 49—50°, Kp.₅ 172—175°, mit A. in der Kälte behandelt. — Aus II u. Piperidin Diphenylpiperidinoessigsäureäthylester, dann die freie Diphenylpiperidinoessigsäure (IV), die mit III zu Diphenylpiperidinoessigsäurediäthylaminoäthylesterhydrochlorid, F. 162°, umgesetzt wird. — Aus I u. β -Piperidinoäthylchlorid (V) Diphenyldiäthylaminoessigsäurepiperidinoäthylesterhydrochlorid, F. 167°. — Aus IV u. V Diphenylpiperidinoessigsäurepiperidinoäthylesterhydrochlorid, F. 167,5°. — Aus II u. Diäthyläthylendiamin ein Ester, der zu Diphenyldiäthylaminoäthylaminoessigsäure, F. 105°, verseift wird. Hieraus mit III Diphenyldiäthylaminoäthylaminoessigsäurediäthylaminoäthylesterhydrochlorid, F. 148°. — Aus II u. V ein Ester, der zu Diphenylpiperidinoäthylaminoessigsäure, F. 113—114°, verseift wird. Hieraus mit III Diphenylpiperidinoäthylaminoessigsäurediäthylaminoäthylestermonohydrochlorid, F. 158°. — Aus Dianisyldiäthylaminoessigsäure u. III Dianisyldiäthylaminoessigsäurediäthylaminoäthylesterhydrochlorid, F. 168°. — I-Chlorid kann mit Diäthylaminoäthylalkohol zu VI umgesetzt werden. (F. P. 895 407 vom 9/6. 1943, ausg. 24/1. 1945, D. Prior. 30/5. 1942.) 832.4806

Mouneyrat & Cie. (Erfinder: Mouneyrat), Frankreich (Seine), *Herstellung von Derivaten von Phenylchlorarsin*. Eine Arsinsäure wird mit der eben ausreichenden Menge SO₂ in Ggw. von HCl u. alkohol. J₂-Lsg., die als Katalysator dient, umgesetzt. Die Phenylchlorarsine lassen sich durch Behandlung mit Camphosulfonsäure in ihre Camphosulfonate überführen; gibt man NaHCO₃ zu, so entstehen die Camphosulfonate der entsprechenden Arsenoxyde. Mit Zuckern geben die Phenylchlorarsine Kondensationsprodukte. — Z. B. löst man 37 g 3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure (I) in 260 ccm konz. HCl, gibt Tierkohle zu, filtriert, versetzt mit 80 ccm einer NaHSO₃-Lsg. (D. 1,24) u. erwärmt auf 30°. Dann filtriert man, läßt in das Filtrat 10—20 Tropfen 5%ig. alkohol. J₂-Lsg. eintropfen und reinigt das ausfallende Dichlorarsin durch Lösen in W. u. Fällen mit HCl. Anstatt von I kann man von 3-Nitro-4-oxyphenylarsinsäure ausgehen, diese zu I reduzieren u. direkt zu 3-Amino-4-oxyphenylchlorarsinhydrochlorid (III) weiter umsetzen. — Aus 3-amino-4-oxyphenylarsinsäurem Na u. KOON wird zunächst 3-Ureido-4-oxyphenylarsinsäure hergestellt; hieraus 3-Ureido-4-oxyphenyldichlorarsin. — Aus 3-Acetylamino-4-äthoxyphenylarsinsäure 3-Acetylamino-4-äthoxyphenyldichlorarsin. — Aus 3-Nitro-4-oxyphenylarsinsäure durch Rk. mit Glykolchlorhydrin 3-Nitro-4-(β -oxyäthoxy)-phenylarsinsäure, dann durch Red. 3-Amino-4-(β -oxyäthoxy)-phenylarsinsäure, die zu 3-Amino-4-(β -oxyäthoxy)-phenyldichlorarsin umgesetzt wird. — Aus 4-Oxy-3,5-dichlorphenylarsinsäure 4-Oxy-3,5-dichlorphenyldichlorarsin. — Aus 3-Amino-4-oxy-5-methoxyphenylarsinsäure 3-Amino-4-oxy-5-methoxyphenyldichlorarsin. — Aus 3-Amino-4,5-dimethoxyphenylarsinsäure 3-Amino-4,5-dimethoxyphenyldichlorarsin. — Aus N-Phenylglycinamid-parsinsäure (Tryparsamid) N-Phenylglycinamididichlorarsin. — Aus 3-Carbäthoxyamino-

4-oxyphenylarsinsäure 3-Carbäthoxyamino-4-oxyphenyldichlorarsin. — *p*-Aminobenzolsulfonsäureamid (II) wird diazotiert, mit 3-acetylamino-4-oxyphenylarsinsäurem Na zu 4-Sulfonamidophenylazo-2'-oxy-3'-acetylamino-5'-arsinsäure gekuppelt u. diese in 4-Sulfonamidophenylazo-2'-oxy-3'-acetylamino-5'-dichlorarsin (A) übergeführt. Ähnliche Verbb. wie mit II werden mit *p*-Aminobenzolsulfonamidothiazol, -pyrimidin, -methylpyrimidin usw. gewonnen. — Die Kondensationsprodd. mit Zuckern (Glucose, Saccharose usw.) sind definierte Verbb., die für schmerzlose Injektion geeignete Lsgg. liefern: z. B. löst man 29 g III in 150 ccm Methanol, gibt 8,4 g



NaHCO₃ zu, filtriert nach beendeter CO₂-Entw. u. erhitzt das Filtrat mit 36 g Maltose am Rückfluß bis zur völligen Auflösung. Dann wird filtriert, im Vakuum eingedampft u. der hygroskop. Rückstand in Ampullen gefüllt. (F. P. 911 115 vom 3/1. 1945, ausg. 28/6. 1946.) 832.4806

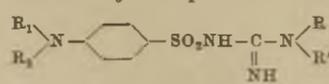
F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., Schweiz, Herstellung quaternärer Salze des Esters (I) aus Dimethylcarbaminsäure und *o*-Dimethylaminophenol. Der Ester wird mit Alkylhalogeniden oder Dialkylsulfaten behandelt. — Z. B. erhält man aus I u. Methylbromid den Dimethylcarbaminsäureester von *o*-Oxyphenyltrimethylammoniumbromid, F. 162^o. — Mit Methyljodid bzw. Dimethylsulfat die Dimethylcarbaminsäureester von *o*-Oxyphenyltrimethylammoniumjodid bzw. *o*-Oxyphenyltrimethylammoniummethylsulfat, FF. 178 bzw. 148^o. — Heilmittel. (F. P. 912 299 vom 12/7. 1945, ausg. 5/8. 1946. Schwz. Prior. 15/6. 1944.) 832.4806

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung einer Molekularverbindung von Sulfanilamid (I), dad. gek., daß äquimol. Mengen von I u. KSCN (II) in der Schmelze oder durch Auflösen in einem organ. Lösungsm. miteinander umgesetzt werden. — Beispiel: 43 g I u. 24 g II werden in 230 ccm warmem A. (96% ig) gelöst. Kristalle vom F. 153—156^o. — Das Verf. gestattet die Gewinnung von reinem I, da in I enthaltene Nebenprodd., wie *m*-Aminobenzolsulfonamid u. Diaminodiphenylsulfon, mit II keine Additionsverbb. liefern. — Das Prod. kann als Chemotherapeuticum verwendet werden. (F. P. 891 663 vom 19/8. 1942, ausg. 15/3. 1944. D. Prior 22/8. 1941.) 832.4806

Soc. Immeubles Paul Potin Christophe, Frankreich, Herstellung von Thioacylderivaten von Sulfonamiden. Ein Alkalihydrosulfid wird mit einem Sulfonamid umgesetzt, das am N-Atom der Sulfonamidgruppe durch einen Acylrest substituiert ist, der ein reaktionsfähiges Atom trägt. — Herst. von *p*-Acetylamino-phenylmonochloracetylsulfonamid (I), CH₃CO·NH·C₆H₄·SO₂·NH·CO·CH₂Cl: 100 g P₂O₅ werden mit 100 g *p*-Acetylamino-benzolsulfonsäureamid gemischt u. das Gemisch bei 80^o in 150 g geschmolzene Monochloressigsäure unter Rühren in kleinen Anteilen eingetragen. Temp. 100^o. Nach 1 Stde. läßt man erkalten, gießt in 500 ccm W., wäscht das Prod., suspendiert es in 500 ccm W., macht mit NaOH phenolphthaleinalkal., neutralisiert mit H₂SO₄, filtriert, säuert an. — *p*-Aminophenylthioglykolsulfonamid (II): 300 g I, F. 250^o, werden mit 900 ccm W. vermengt u. nach u. nach in eine Lsg. gegeben, die 1 Liter KSH-Lsg. (14—15% ig.) u. 3 Liter W. enthält. Man erhitzt 20 Min. auf dem Wasserbad u. gibt ZnSO₄ zu. Das Zn-Salz des Thioglykolsäurederiv. wird mit HCl zersetzt. Acetylamino-benzolsulfonsäurethioglykolsäureamid, F. 240^o. Hieraus durch Hydrolyse mit NaOH das Thioglykolsäurederiv. von *p*-Aminobenzolsulfonamid (II), F. 160—165^o. Mit AgNO₃ in Ggw. von NaOH u. Na-Acetat das Na-Salz der Ag-Verb. von der Formel NH₂-C₆H₄-SO₂-N(Na)-CO-CH₂-S-Ag. In ähnlicher Weise wird das Au-Salz erhalten. (F. P. 896 443 vom 18/3. 1943, ausg. 21/2. 1945.) 832.4806

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc (Erfinder: Léon Ninet), Frankreich (Seine), Herstellung von *p*-Aminobenzolsulfonyl-*N*-guanidin und seinen Substitutionsprodukten.

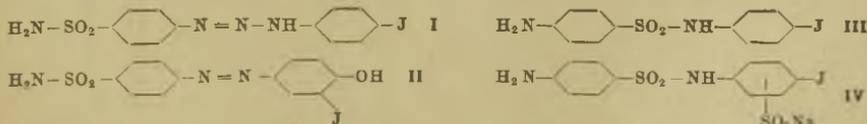
Die Verbb. entsprechen der nebenst., allg. Formel (R bedeutet Wasserstoff oder Alkyl, R' Wasserstoff, eine Alkyl-, Amino- oder Oxygruppe, R₁ u. R₂ sind H-Atome, KW-stoff-Reste oder Acylgruppen). Sie werden durch Einw. von NH₃, einem prim. oder sek. Amin, von Hydrazin oder Hydroxylamin auf ein in *p*-Stellung durch eine NH₂-Gruppe oder einen in eine solche überführbaren Rest substituiertes Benzolsulfonylcyanamid gewonnen. — Z. B. erhitzt man 5 g *p*-Aminobenzolsulfonylcyanamid (I) mit 50 ccm alkohol. 5nNH₃-Lsg. im Autoklaven 39 Stdn. auf 110^o. *p*-Aminobenzolsulfonyl-*N*-guanidin, F. 186—187^o. — Aus I u. Monoäthylamin *p*-Aminobenzolsulfonyl-*N*-äthyl-*N*'-guanidin, F. 153—154^o. — Aus I u. Diäthylamin *p*-Aminobenzolsulfonyl-*N*-diäthyl-*N*'-guanidin, F. 141—142^o. — Aus



I u. *Hydrazinhydrat p-Aminobenzolsulfonyl-N-amino-N'-guanidin*, F. 203—204^o. — I wird durch Umsetzung von p-Acetylaminobenzolsulfochlorid mit Cyanamid bzw. Mono-Cyanamid u. Hydrolyse des dabei entstehenden p-Acetylaminobenzolsulfonylcyanamids gewonnen. — *Heilmittel u. Zwischenprodukte*. (F. P. 913 967 vom 30/12. 1943, ausg. 25/9. 1946.) 832.4806

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Diarylsulfonderivaten*. Man kondensiert 4-Nitroarylhalogenide, die Alkylsulfonreste als Kernsubstituenten enthalten können, mit Salzen von Arylmercaptanverbb., die ebenfalls Alkylsulfonreste u. in 4-Stellung zur Mercaptogruppe einen in eine Aminogruppe überführbaren Rest tragen können, wobei man die Ausgangsstoffe so wählt, daß in den entstehenden Thioäthern mindestens eine kerngebundene Alkylsulfongruppe vorliegt; dann oxydiert man die Thioäthergruppe zur Sulfongruppe u. entwickelt gegebenenfalls aus den vorhandenen stickstoffhaltigen Resten Aminogruppen. Es ist auch möglich, anstatt der Arylmercaptanverbb. die entsprechenden Salze von Arylsulfinsäuren zur Kondensation zu benutzen. In diesem Fall gelangt man direkt zum Sulfon. Die Ausgangsstoffe können an Stelle von Alkylsulfongruppen entsprechende Alkylsulfoxyd- oder Alkylsulfidgruppen enthalten; diese werden dann zu Sulfongruppen oxydiert. Die neuen Verbb. entsprechen der nebenst. allg. Formel, in der G u. G' Aminogruppen oder in solche Gruppen umwandelbare stickstoffhaltige Reste bedeuten. Als Ausgangsstoffe eignen sich z. B. 1-Nitro-4-chlor- oder -4-brombenzol, 5-Nitro-2-chlor- oder -2-bromphenylmethylsulfon, 5-Nitro-2-chlorphenyläthyl- oder -isopropyl- oder -oxyäthyl- oder -diäthylaminoäthylsulfon, 5-Nitro-2-chlorphenylsulfonessigsäureäthylester; Phenyl-, 4-Nitrophenyl-, 4-Acetylaminophenyl-, 4-Propionylaminophenylmercaptan, 4-Nitro-2-methylsulfonylmercaptan, 4-Nitro-2-äthylsulfonylmercaptan; Benzol-, 4-Nitrobenzol-, 4-Acylaminobenzolsulfinsäuren. — Die Verbb. sind Chemotherapeutika gegen Bakterien u. andere Parasiten, bes. gegen durch Streptokokken, Gonokokken u. Pneumokokken sowie durch anaerobe Mikroorganismen hervorgerufene Infektionen an Menschen u. Tieren. — Z. B. werden 23 (Teile) Na in 2500 Voll. Methanol gelöst, die Lsg. mit 155 p-Nitrophenylmercaptan (I) am Rückfluß bis zur völligen Aufslg. erhitzt, in Anteilen mit 236 2-Chlor-5-nitrophenylmethylsulfon versetzt, $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückfluß gekocht. p p'-Dinitro-o-methylsulfonyldiphenylthioäther, F. 223—227^o. Hieraus durch Oxydation mit HNO₃ p p'-Dinitro-o-methylsulfonyldiphenylsulfon, F. 212—214^o, das als solches bereits chemotherapeut. wirksam ist u. mit Sn u. HCl zu p p'-Diamino-o-methylsulfonyldiphenylsulfon red. werden kann. F. 184—185^o. Diacetylaminoverb., F. 211—212^o. — Aus 2-Chlor-5-nitrophenyläthylsulfon u. I p p'-Dinitro-o-äthylsulfonyldiphenylthioäther, dann p p'-Dinitro-o-äthylsulfonyldiphenylsulfon, dann p p'-Diamino-o-äthylsulfonyldiphenylsulfon u. die Diacetylaminoverbindung. — Weiter sind aufgeführt: p-Nitro-o-methylsulfonyldiphenylsulfon; p-Amino-o-methylsulfonyldiphenylsulfon; p p'-Di-(propionylamino)-o-methylsulfonyldiphenylsulfon; p p'-Diamino-o-(β-oxyäthylsulfonyl)-diphenylsulfon; p-Nitro-p'-amino-o-(β-diäthylaminoäthylsulfonyl)-diphenylsulfon; p p'-Diamino-o-(carboxymethylsulfonyl)-diphenylsulfon. (F. P. 895 254 vom 7/6. 1943, ausg. 19/1. 1945. D. Priorr. 8/6. 1942.) 832.4806

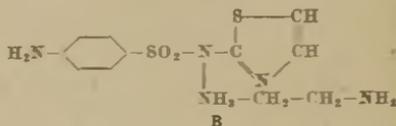
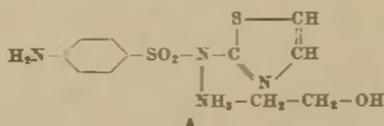
Ramon de Montaner, Spanien, *Herstellung neuer Sulfonamidderivate*, die ein oder mehrere Jodatome in einer aliph. Kette oder an einen Benzol-, Naphthalin-, Pyridin-, Thiazol-, Pyrimidinkern usw. gebunden enthalten. Z. B. diazotiert man p-Aminobenzolsulfonamid in schwefelsaurer Lsg. u. kuppelt die Diazoniumverb. mit p-Jodanilin zu 1-Sulfonamidophenyl-4-diazoamido-p-jodbenzol (I) oder mit o-Jodphenol zu 1-Sulfonamidophenyl-4-azo-(m-jod-p-oxy)-benzol (II); oder man setzt gleiche Mengen an p-Acetylaminobenzolsulfonsäurechlorid u. p-Jodanilin zu p-Acetylaminobenzolsulfon-(p'-jodphenyl)-amid um u. verseift diese Verb. zu p-Aminobenzolsulfon-(p'-jodphenyl)-amid (III). Aus III durch Einführung einer Sulfonsäure-Na-Salzgruppe die Verb. IV. — *Heilmittel*.



(F. P. 902 568 vom 10/3. 1944, ausg. 4/9. 1945. Span. Priorr. 12/3. 1943 u. 22/1. 1944.) 832.4806

Mouneyrat & Cie. (Erfinder: **Antoine Mouneyrat**), Frankreich (Seine), *Herstellung von Sulfonamidderivaten*. p-Aminobenzolsulfonamid u. seine N-Substitutionsprodd. von der Art der Sulfapyridine, -pyrimidine, -thiazole werden mit NH₃ oder aliph., arom. oder

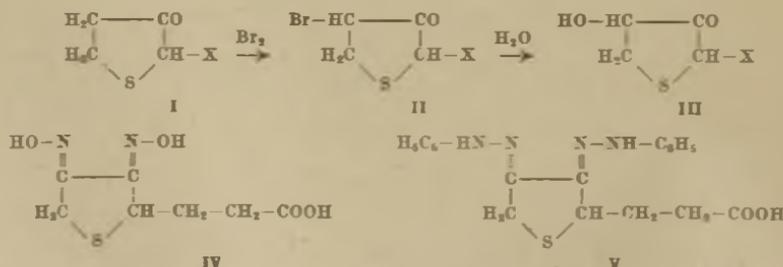
heterocycl. Aminen zu Ammoniumsalzen umgesetzt. Die Rk. wird durch den sauren Charakter der Sulfonamidfunktion ermöglicht; dabei bewahrt sich die in p-Stellung befindliche Aminfunktion genügend Basizität, um mit starken Säuren, wie HCl, H₂SO₄, Camphosulfonsäure, wasserlösl. Verbb. zu bilden. Die Amine müssen, um mit den Sulfonamiden eine Bindung eingehen zu können, eine ziemlich betonte Alkalinität aufweisen u. können auch noch andere Funktionen enthalten. Geeignet sind alle prim. Amine, ferner prim., sek. u. tert. Aminoalkohole, Aminophenole, Hydrazin, Phenylhydrazin, Hydroxylamin, Aminoacetale, Aminoaldehyde, Aminoketone, Guanidine, Aminoguanidine, Ester von Aminocarbonsäuren, Cyanamid, Carbazid, Semicarbazid usw. Die Herst. erfolgt im allg. in der Weise, daß in 50 ccm W. auf dem sd. Wasserbad je 1/10 Mol Amin u. Sulfonamid gelöst werden, die Lsg. mit Kohle entfärbt, filtriert u. der krystallin. Nd. aus dem Filtrat abgetrennt wird. — Beispiele für die Herst. der Salze von *p*-Aminobenzolsulfonamidopyridin (II), *p*-Aminobenzolsulfonamidothiazol (I), 2-(*p*-Aminobenzolsulfonamido)-4-methylpyrimidin (III) u. Sulfothioharnstoff mit NH₂; von I mit Monoäthanolamin (Formel A); von I mit Äthylendiamin (Formel B); leicht lösl. Hydrochlorid) oder



Diäthylentriamin (analoge Verbb. aus diesen Aminen mit Sulfamid, II, Sulfoharnstoff, Sulfapyrimidin); von Anilin, Aminopyridin, Aminothiazol, 2-Amino-4-methylpyrimidin mit diesen Sulfonamiden; von Guanidin oder *o*-Aminophenol mit I; von III mit Monoäthanolamin, usw. — Verwendung für intramuskuläre oder intravenöse Injektionen. (F. P. 912 428 vom 27/2. 1945, ausg. 8/8. 1946.) 832.4806

Schering A. G., Deutschland, Herstellung von Sulfonamidderivaten. Sulfonamide, die in ihrer funktionellen Gruppe einen heterocycl. Rest, z. B. einen Pyridin-, Thiazol-, Pyrimidin-, Thiodiazol- oder Pyrazinrest, tragen u. noch weitere Substituenten enthalten können, werden mit Aldehydbisulfiterverb. umgesetzt. — Z. B. werden 2 g NaHSO₃ in 15 ccm W. gelöst, die Lsg. mit 2 ccm Formaldehyd (40 vol.-%ig.), dann mit 5 g *p*-Aminobenzolsulfonamidopyrimidin (I) versetzt u. das Gemisch 24 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Formaldehydnatriumbisulfiterverb. von I; die Verb. ist leicht in W. lösl. (pH ~ 5) u. gibt mit Alkali neutrale Lösungen. — In ähnlicher Weise entsteht die Acetaldehydnatriumbisulfiterverb. von I. — Aus Traubenzucker, NaHSO₃ u. I die Glucosenatriumbisulfiterverb. von I. (F. P. 891 637 vom 2/3. 1943, ausg. 13/3. 1944. D. Prior. 3/3. 1942.) 832.4806

F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., Schweiz, Herstellung von Derivaten von 3-Keto-4-oxythiophan, ihren Dioximen und Osazonen. Verbb. der Formel I, in der X ein aliph. Rest, wie -CH₂·CH₂·COOC₂H₅, -CH₂·CH₂·CH₂·OCH₃, -(CH₂)₄·OCH₃ oder -(CH₂)₄·CN, ist, werden in halogenierte Ketone II übergeführt, diese zu Verbb. III hydrolysiert u. aus den so entstehenden 3-Keto-4-oxythiophanen gegebenenfalls ihre Dioxime u. Osazone hergestellt. — Z. B. versetzt man 2,8 (Teile) 2-(β-Carboxyäthyl)-thiophanon-(3) mit 40 W. u. 1 CaCO₃, leitet in die Lsg. bei 0° unter Rühren innerhalb 2 Stdn. mittels eines CO₂-Stromes 0,9 Vol.-Teile Br₂-Dämpfe ein, verdünnt mit etwas W., sättigt mit NaCl, läßt einige Stdn. stehen. 2-(β-Carboxyäthyl)-4-oxythiophanon-(3), gelbe Krystalle vom F. 129—130°. Hieraus mit Hydroxylaminhydrochlorid in Ggw. von K-Acetat das Dioxim IV, F. 195—196°, mit Phenylhydrazin das Osazon V, Zers. oberhalb 120°. — Aus 2-(δ-



Methoxybutyl)-thiophanon-(3), F. 102—103°, 2-(δ-Methoxybutyl)-4-oxythiophanon-(3); Dioxim, F. 188—189°; Phenylsazon, F. 141°. Aus 2-(δ-Carboxybutyl)-thiophanon-(3) ein Prod. vom F. 117—118°, das ammoniakal. AgNO₃-Lsg. energ. reduziert. — Ausgangs-

stoffe für die *Synth. von Verb. der Biotinreihe.* (F. P. 904 117 vom 8/5. 1944, ausg. 26/10. 1945. Schwz. Prior. 2/7. 1943.) 832.4809

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Herstellung neuer Imidazoline. Man gewinnt 2-(*N*-Aryl-*N*-aralkylaminoalkyl)-imidazoline dadurch, daß man reaktionsfähige Ester von 2-Oxyalkylimidazolinen mit *N*-Aryl-*N*-aralkylaminen, gegebenenfalls in Ggw. von Verdünnungs- u./oder Kondensationsmitteln, umsetzt. — Z. B. erhitzt man 15,4 (Teile) 2-Chlormethylimidazolinhydrochlorid mit 45,8 *N*-Benzylanilin(I) u. 150 A. im Ölbad auf 100—110°, hält die M., nachdem der A. abdest. ist, noch 3 Stdn. bei dieser Temp., behandelt sie mit W. u. 10 NaHCO₃, extrahiert I mit Ae., neutralisiert die wss. Lsg. mit verd. HCl, dampft sie ein u. extrahiert den Rückstand mit Alkohol. 2-(*N*-Phenyl-*N*-benzylaminomethyl)-imidazolinhydrochlorid, F. 227—229°. — In analoger Weise werden hergestellt: 2-[*N*-(2'-Methoxyphenyl)-*N*-benzylaminomethyl]-imidazolinhydrochlorid, F. 168—189°; 2-[*N*-(4'-Methoxyphenyl)-*N*-benzylaminomethyl]-imidazolinhydrochlorid, F. 206—208°; 2-[*N*-(2'-Äthoxyphenyl)-*N*-benzylaminomethyl]-imidazolinhydrochlorid, F. 187—188°; 2-[*N*-(4'-Äthoxyphenyl)-*N*-benzylaminomethyl]-imidazolinhydrochlorid, F. 216—218°; 2-[*N*-Naphthyl-(1')-*N*-benzylaminomethyl]-imidazolinhydrochlorid, F. 207—209°; 2-(*N*-Phenyl-*N*-phenyläthylaminoäthyl)-imidazolinhydrochlorid, F. 220 bis 222°; 2-(*N*-Phenyl-*N*-benzylaminopropyl)-imidazolinhydrochlorid, F. 193—195°. — *Pharmazeutica mit anti-allerg. Wrkg. u. Zwischenprodukte.* (F. P. 908 813 vom 18/1. 1945, ausg. 19/4. 1946. Schwz. Prior. 23/3. 1944.) 832.4806

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Herstellung von tertiären Arylaminen. Man setzt reaktionsfähige Ester von Alkoholen mit Monosalzen von Verb. der Formel X—R—Y, in der R einen Alkylenrest, X eine sek. Arylamino-Gruppe, deren N-Atom an R gebunden ist, u. Y eine stärker bas. Gruppe bedeuten, um. Als Monosalze eignen sich solche von Halogenwasserstoffsäuren, H₂SO₄, HNO₃, Alkyl-, Aralkyl-, Arylsulfonsäuren usw. Die Arylreste können durch Alkyl-, Alkenyl-, NO₂-, freie, veresterte oder verätherte Oxygruppen substituiert sein; der Rest R kann n., verzweigt oder auch Teil eines Ringes sein. Y ist eine prim., sek. oder tert. Aminogruppe, z. B. der Rest eines Mono- oder Dialkylamins, einer Piperidin-, Morpholin-, Guanidin-, Amidin-, Imidazolin- oder Tetrahydropyrimidinverbindung. Brauchbare Alkoholester sind solche von Halogenwasserstoff-, Alkyl-, Aralkyl- oder Arylsulfonsäuren; der Alkoholrest kann aliphat., araliphat., alicycl. oder heterocycl. sein. Die Rk. erfolgt in Ggw. oder Abwesenheit von Verdünnungsmitteln u. Katalysatoren. — Z. B. erhitzt man 20 (Teile) *N*-(β-Dimethylaminoäthyl)-anilinmonohydrochlorid mit 7 Allylbromid in 50 absol. A. einige Stdn. zum Sieden, dest. den A. ab, nimmt den Rückstand in W. auf, gibt Alkali zu, extrahiert mit Ae., dest. den Rückstand. *N*-Allyl-*N*-(β-dimethylaminoäthyl)-anilin, Kp.₁₁ 138—141°; Monohydrochlorid, F. 160—161°. — *N*-(γ-Diäthylaminopropyl)-anilinhydrochlorid (F. 122—123°; aus Anilin u. γ-Diäthylaminopropylchloridhydrochlorid) wird mit Benzylchlorid (I) zu *N*-Benzyl-*N*-(γ-diäthylaminopropyl)-anilin, Kp.₁₀ 218—219°, umgesetzt. Monohydrochlorid, F. 131—132°. Die gleiche Verb. aus Benzylbromid oder Benzylalkohol-p-toluolsulfonsäureester. — *N*-(γ-Dimethylaminopropyl)-2-anisidinmonohydrochlorid (F. 152—153°; aus γ-Dimethylaminopropylchloridhydrochlorid u. 2-Anisidin) wird mit I zu *N*-Benzyl-*N*-(γ-dimethylaminopropyl)-2-anisidin, Kp.₁₁ 208—210°, umgesetzt; Monohydrochlorid, F. 151—152°. — Aus *N*-(β-Methylaminoäthyl)-anilinmonohydrochlorid u. I *N*-Benzyl-*N*-(β-methylaminoäthyl)-anilin, Kp.₁₃ 210—213°; Monohydrochlorid, F. 174 bis 175°. Durch Methylierung der Base mit Dimethylsulfat *N*-Benzyl-*N*-(β-dimethylaminoäthyl)-anilin; Monohydrochlorid, F. 200—202°. Diese Verb. erhält man auch aus *N*-(β-Dimethylaminoäthyl)-anilinmonohydrochlorid u. I. — Aus *N*-(β-Aminoäthyl)-anilin u. I *N*-Benzyl-*N*-(β-aminoäthyl)-anilin, Kp.₁₄ 206—208°; Monohydrochlorid, F. 193—194°. Die *N*-Best. nach VAN SLYKE zeigt, daß die prim. NH₂-Gruppe nicht angegriffen wird. — Aus 2-(Phenylaminomethyl)-imidazolinmonohydrochlorid u. I 2-(*N*-Phenyl-*N*-benzylaminomethyl)-imidazolinhydrochlorid, F. 227—229°. — In analoger Weise entstehen: *N*-(β-Diäthylaminoäthyl)-*N*-äthylanilin, Kp.₁₁ 149—150°; *N*-(β-Diäthylaminoäthyl)-*N*-benzylanilin, Kp.₁₁ 209—210°; *N*-(β-Dimethylaminoäthyl)-*N*-benzyl-2-methylanilin, Kp.₁₁ 181 bis 184°; *N*-(β-Dimethylaminoäthyl)-*N*-benzyl-2-methoxy- bzw. -4-methoxyanilin, Kp.₁₁ 200 bis 206° bzw. Kp.₁₂ 219—221°; *N*-(β-Dimethylaminoäthyl)-*N*-benzyl-2-äthoxy-5-methylanilin, Kp.₁₁ 141—143°; *N*-(β-Dimethylaminoäthyl)-*N*-benzyl-2-äthoxyanilin, Kp.₁₀ 200 bis 203°; *N*-(β-Dimethylaminoäthyl)-*N*-phenyläthylanilin, Kp.₁₂ 210—211°; *N*-(β-Dimethylaminoäthyl)-*N*-(4'-methoxybenzyl)-anilin, Kp.₁₃ 225—227°; *N*-(β-Dimethylaminoäthyl)-*N*-(3'-methoxybenzyl)-anilin, Kp.₁₂ 217—218°; *N*-(β-Piperidinöthyl)-*N*-benzylanilin, Kp._{9,11} 201—205°; *N*-(β-Piperidinöthyl)-*N*-(3'-methoxybenzyl)-anilin, Kp._{9,8} 215—218°; 2-[*N*-(2'-Methoxyphenyl)-*N*-benzylaminomethyl]-imidazolinhydrochlorid, F. 168—169°; 2-[*N*-(4'-Methoxyphenyl)-*N*-benzylaminomethyl]-imidazolinhydrochlorid, F. 206—208°; 2-[*N*-(2'-Äthoxyphenyl)-*N*-benzylaminomethyl]-imidazolinhydrochlorid, F. 187—188°; 2-[*N*-(4'-

Äthoxyphenyl-N-benzylaminomethyl-imidazolinhydrochlorid, F. 216—218°; 2-[*N-Naphthyl*-(1)-*N-benzylaminomethyl*]-imidazolinhydrochlorid, F. 207—209°; 2-(*N-Phenyl-N-benzylaminopropyl*)-imidazolinhydrochlorid, F. 193—195°; 2-[β -(*N-Phenyl-N-benzylamino*)-*äthylamino*]-imidazolinhydrochlorid, F. 115—116°. — *Therapeutica u. Zwischenprodukte*. (F. P. 909 604 vom 7/3. 1945, ausg. 14/5. 1946. Schwz. Prior. 31/3. 1944.) 832.4806

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung neuer Pyridin- und Piperidinverbindungen*. Man setzt Monoarylacetonitrile, deren Acetonitrilrest mindestens ein H-Atom enthält, mit kernhalogenierten Pyridin- oder Piperidinverb. in Ggw. halogenabspaltender Kondensationsmittel um, ersetzt gegebenenfalls ein an dem mit der Nitrilgruppe verbundenen C-Atom befindliches H-Atom durch einen Alkylrest, führt die Nitrilgruppe der erhaltenen Verb. in einer oder mehreren Stufen in eine Carbonyl-, Ester-, Amid-, Keton- oder Methylenaminogruppe über, red. allenfalls die gewonnenen Pyridinverb. zu den entsprechenden Piperidinverb. u./oder führt am N-Atom der Pyridin- bzw. Piperidinverb. noch Substituenten ein. — Z. B. rührt man in eine Lsg. von 117 g *Phenylacetonitril* (II) u. 113 g 2-*Chlorpyridin* (I) in 400 ccm Toluol unter Kühlung allmählich 80 g NaNH_2 ein, erwärmt das Gemisch langsam auf 110—120°, hält es 1 Stde. bei dieser Temp., kühlt ab, versetzt mit W., extrahiert mit verd. HCl, macht mit konz. NaOH alkal., nimmt die sich ausscheidende M. in Essigester auf u. destilliert. α -*Phenyl- α -pyridyl*-(2)-*acetonitril* (IV), Kp._{0,5} 150—155°, F. 88—89°. — Aus 3-*Methoxyphenylacetonitril* u. I in analoger Weise α -(3-*Methoxyphenyl*)- α -*pyridyl*-(2')-*acetonitril* (X), F. 54—55°; aus 3,4-*Dimethoxyphenylacetonitril* u. I α -(3,4-*Dimethoxyphenyl*)- α -*pyridyl*-(2')-*acetonitril*, Kp._{0,2} 192—195°; aus 3,4-*Methylenedioxyphenylacetonitril* u. I α -(3,4-*Methylenedioxyphenyl*)- α -*pyridyl*-(2')-*acetonitril*, Kp._{0,15} 170—180°; aus *Naphthyl*-(1)-*acetonitril* u. I α -*Naphthyl*-(1)- α -*pyridyl*-(2')-*acetonitril*, F. 87°; aus α -*Phenyl- α -methylacetonitril* u. I α -*Phenyl- α -methyl- α -pyridyl*-(2)-*acetonitril* (IX), Kp._{0,2}, F. 145—150°; aus II u. 4-*Chlorpyridin* (III) α -*Phenyl- α -pyridyl*-(4)-*acetonitril* (XI), F. 76—77°; aus α -*Phenyl- α -äthylacetonitril* u. III α -*Phenyl- α -äthyl- α -pyridyl*-(4)-*acetonitril* (VIII), Kp.₁₁ 193°, aus II u. *N-Methyl-3-chlorpiperidin* α -*Phenyl- α -[N-methylpiperidyl*-(3)]-*acetonitril*, Kp._{0,2} 140 bis 145°. Die erwähnten α -*Phenyl- α -alkyl- α -pyridylacetonitrile* auch durch Alkylierung von α -*Phenyl- α -pyridylacetonitril* mit Alkylhalogeniden in Ggw. von NaNH_2 . — Gibt man 100 g IV in 400 ccm konz. H_2SO_4 , läßt über Nacht stehen, gießt auf Eis u. macht mit Na_2CO_3 alkal., so gewinnt man α -*Phenyl- α -pyridyl*-(2)-*acetamid* (V), F. 134°. Hieraus mit Dimethylsulfat das entsprechende *N-Methylpyridiniummethosulfat*, F. 165°. — 100 g V werden in 1 Liter Methylalkohol gelöst, auf dem Wasserbad 6 Stdn. mit gasförmiger HCl behandelt, die Lsg. eingengt, dann mit W. verdünnt u. mit Na_2CO_3 alkal. gemacht. α -*Phenyl- α -pyridyl*-(2)-*essigsäuremethylester* (VI), F. 74—75°. Mit A. der *Äthylester*, Kp._{0,4} 155—160°. Die beiden Ester auch direkt aus IV u. den Alkoholen mit gasförmiger HCl. — Durch Hydrierung von VI in Eisessig bei Ggw. eines Pt-Katalysators u. bei n. Temp. α -*Phenyl- α -piperidyl*-(2)-*essigsäuremethylester* (VII), Kp._{0,6} 135—137°. *N-Methylderiv.* (mit Formaldehyd u. Ameisensäure hergestellt) vom Kp._{0,4} 153°. VII auch auf folgendem Weg: Hydrierung von α -*Phenyl- α -pyridyl*-(2)-*acetamid* in Ggw. von Pt zu α -*Phenyl- α -piperidyl*-(2)-*acetamid* (Acetat, F. 158°), Verseifung mit sd. HCl zu α -*Phenyl- α -piperidyl*-(2)-*essigsäurehydrochlorid* (Zers. bei 248°), Veresterung mit Methylalkohol. Der entsprechende *Äthylester* gibt ein *Hydrochlorid* vom F. 173° u. ein *N-Methylderiv.* vom Kp._{0,4} 138—140°; der *n-Propylester* ein *Hydrochlorid* vom F. 181° u. ein *N-Methylderiv.* vom Kp._{0,3} 140°. In analoger Weise werden folgende Verb. hergestellt: α -*Phenyl- α -pyridyl*-(4)-*acetamid*, F. 154°; α -*Phenyl- α -pyridyl*-(2)- α -*methylacetamid*, F. 130°; α -*Phenyl- α -pyridyl*-(2)- α -*äthylacetamid*, F. 108°; α -*Phenyl- α -piperidyl*-(2)- α -*äthylacetamid*, F. 151 bis 152°; α -*Phenyl- α -pyridyl*-(4)-*essigsäuremethylester*, Kp._{0,3} 150° (?); α -*Phenyl- α -N-methylpiperidyl*-(4)-*essigsäuremethylester*, F. 63°; α -*Phenyl- α -pyridyl*-(2)-*essigsäure- β '-diäthylaminoäthylester*, Kp._{0,2} 160—163°; α -*Phenyl- α -piperidyl*-(2)-*essigsäure- β '-diäthylaminoäthylesterhydrochlorid*, F. 170°. — Aus *n-C₂H₅MgBr* u. VIII α -*Phenyl- α -pyridyl*-(4)-*di-n-propylketon*, Kp._{0,15} 110—115°. In analoger Weise aus IX u. *C₂H₅MgBr* [α -*Phenyl- α -pyridyl*-(2)-*äthyl*]-*n-propylketon*, F. 55°. — Man löst 20 g IX in 150 ccm abs. A. u. hydriert im Autoklaven bei 60—70° u. in Ggw. von Ni-Katalysator. β -*Phenyl- β -pyridyl*-(2)-*äthylamin* (XII), Kp._{0,15} 130°; *Hydrochlorid*, F. 210—211°, *Acetat*, F. 124°. Außerdem *Di*-[β -*phenyl- β -pyridyl*-(2)-*äthyl*]-*amin*, F. 84—85°; *Hydrobromid*, F. 140°, *Pikrat*, F. 179—180°. — In analoger Weise β -(3-*Methoxyphenyl*)- β -*pyridyl*-(2')-*äthylamin* (*Hydrochlorid*, F. 210—211°) u. *Di*-[β -(3-*methoxyphenyl*)- β -*pyridyl*-(2')-*äthyl*]-*amin* (*Pikrat*, F. 145°) aus X; ferner α -*Phenyl- α -pyridyl*-(4)-*äthylamin* (*Hydrochlorid*, F. 199°) u. *Di*-[α -*phenyl- α -pyridyl*-(4)-*äthyl*]-*amin* (*Pikrat*, F. 187°) aus XI. — Hydriert man in Ggw. von NH_3 , so kann man die Bldg. von prim. Basen begünstigen; man erhält z. B. β -*Phenyl- β -pyridyl*-(4)-*äthylamin*, Kp._{0,2} 130—135°; β -*Naphthyl*-(1)- β -*pyridyl*-(2')-*äthylamin* u. β -*Methylenedioxyphenyl- β -py*

ridyl-(2)-äthylamin. — Durch Hydrierung von XII in Ggw. von Pt β -Phenyl- β -piperidyl-(2)-äthylamin (Acetat, F. 99°) u. Di- $[\beta$ -phenyl- β -piperidyl-(2)-äthyl]-amin, F. 82°. — Aus XII durch Kondensation mit Formaldehyd in Ggw. von Ameisensäure β -Phenyl- β -pyridyl-(2)-äthyl dimethylamin (Hydrochlorid, F. 190°). — Aus XII durch Kondensation mit 1 Mol. Formaldehyd u. dann Hydrierung der SCHIFF'schen Base u. des Pyridinkerns β -Phenyl- β -piperidyl-(2)-äthylmonomethylamin, Kp.₁₀ 147—152°. — Aus XII durch Umsetzung mit Benzaldehyd u. dann Hydrierung bei 20° β -Phenyl- β -pyridyl-(2)-äthylbenzylamin bzw. bei 60—70° β -Phenyl- β -piperidyl-(2)-äthylbenzylamin. — Durch Kondensation von XII mit Pyridyl-(3)-aldehyd u. Hydrierung der SCHIFF'schen Base β -Phenyl- β -pyridyl-(2)-äthyl-[pyridyl-(3)-methyl]-amin, Kp._{0,25} 190—195°. — Aus XI u. Cyanamid β -Phenyl- β -pyridyl-(2)-äthylguanidin (Acetat, F. 202°). — Heilmittel u. Zwischenprodd. für ihre Herstellung. (F. P. 908 782 vom 15/1. 1945, ausg. 18/4. 1946. Schwz. Prior. 19/1. 1944.) 832.4806

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Derivaten von 4-Arylpiperidin-4-carbonsäuren. Man setzt Arylacetonitrile in Ggw. Halogenwasserstoff absaltender Stoffe mit Acyldi-(β -halogenalkyl)-amiden, bes. Arylsulfondi-(β -halogenalkyl)-amiden, um u. führt die entstehenden 1-Acyl-4-arylpiperidin-4-carbonsäurenitrile durch Verseifung u. Veresterung in 4-Arylpiperidin-4-carbonsäureester über. — Z. B. geht man von *p*-Toluolsulfonyldi-(β -oxyäthyl)-amid, F. 101—102°, das aus Diäthanolamin (I) u. *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in Ggw. von Na₂CO₃ gewonnen wird, aus, wandelt es mit SOCl₂ in *p*-Toluolsulfonyldi-(β -chloräthyl)-amid, F. 48—49°, um, gibt zu einer Lsg. von 296 (Teilen) dieser Verb. u. 117 Benzylcyanid (II) in 750 Toluol nach u. nach 80 NaNH₂ unter Rühren bei 40—45°, erwärmt dann langsam bis zum Kp. des Toluols, versetzt nach 1 Stde. mit W., dest. das Toluol mit Wasserdampf ab, löst den Rückstand in Methylalkohol, wäscht die sich abscheidenden Krystalle. 1-(*p*-Toluolsulfonyl)-4-phenylpiperidin-4-carbonsäurenitril, F. 200—201°. In analoger Weise aus I u. Benzolsulfonyldi-1-Benzolsulfonyldi-(β -oxyäthyl)-amid, dann 1-Benzolsulfonyldi-(β -chloräthyl)-amid, Kp.₄ 200°, F. 34°, u. 1-Benzolsulfonyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäurenitril, F. 165—166°. Beide Nitrile werden durch vorsichtiges, einstd. Erhitzen mit der 1,33fachen Gewichtsmenge 75%ig. H₂SO₄ zu 4-Phenylpiperidin-4-carbonsäure verseift. Äthylester (III), Kp.₃ 150°; Hydrochlorid, F. 133—134°; Pikrat, F. 157—158°. — Aus Di-(β -chloräthyl)-aminhydrochlorid, Benzoylchlorid u. NaOH Benzoesäuredi-(β -chloräthyl)-amid, das mit II in Ggw. von NaNH₂ zu 1-Benzoyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäurenitril umgesetzt wird. Hieraus durch Verseifung u. Behandlung mit A. die Verb. III. — *Therapeutica.* (F. P. 906 094 vom 26/7. 1944, ausg. 21/12. 1945. D. Prior. 14/1. 1939.) 832.4806

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung basischer Verbindungen. Man kann den Methanwasserstoff von Diarylmethan oder seinen Deriv. in einer oder in mehreren Stufen durch bas. Alkyl- oder Cycloalkylreste ersetzen, wenn man z. B. ein Diarylmethan mit einem bas. substituierten Alkyl- oder Cycloalkylhalogenid in Ggw. Halogenwasserstoff absaltender Mittel, wie Na, NaNH₂, Phenyl-Na, behandelt. Die Arylreste des Diarylmethans können miteinander verbunden sein, wie im Fluoren (I). — In mehreren Stufen läßt sich das Verf. z. B. derart durchführen, daß Diphenylmethan (II) mit Chloracetaldehydacetat (IV) zu Diphenylpropionaldehydacetat (V) umgesetzt, dieses zum Aldehyd (VI) hydrolysiert u. der Aldehyd in Ggw. von NH₃, prim. oder sek. Basen zu entsprechenden Diphenylpropylaminen hydriert wird. — Weiterhin kann II mit Äthylchlorhydrin in Diphenylpropylalkohol umgewandelt, der Alkohol in das entsprechende Chlorid u. dieses mit einer Base zu einem Diphenylpropylamin umgesetzt werden. — Aus II u. Chloracetonitril Diphenylpropionitril (III). III wird katalyt. zum Amin hydriert oder mit CH₃MgBr in Diphenyläthylmethylketon umgewandelt; hieraus durch Hydrierung in Ggw. von Piperidin α,α -Diphenyl- γ -piperidinobutan. — Aus 1,1-Diphenylacetat durch Einführung einer Nitrosogruppe Diphenylisonitrosoketon; dann durch Red. u. Alkylierung ein entsprechendes Alkamin oder Amin. — Die Prodd. bilden wasserlös. Salze u. haben antispasmod. Wrkg.; Heilmittel oder Ausgangsstoffe für die Herst. derselben. — Z. B. rührt man in 100 ccm Bzl., das 101 g Na-Draht enthält, tropfenweise bei 35° ein Gemisch von 336 g II u. 235 g Chlorbenzol ein, läßt nach 7—8 Stdn. 240 g Chloräthylpiperidin (X) zutropfen, rührt 1 Stde., läßt 1 Stde. am Rückfluß sieden, kühlt ab, verd. mit W., extrahiert die benzol. Schicht mit verd. HCl, macht die Lsg. alkalisch. α,α -Diphenyl- γ -piperidinopropan (VII), Kp.₈ 210—220°; Hydrochlorid vom F. 124 bis 125°. — Aus II u. Chloräthylmorpholin α,α -Diphenyl- γ -morpholinopropan, Kp.₈ 210 bis 220°; Hydrochlorid, F. 205—206°. — Aus I u. X α -Diphenyl- γ -piperidinopropan, Kp.₇ 230 bis 240°; Hydrochlorid, F. 205°. — Aus II u. 1-Piperidino- β -bromopropan α,α -Diphenyl- δ -piperidinobutan, Kp.₈ 225—235°; Hydrochlorid, F. 171°. — Aus II u. 1-Piperidino-2-chloropropan α,α -Diphenyl- β -methyl- γ -piperidinopropan, Kp.₁₃ 220—230°; Hydrochlorid, F. 211—212°. — Aus II u. *N*-Methyl-3-chlorpiperidin Diphenyl-3-(*N*-methylpiperidyl)-me-

than, Kp.₈ 195—200°; Hydrochlorid, F. 110—120° (Zers.). — Aus II u. IV die Verb. V, dann der *Diphenylpropionaldehyd* (VI) vom Kp.₁₃ 190—200°. Hieraus durch Hydrierung mit Piperidin (VIII) in Ggw. von Ni die Verb. VII. — Aus II u. Essigsäurechloräthylester *Essigsäure-3.3-diphenylpropylester*, Kp.₁₈ 200°; durch Verseifung *Diphenylpropanol*, Kp.₁₈ 180—190°, dann mit SOCl₂ *Diphenylpropylchlorid* u. durch Umsetzung mit VIII die Verb. VII. — Aus II u. β -Chloräthyläthylamin (IX) eine Base vom Kp.₄ 170—175°; Hydrochlorid, F. 143—144°. — Aus I u. IX eine Base, Kp.₄ 192—210°; saures Sulfat, F. 217—218°. — Man erhitzt 23 g $\alpha\alpha$ -Diphenylpropionsäurechlorid u. 11,6 g *N-Butyläthylendiamin* auf 200°, gibt 5 g P₂O₅ zu, hält $\frac{1}{2}$ Stde. bei 200—220°, verd. mit W. u. NaOH, extrahiert mit Ae., verjagt den Ae. u. dest. den Rückstand. $\alpha\alpha$ -Diphenyläthyl-*N-butylimidazolin*, Kp.₁ 186°. — Man hydriert *Benzhydrylaceton* in Ggw. von Ni mit Methylamin bei 120° u. 50 at. Mit HCl gibt das Prod. $\alpha\alpha$ -Diphenyl- γ -methylaminobutanhydrochlorid, F. 170—172°. (F. P. 906 355 vom 29/7. 1942, ausg. 4/1. 1946. D. Prior. 8/7. 1940.) 832.4806

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von 4-Aminochinolinen. 4-Alkoxychinoline werden mit NH₄-Salzen allein oder in Ggw. von NH₃ oder Alkylaminen umgesetzt, z. B. bei 115—135°. — Z. B. wird p-Aminobenzylcyanid mit Acetessigsäureäthylester umgesetzt, über die SCHIFF'sche Base vom F. 88° in [4-Oxychinaldyl-(6)]-acetonitril (I), F. 268°, u. durch Behandlung mit Dimethylsulfat in [4-Methoxychinaldyl-(6)]-acetonitril (I), F. 140°, übergeführt. Nun erhitzt man das Hydrochlorid aus 5 g I 3 Stdn. mit 20 ccm einer alkoh. NH₃-Lsg. auf 135°, verjagt den A., nimmt den Rückstand in W. auf, macht die Lsg. mit NaOH alkal., wäscht u. trocknet die sich abscheidende Base. [4-Aminochinaldyl-(6)]-acetonitril, F. 174—175°; Hydrochlorid. Wird dagegen freies I mit alkoh. NH₃ auf 135—160° oder 170° erhitzt, so erhält man unverändertes Ausgangsmaterial oder ein braunes Harz. — Aus 4.6-Dimethoxychinaldin (II), F. 87—88°, mit NH₄-Acetat bei 135° 4-Amino-6-methoxychinaldin, F. 210—211°. — Aus II-Hydrochlorid mit alkoh. Methylaminlsg. bei 130° 4-Methylamino-6-methoxychinaldin, F. 205°. — Aus 6-Acetamino-4-methoxychinaldin, F. 230°, das aus der 4-Oxyverb. mit Dimethylsulfat entsteht, beim Erhitzen mit NH₄Cl u. alkoh. NH₃ auf 120—125° ein Prod., das bei der Verseifung mit HCl 4.6-Diaminochinaldin, F. 194—195°, ergibt. — Aus 4.6-Diäthoxychinaldinhydrochlorid, F. 73—74°, mit alkoh. NH₃ bei 135° 4-Amino-6-äthoxychinaldin, F. 195—196°. — Zwischenprod. für die Herst. von Heilmitteln. (F. P. 906 019 vom 21/7. 1944, ausg. 20/12. 1945. D. Prior. 13/7. 1939.) 832.4806

Emile Charpentier, Frankreich Herstellung von Derivaten der Cinchoninsäure. Man kondensiert Isatin (I) mit Ketongemischen der Thiophenreihe, die aus den durch pyrogenet. Behandlung von S-haltigen organ. Substanzen, welche mit mineral. Stoffen, wie Schiefer oder Kalk, gemischt sein können, erhältlichen Thiophenverb. gewonnen werden. Je nach Wahl der Ausgangsstoffe können diese Verb. als Substituenten einen oder mehrere Alkyl-, Aralkyl- oder Arylreste enthalten. — Z. B. behandelt man 100 (Teile) eines Gemisches von Thiophenhomologen (Kp. 110—120°) in Bzl. u. in Ggw. von SnCl₄ mit 80 Acetylchlorid, zers. den Sn-Komplex mit W., verjagt das Bzl. u. rektifiziert die Ketone unter vermindertem Druck. 10 (Teile) der Fraktion vom Kp.₃₈ 131—138° u. 10 I werden in 77 (Volumenteilen) 28%ig. KOH u. 34 A. (95%ig) 12 Stdn. am Rückfluß erhitzt, das Gemisch in W. gegossen, die von nicht umgesetzten Ketonanteilen befreite alkal. Lsg. mit Essigsäure neutralisiert, die pastenförmige M. durch Lösen in Na₂CO₃-Lsg. u. Wiederausfällung mit Essigsäure gereinigt. Klares, gelbes Pulver. Die wss. Lsgg. der Alkalisalze sind farblos. — Ein weiteres Beispiel erläutert die Herst. von (Alkylthienyl)-cinchoninsäuren aus einer Fraktion homologer Thiophene vom Kp. 120—130°. — Pharmazent. Produkte. (F. P. 909 777 vom 24/10. 1944, ausg. 17/5. 1946.) 832.4806

John Oscar Bower, V. St. A., Bereitung von Hämoglobinlösungen. Blut wird zentrifugiert, von Plasma oder Serum befreit, der Rückstand bei tiefer Temp. eingefroren u. langsam wieder aufgetaut. Die Wände der Blutkörperchen werden dabei so fein zerteilt, daß sie von dem Hämoglobin nicht mehr unterschieden werden können u. das Prod. die Beschaffenheit einer koll. Lsg. zu haben scheint. Es eignet sich für Injektionen, die Behandlung von Wunden usw. Die Lsg. (I) kann mit 20%ig. Alkalisulfidlsg. (II) (3 Vol. I: 1 Vol. II) versetzt u. in ein Fällbad versponnen werden. Das Material wird dann mit einem Härtingsbad behandelt u. kann als chirurg. Nahtmaterial verwendet werden. (F. P. 913 497 vom 21/8. 1945, ausl. 11/9. 1946. A. Prior. 25/1. 1944.) 832.4806

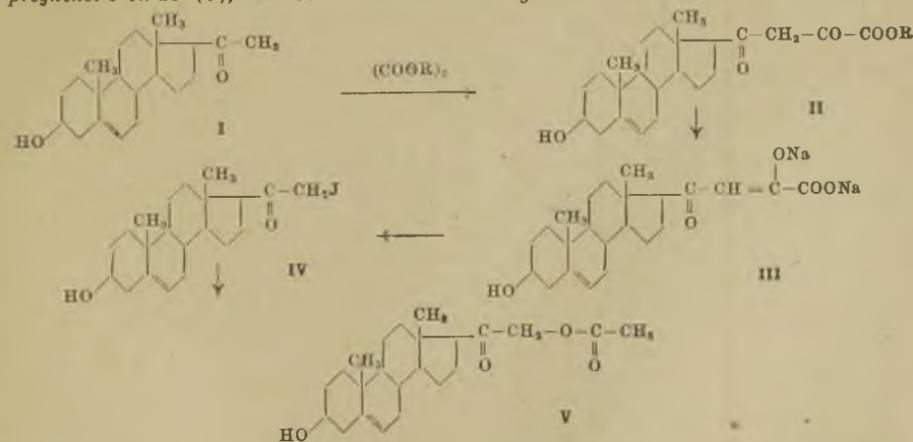
F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., Schweiz, Herstellung haltbarer Lösungen von Thrombin (I) durch Auflösen in Glycerin u. Abtrennen der unlösl. u. unwirksamen Begleitstoffe durch Zentrifugieren. — Z. B. werden 25 g eines I-Präparates (80 000 MELLANBY-Einheiten/g) durch ein feines Sieb geschickt u. in 1 Liter auf 35° erwärmtes Glycerin (glycerinum concentratum, Ph. Helv. V) eingetragen. Nach völliger Auflösg. zentrifugiert man 1 Stde. bei 6000 Touren. 1 ccm der Lsg. enthält 2000 MELLANBY-Einheiten. Auch

aus weniger reinen I-Präparaten (z. B. 30000 Einheiten/g) kann man sehr wirksame Lsgg. gewinnen. — Aus den mit W. verd. Lsgg. fällt nach Zugabe von Aceton ein hochwirksames I aus. (F. P. 912350 vom 13/7. 1945, ausg. 6/8. 1946. Schwz. Prior. 27/9. 1944.) 832.4806

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Schweiz, Herstellung von Methylaminomethyl-(3-amino-4-oxyphenyl)-carbinol (III), seinen N-Acylderivaten und Salzen. Die Verbb.

entsprechen der nebenst., allg. Formel, in der R u. R' Wasserstoff oder einen Acylrest bedeuten. Als Ausgangsstoffe verwendet man 3-Amino-4-oxy- ω -methylaminoacetophenon (I) u. seine Salze. Die Salze werden entweder direkt oder nach Überführung in ihre N- bzw. N.N'-Acylderivv. reduziert. Hierbei entstehen die Salze der durch obige Formel wiedergegebenen Verbindungen. Reduziert man I in Ggw. einer opt. akt. Säure, wie Weinsäure (II), so erhält man direkt die Salze der opt. akt. Basen. Aus den N.N'-Diacylderivv. von I gelangt man zu N.N'-Diacylverbb., die nicht mehr mit Säuren, aber mit Basen Salze bilden. — Z. B. gibt man zu 291 I-Tartrat der Zus. $C_9H_{12}O_2N_2 \cdot \frac{1}{2}$ Weinsäure, $2H_2O$ (F. 182—183°; hergestellt durch katalyt. Red. von 3-Nitro-4-oxy- ω -methylbenzylaminoacetophenon in Ggw. von II mit H_2 u. Pd) 3000 W., 225 d-II u. 15 PtO u. hydriert 2 Stdn. bei 0,2 at, trennt Pt ab, engt die Lsg. auf 550 Vol.-Teile ein, versetzt sie mit A. u. impft sie u. filtriert das Tartrat von l(+)-Methylaminomethyl-(3-amino-4-oxyphenyl)-carbinol. F. 150—151°, $[\alpha]_D^{17} +3,4^0$ (c = 5 in Wasser). Hydrochlorid (aus dem Tartrat), $[\alpha]_D^{20} -35,2^0$ (c = 1,7). — Durch Red. vom I-Hydrobromid III-Hydrobromid. F. 235° Zers. — Aus I-Hydrobromid in Ggw. von Essigsäureanhydrid 3-Acetylamino-4-oxy- ω -methylaminoacetophenonhydrobromid, F. 236—238°; hieraus durch Red. Methylaminomethyl-(3-acetylamino-4-oxyphenyl)-carbinolhydrobromid, F. 187—188°. — Aus I-Tartrat 3-Acetylamino-4-oxy- ω -acetylmethylaminoacetophenon, F. 249—250°, das durch Hydrierung in ammoniakal. Lsg. in Acetylmethylaminomethyl-(3-acetylamino-4-oxyphenyl)-carbinol, F. 154—155°, übergeführt wird. — Die Verbb. zeigen die Gesamtwirkung des Adrenalins. (F. P. 901900 vom 11/2. 1944, ausg. 8/8. 1945. Schwz. Prior. 24/6. 1943.) 832.4809

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Derivaten von 21-Oxypregnenol-3-on-20. Pregnenolon (I) kann mit einem Oxalsäureester zu einem Ester (II) kondensiert u. dieser zur freien Säure verseift werden. Man gelangt in einfacher Weise zu Deriv. von 21-Oxypregnenol-3-on-20, wenn man die Oxalverb. in Form eines wasserlösl. Deriv. (III) mit Jod u. bas. Mitteln u. das entstehende 21-Jodpregnenolon (IV) mit Salzen von organ. Säuren oder anderen, Jod austauschenden Stoffen behandelt. — Z. B. gibt man zu einer Lsg. von 432 mg III in 400 ccm W. in 10 Min. bei gewöhnlicher Temp. tropfenweise eine Lsg. aus 254 mg J_2 u. 20 ccm Methanol, dann eine Lsg. von 250 mg KOH in 20 ccm W., läßt 16 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. stehen, nimmt den Nd. in Ae. auf, trocknet, dampft ein usw. IV, Zers. bei 141°. 450 mg IV werden mit 2500 mg K-Acetat 3 Tage in 50 ccm Aceton geschüttelt, die Lsg. eingedampft, der Rückstand aufgearbeitet. 21-Acetoxy-pregnenol-3-on-20 (V), F. 180—181°. — Partialsynth. von Nebennierenrindenhormonen.



(F. P. 891441 vom 22/2. 1943, ausg. 7/3. 1944. D. Prior. 24/11. 1941.)

832.4809

Franz Seltz, Darstellung von Vitaminpräparaten. New York: Advance Scientific. Publ. 1944. (205 S.) 8° = Vitamine und Hormone und ihre technische Darstellung. T. 2. § 4.—

G. Analyse. Laboratorium.

C. B. Aiken, W. H. Carter jr. und F. S. Philips, Die Herstellung von Filmbolometern mit rascher Ansprechbarkeit. Es wird das Verf. zur fabrikmäßigen Herst. kleiner, rasch ansprechender Bolometerzellen genauer beschrieben; bes. hat sich die Type G neben ihrer robusten Konstruktion u. hohen Empfindlichkeit durch ihre Verwendbarkeit für Wechselströme von 30 Hz bewährt, während Spezialausführungen auch bei erheblich höheren Frequenzen brauchbar sind. Die Herst. des Trägerhäutchens aus Cellulosenitrat, das Aufdampfen von Gold auf diesen Film sowie die Verf. zur Prüfung auf elektr. Geräusch u. Empfindlichkeit während des Fabrikationsprozesses werden beschrieben. Als vorteilhaft hat sich die Anbringung von in engem Abstand vom Bolometerstreifen angeordneten Metallplatten erwiesen. Mit dieser Konstruktion u. bei einem Gasdruck von 20 mm N₂ lassen sich sehr gute Frequenzg. erhalten. Zur Erhöhung der Absorption der Strahlung nahe 10 μ wird Goldmohr verwendet, der in Ggw. von etwas Te bei ca. 1 mm N₂ aufgedampft wird. Unter geeigneten Drucken lassen sich sogar Bolometer ohne kompakte Goldfolie herstellen. Nach Hinweisen auf das Frequenzverhalten, die mechan. Festigkeit u. Lebensdauer wird die Brauchbarkeit anderer Metalle neben Au (Bi, Sb) berührt. (Rev. sci. Instruments 17. 377—85. Okt. 1946. Ridgefield, Conn.) 116.5016

Clark Wertebaker, Eine Diaphragmapumpe für Wechselstrom. Bei der näher beschriebenen Ausführungsform der Umlaufpumpe wird das Diaphragma magnet. mit Hilfe eines Wechselstromes bewegt, wobei ein Radiolautsprecher Verwendung findet. (Rev. sci. Instruments 16. 35. Febr. 1945. New York.) 116.5028

C. H. Bachman, Eine kleine Öldiffusionspumpe. Beschreibung einer für Elektronenmikroskopie zweckmäßigen Ausführungsform einer Diffusionsdampfstrahlpumpe mit Teerabscheider. (Rev. sci. Instruments 16. 153. Juni 1945. Schenectady, N. Y.) 116.5028

Gordon P. Brown, Verwendung von Siliconen als Öl für Diffusionspumpen. Im Betrieb einer (nicht fraktionierenden) Metaldiffusionspumpe wird das prakt. Verh. von Litton C (geradkettiger KW-stoff), Octoil (Ester), Narcoil (gechlorter arom. KW-stoff) mit demjenigen von 2 Siliconen verglichen u. auf deren für Pumpenöle wesentliche Eig., wie Dampfdruck, Beständigkeit gegen hohe Temp. u. Oxydation sowie Saugleistung bei hohen Ausgangsdrücken hingewiesen. Die Dampfdruckkurve u. die Vers. zeigen, daß mit den hochsd. Siliconen nach den Angaben eines Ionisationsmanometers ohne Kühlfallen das höchste Vakuum erreichbar ist. Die Silicone sind ferner, wenn sie in noch heißem Zustand der Luft ausgesetzt werden, gegen Oxydation fast völlig unempfindlich. Schließlich werden die Vorzüge der benutzten Öle u. des Hg unter den üblichen Bedingungen der Vakuumtechnik vergleichend zusammengestellt. (Rev. sci. Instruments 16. 316—18. Nov. 1945. Boston, Mass.) 116.5026

William E. Vaughan, Ein ungefettetes, nur aus Glas bestehendes Hochvakuumventil. Das auch in seiner Herst., genauer beschriebene, bereits von KISTIAKOWSKY angegebene Hochvakuumventil stellt eine erhebliche Verbesserung des Ventils nach BODENSTEIN dar. (Rev. sci. Instruments 16. 254—55. Sept. 1945. Emeryville, Calif.) 116.5026

Robert T. Webber und C. T. Lane, Ein leicht herstellbares, nur aus Metall bestehendes Vakuummanometer. Es wird ein nur aus Metall bestehendes, selbst herstellbares Manometer für 1—10⁻³ mm Hg beschrieben, das nach dem Prinzip des thermoelektr. Gerätes nach PIRANI gebaut ist. (Rev. sci. Instruments 17. 308. Aug. 1946. New Haven, Conn., Yale Univ.) 116.5028

Mary Banning und F. W. Paul, Eine handliche Vakuumkammer für die Herstellung optischer Filme durch Verdampfung im Hochvakuum. Kurze Beschreibung einer Vorr. zur Verdampfung von Substanzen im Hochvakuum. Von den herkömmlichen Apparaturen unterscheidet sie sich dadurch, daß sie topfförmig aus Metall gefertigt ist u. mit einer aufgeschliffenen Glasplatte mit Gummidichtung abgeschlossen ist. Alle Pumpleitungen u. die elektr. Zuleitungen sind in Boden u. Wand des Topfes eingelassen. Metalle u. sonstige Stoffe, wie Salze usw., können verdampft werden, alle 10—15 Min. kann ein neuer Vorgang eingeleitet werden. (Rev. sci. Instruments 15. 152. Juni 1944. Rochester, N. Y., Inst. of Optics.) 251.5026

H. A. Thomas, T. W. Williams und J. A. Hipple, Massenspektrometer als Undichtigkeitsprüfer. Nach einem Hinweis auf die Nachteile früherer Methoden zum Nachw. undichter Stellen in Vakuumsystemen geben Vff. ein elektron. Gerät unter Verwendung eines für He fokussierten Massenspektrographen u. von He als Prüfgas an. He wird in einem feinen Strom über die zu prüfenden Teile des Vakuumsyst. geleitet. Durch Undichtigkeiten in das Syst. diffundierendes He (1 Teil in 400000 Teilen Luft bei einem Meßdruck von 0,3 μ Hg) wird über das Spektrometer nach Verstärkung ($\sim 2 \cdot 10^6$) des

Ionenstromes durch einen Strommesser (10^{-14} Amp) angezeigt u. erlaubt die Best. der undichten Stelle bis auf $\frac{1}{4}$ in. Regeleinrichtungen zum Aufrechterhalten der Linearität zwischen Ionenstrom u. Meßdruck werden gegeben. — Abb., Zeichnungen. (Rev. sci. Instruments 17. 368—72. Okt. 1946. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Res. Laborr.)

432.5028

J. E. Mack und E. E. Anderson, *21-Fuß-Gitterspektrograph mit mehrfachem Meßbereich*. Vff. beschreiben eingehend mit allen techn. Details einen neu entwickelten Spektrographen mit 2 metall. Strichgittern geringer Krümmung, der die Wellenlängenbereiche von 0 bis 470 \AA u. von 0—2100 \AA erfährt. Die Photoplatte kann über einen Bereich von 1,54 m erstreckt werden. Die Aufnahme der Spektren im Vakuum ist möglich. Die opt. Eigg. u. die elektr. Ausstattung einschließlich der Bogenkammer werden geschildert. (Rev. sci. Instruments 15. 28—36. Febr. 1944. Madison, Wis., Univ., u. Milwaukee, Wis., Milwaukee-Downer Coll.)

251.5063

Norman Wright, *Lithiumfluoridprismen in der Ultrarotspektroskopie*. Die herkömmliche Steinsalzoptik für Unterss. im Ultrarotgebiet zeigt gerade in dem Gebiet relativ geringe Dispersion, das für die Spektren von O—H-, N—H-, C—H-, C≡N- u. C=C-Bindungen bes. wichtig ist. Fluorit als Ersatz für Steinsalz ist bes. deswegen unvorteilhaft, da es nur natürlich vorkommt u. ziemlich selten ist. Vf. hat daher Verss. mit LiF unternommen. Die Dispersion zwischen 2 u. $5,9 \mu$ ist durchweg 3,5—8,4 mal größer als bei Steinsalz, 2,0—2,3 mal größer als bei Fluorit. Ein 60° -Prisma aus LiF wurde daher in einen Ultrarot-Spektrographen eingebaut. Temperaturänderungen bleiben prakt. ohne Einfl. auf die Dispersion ($0,001 \mu$ pro Grad C bei $3,5 \mu$ Wellenlänge). Verschied. Absorptionsspektren werden dargestellt u. beweisen die guten opt. Eigg. des LiF. Das wird bes. an der Methylbande bei $3,37 \mu$ gezeigt, u. es kann nachgewiesen werden, daß diese Bande bei Polystyrol nicht auftritt. (Rev. sci. Instruments 15. 22—27. Febr. 1944. Midland, Mich., Dow Chemical Co.)

251.5063

G. W. Willard, *Ein einfaches Refraktoskop für Flüssigkeiten*. Es wird ein einfaches Gerät zum Vgl. von Brechungskoeff. beschrieben, das bes. bei der Prüfung von bin. Immersionsfl. für die Unterss. von piezoelekt. Quarz wertvoll ist. Die opt. Einrichtung besteht aus einem Spalt, einem in die Fl. eintauchenden Quarzprisma (mit Dreiecksflächen senkrecht zur opt. Achse) u. einer die Flüssigkeitsoberfläche berührenden Linse. Durch Beobachtung des Spaltes durch das Prisma hindurch u. an seinen Flächen kann man Unterschiede von $\Delta N = 0,001$ zwischen dem Brechungskoeff. der Fl. u. dem Quarzmuster feststellen. Durch Vgl. mit dem Doppelbrechungswert $\Delta N = 0,01$ im Quarzprisma kann man außerdem ohne sonstige Hilfsmittel den Betrag der Fehlweisung, bes. bei geringen Werten, genau abschätzen. (Rev. sci. Instruments 16. 340—42. Dez. 1945. Murray Hill, N. J.)

116.5063

Thomas C. Herndon, *Ein Refraktometer*. Es wird ein aus Mikroskopteilen selbst herstellbares Refraktometer beschrieben, das auf der Messung der Totalreflexion der in einem genau verschiebbaren Glastrog befindlichen u. zu prüfenden Fl. beruht. (Rev. sci. Instruments 16. 379—80. Dez. 1945. Richmond, Ky.)

116.5063

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

P. Wenger und R. Duckert, unter Mitarbeit von Y. Rusconi, *Kritische Untersuchung der Kationenreagenzien*. 13. Mitt. *Kationenreagenzien der Elemente der seltenen Erden und des Yttriums*. (12. vgl. C. 1945. II. 267.) Als allg. Kationenreagens der Gruppe der seltenen Erden empfehlen Vff. Oxalsäure in gesätt. wss. Lsg. Als Kationenreagens für die Gruppe der Cererden wird Bernsteinsäure in Form des festen Ammoniumsuccinats verwandt. Für die Untergruppe der Yttererden wählen Vff. Milchsäure als Kationenreagens. Lediglich für La, Ce u. Eu werden Spezialreagenzien angegeben. Zum Nachw. des La dient Na-Acetat in 1%ig. wss. Lsg. + $0,02n$ Jodlsg. u. 1n Ammoniak. Für Ce vgl. C 1943. I. 983. Der Nachw. des Eu erfolgt mit Zn (metall.) + Kakothelin $[\text{C}_{21}\text{H}_{21}(\text{OH})_2(\text{NO})_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{NO}_3\text{H}]$ in 0,25%ig. wss. Lsg. + 5n HCl. Keine spezif. Reagenzien gibt es für Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Y verlangt eine sehr viel kompliziertere Trennungsmeth., weshalb Vff. nicht näher darauf eingehen. (Helv. chim. Acta 28. 274 bis 278. 15/3. 1945. Genf, Univ., Labor. de Chim. Analyt. et de Mikrochim.)

258.5100

P. Wenger und R. Duckert, unter Mitarbeit von Y. Rusconi, *Berichtigung zur Arbeit: Kritische Untersuchung der Kationenreagenzien*. 13. Mitteilung. *Reagenzien der Kationen der Elemente der seltenen Erden und des Yttriums*. (Vgl. vorst. Ref.) Auf Seite 275 der Originalarbeit Zeile 25 muß es heißen: „Fluorwasserstoffsäure“, statt „Chlorwasserstoffsäure“. Der gleiche Irrtum befindet sich bei: „2. Bericht der Kommission für neue analyt. Rkk. u. Reagenzien“, erschienen bei Wepf, Basel 1945 auf Seite 112, Zeile 13 u. 14. (Helv. chim. Acta 28. 496. 2/5. 1945. Genf, Univ., Labor. de Chim. Analyt. et de Mikrochim.)

296.5100

P. Wenger und R. Duckert, unter Mitarbeit von **Y. Rusconi**, *Kritische Untersuchung der Kationenreagenzien*. 14. Mitt. *Kationenreagenzien des Urans*. (13. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen eine Anzahl von Kationenreagenzien für das Uranyl kation UO_2^{++} . Empfohlen werden: Anthranilsäure (I) in fester Form, o-Oxychinolin (II) in 5%ig. alkoh. Lsg., Quercetin (III) in 0,2%ig. alkoh. Lsg., Na-salicylat (IV) in gesätt. wss. Lsg. u. K-Ferrocyamid (V) in 5%ig. wss. Lösung. I eignet sich zur mkr. Unters., II, III u. IV eignen sich für die Tüpfelrk. u. V für den Makro- u. Mikronachweis. (Helv. chim. Acta 28. 291—99. 15/3. 1945. Genf, Univ., Labor. de Chim. Analyt. et de Microchim.) 258.5100

P. Wenger und R. Duckert (unter Mitarbeit von **Y. Rusconi**), *Kritische Untersuchung der Kationenreagenzien*. 15. Mitt. *Kationenreagenzien des Indiums*. (14. vgl. vorst. Ref.) Es werden einige Reagenzien zum Nachw. des In angegeben, wobei darauf hinzuweisen ist, daß In u. Ga gleiche Rkk. geben. Zu ihrer Trennung müssen qualitative Methoden angewandt werden. 1. Mit Urotropin + Ammoniumthiocyanat entsteht in saurer oder neutraler Lsg. zwischen 20 u. 60° ein rosa Niederschlag. Empfindlichkeit 3 γ in 0,01 ccm. Verdünnung 1:3,3 · 10³. Es stört: Co; es stören nicht: Cu, Cd, As, W, Al, Cr, Zn, Mn, Ni, Alkali, Erdalkali; Verminderung der Empfindlichkeit durch Pb, Sn, Fe⁺⁺⁺, Sc. 2. Tüpfelprobe auf Filtrierpapier mit Alizarin. Benötigt werden: Äthanolgesätt. Lsg. von Alizarin, NH₄OH konz., gesätt. Borsäurelsg., gesätt. NaF-Lsg., 10%ig. KCN-Lsg. Die ammoniakal. Lsg. wird mit Alizarinlsg. versetzt u. mit Borsäure angesäuert. Violettfärbung. Die Empfindlichkeit beträgt 0,06 γ in 0,03 ccm, Verdünnung 1:5 · 10⁶. Es stören nicht: As, W, Ti, Mg, Alkali. Die Empfindlichkeit wird durch Cr herabgesetzt. Es stören: Pb, Bi, Pd, Pt, U, Ga. Viele Kationen geben gleiche Reaktion. Durch F⁻ werden folgende Kationen als Störquelle ausgeschaltet: Al, Fe³⁺, Ce³⁺, seltene Erden, Y, Zr, Ti, Be, Se, Erdalkali u. durch CN⁻: Ag, Hg, Cu, Cd, Zn, Mn, Co, Ni. (Helv. chim. Acta 28. 539—42. 2/5. 1945.) 296.5100

P. Wenger und R. Duckert, *Kritische Untersuchung der Kationenreagenzien*. 16. Mitt. *Reagenzien des Scandiumkations*. (15. vgl. vorst. Ref.) Zum Nachw. des Scandiums werden folgende Reagenzien empfohlen: 1. festes $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ + gesätt. Lsg. von NaF gibt in neutraler Lsg. eine gelbe Fällung. Empfindlichkeit: 5 γ in 0,01 ccm (unter dem Mikroskop), maximale Verdünnung: 1:2 · 10³. Es stören nicht: Al, Zr, Te⁺⁺⁺, Alkali, Erdalkali. Es stört: Seltene Erden, Th, Be. Empfindlichkeit herabgesetzt durch: Fe, Cr, Zn, Mn, Co, Ni. 2. Cochenillelsg. gibt bei 100° in schwach essigsaurer Lsg. eine blaue Fällung. Empfindlichkeit: 100 γ in 5 ccm, maximale Verdünnung: 1:5 · 10⁴. Es stören nicht: Pb, Cd, Nb, Ta, Al, Cr, Ce, Seltene Erden, Y, Be, Tl⁺⁺⁺, Zn, Mn, Co, Ni, Alkali, Erdalkali. Es stören: Ag, Hg, Cu, Sn, Au, V, UO₂⁺⁺, ZrTiF⁻. Empfindlichkeit herabgesetzt durch: Fe⁺⁺⁺. (Helv. chim. Acta 28. 872—75. 1/8. 1945. Genf, Univ., Labor. für analyt. u. Mikrochemie.) 296.5100

Paul Wenger und Roger Duckert, *Kritische Untersuchung der Kationenreagenzien*. 17. Mitt. *Reagenzien des Berylliumkations*. (16. vgl. vorst. Ref.) Zum Nachw. des Berylliums werden folgende Reagenzien empfohlen: 1. Acetylaceton gibt bei 20—60° einen weißen Niederschlag. Empfindlichkeit: 0,1 γ in 0,01 ccm, Verdünnung: 1:10⁵. Es stören nicht: Ag, Cu, Pb, Sn, Pd, Pt, Se, Te, Mo, W, Nb, Ta, Al, Fe, Cr, U, Seltene Erden, Ce, Y, Ti, Zr, Th, Tl, Zn, Mn, Co, Ni, Erdalkali, Alkali. Spezif. Reaktion. 2. 10 ccm 4%ig. äthanol. Lsg. von Chinalizarin + 1 ccm Äthylendiamin in neutraler bis alkal. Lsg. gibt blauen Niederschlag. Empfindlichkeit: 0,3 γ in 0,03 ccm, Verdünnung: 1:10⁶. Es stören nicht: Hg⁺⁺, Bi, Cd, Sn, Pd, Pt, Se, Te, Nb, Ta, Al, Tl, Zn, Erdalkali, Alkali. Es stören: Cu, V, Seltene Erden, Ce, Y, Ti, Zr, ThMg. Empfindlichkeit herabgesetzt durch: Ag, Hg⁺, As, Sb, Au, Rh, Ir, Mo, W, Fe, U, Mn, Co. 3. p-Nitrobenzol-azo-orsinol, 0,025%ig. Lsg. in NaOH in neutraler bis natronalkal. Lsg. bei 20° gibt einen orangefarbenen Niederschlag. Empfindlichkeit: 0,3 γ in 0,03 ccm, Verdünnung: 1:10⁶. Es stören nicht: Hg⁺⁺⁺, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Au, Rh, Pd, Ir, Pt, Se, Te, Mo, W, V, Nb, Ta, Al, Fe, Cr, U, Ce⁺⁺⁺⁺, Seltene Erden, Y, Ti, Zr, Th, Tl, Erdalkali, Alkali. Es stören: Cu, Zn, Co. Empfindlichkeit herabgesetzt durch: Ag, Hg⁺, Pb, Mn, Ni, Mg. 4. 1%ig. äthanol. Lsg. von Chinalizarin + 1 ccm Äthylendiamin, zusammen 10 ccm. Blauer Nd. in neutraler oder alkal. Lsg. bei 20°. Empfindlichkeit: 5 γ in 5 ccm, Verdünnung: 1:10⁶. Verh. gegen Fremden mit 3. (Helv. chim. Acta 28. 925—29. 1/8. 1945. Genf, Univ., Labor. für analyt. u. Mikrochemie.) 296.5100

Paul Wenger und Roger Duckert, *Kritische Untersuchung der Kationenreagenzien*. 18. Mitt. *Reagenzien des Zirkoniumkations*. (17. vgl. vorst. Ref.) Zum Nachw. des Zirkoniums werden folgende Reagenzien empfohlen: 1. festes RbCl + NH₄F gibt in neutraler Lsg. bei 20—60° einen weißen Niederschlag. Empfindlichkeit: 1,5 γ in 0,01 ccm, Verdünnung: 1:6 · 10³. Es stören nicht: Bi, Cd, As, Sb, Au, Rh, Pd, Pt, W, V, Al, Cr, U, Be, Tl, Zn, Co, Ni, Erdalkali, Alkali. Es stören: Fe⁺⁺⁺. Empfindlichkeit herabgesetzt durch: Ag,

Hg, Cu, Pb, Sn, Se, Te, Mo, Nb, Ta, Seltene Erden, Ce, Ti, Th, Mn. 2. 1%ig. wss. Lsg. von Carminsäure gibt in HCl-Lsg. bei 20° violetten Niederschlag. Empfindlichkeit: 1 γ in 0,03 ccm, Verdünnung: 1 : 3 · 10⁴. Es stört nicht: Ag, Hg, Cu, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Au, Rh, Pd, Ir, Pt, Se, Te, Mo, W, V, Ta, Al, Fe, Co, U, Seltene Erden, Ce⁺⁺⁺, Y, Th, Ti, Zn, Mn, Co, Ni, Erdalkali, Alkali. Es stört: Ti, F⁻, SO₄⁻⁻, PO₄⁻⁻⁻, C₂O₄⁻⁻. Empfindlichkeit herabgesetzt durch: Nb, Ce⁺⁺⁺⁺, Be, Sc. 3. 1%ig. wss. Lsg. von alizarinschwefelsaurem Na gibt in HCl-Lsg. bei 20° einen roten Niederschlag. Empfindlichkeit: 1 γ in 0,03 ccm, Verdünnung: 1 : 3 · 10⁴. Es stört nicht: Ag, Hg, Pb, Bi, Cd, Ag, Sb, Sn, Au, Rh, Pd, Ir, Pt, Se, Te, Mo, W, V, Nb, Ta, Al, Fe, Cr, Seltene Erden, Ce⁺⁺⁺, Y, Tl⁺, Zn, Mn, Co, Ni, Erdalkali, Alkali. Empfindlichkeit verringert durch: Cu, U, Ce⁺⁺⁺⁺, Ti, Th, Be, Tl⁺⁺⁺, Sc. 4. Auf Filterpapier: 2%ig. Lsg. von Dimethylamino-4-phenylazo-phenylarsinsäure in 10n HCl gibt in HCl-Lsg. bei 50—60° eine braun-orangene Färbung. Empfindlichkeit: 0,3 γ in 0,03 ccm, Verdünnung: 1 : 10⁵. Es stören nicht: Ag, Hg, Cu, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Au, Rh, Pd, Ir, Pt, Se, Te, V, Nb, Ta, Al, Fe, Cr, U, Seltene Erden, Ce, Y, Th, Be, Tl, Sc, Zn, Mn, Co, Ni, Erdalkali, Alkali. Empfindlichkeit vermindert durch: Mo, W, Ti, wenn es mit 30%ig. H₂O₂ versetzt ist. Auf Filterpapier. 5. 1%ig. wss. Lsg. von Carminsäure gibt in HCl-Lsg. bei 20° Violettfärbung. Empfindlichkeit: 3 γ in 0,03 ccm, Verdünnung: 1 : 10⁴. Verh. gegen Fremdionen wie 4. 6. Dieselbe wie 5, aber im Reagensglas. Empfindlichkeit: 50 γ in 5 ccm, Verdünnung: 1 : 10⁵. Verh. gegen Fremdionen wie 4. 7. 1%ig. wss. Lsg. von alizarinsulfosaurem Na in HCl-Lsg. gibt roten Niederschlag. Empfindlichkeit: 100 γ in 5 ccm, Verdünnung: 1 : 5 · 10⁴. Verh. gegen Fremdionen wie 4. (Helv. chim. Acta 28. 929—33. 1/8. 1945. Genf, Univ., Labor. für analyt. u. Mikrochemie.) 296.5100

b) Organische Verbindungen.

F. B. Strauss, *Eine neue Technik für die Mikroelementaranalyse organischer Verbindungen*. Polemik gegen BELCHER u. SPOONER (vgl. C. 1943. II 201. 1945. I. 1390). Vf. behauptet, daß die Technik von BELCHER u. SPOONER (Elementaranalyse mit leerem Verbrennungsrohr ohne jedes Kontaktmaterial als Makro- bzw. Mikroverf.) schon von vielen Autoren früher angewandt wurde. (Nature [London] 152. 446—47. 16/10. 1943. Oxford, Univ., Dyson Perrins Labor.) 149.5352

R. Belcher und C. E. Spooner, *Eine neue Technik für die Mikroelementaranalyse organischer Verbindungen*. Erwiderung auf die Polemik von STRAUSS (vgl. vorst. Ref.). Vff. nehmen für sich in Anspruch, daß sie als erste (vgl. C. 1945. I. 1390) die neue Mikromethode für die Elementaranalyse von Kohle angewandt haben. (Nature [London] 153. 24. 1/1. 1944. Sheffield, Univ.) 149.5352

D. L. Fry, R. E. Nusbaum und H. M. Randall, *Die Analyse vielkomponentiger Mischungen von Kohlenwasserstoffen in flüssiger Phase durch Ultrarot-Absorptionsspektroskopie*. Es wird eine ultrarotspektroskop. Meth. zur Analyse von Mischungen mehrerer KW-stoffe in fl. Phase beschrieben. Die Intensitäten der Banden werden bei konstanter Schichtdicke gemessen. Mit Hilfe von Mischungen bekannter Konz. werden Eichkurven der Absorptionsstärke aufgestellt. Zwei Näherungsverf. zur Umrechnung der äquivalenten opt. Schichtdicke in Konz. werden angegeben. 4- u. 5-komponentige Mischungen können in weniger als 45 Min. mit einem Fehler von weniger als 1/2% in der Konz. analysiert werden. (J. appl. Physics 17. 150—61. März 1946. Detroit, Mich., General Motors Corp., Res. Labor. Div.) 345.5380

J. Haslam und L. H. Cross, *Bestimmung kleiner Mengen von Nitrobenzol in Anilin mit dem Polarographen*. Spuren von Nitrobenzol in Anilin (unter 0,05%) lassen sich in Verfeinerung des von NOVAK (C. 1942. I. 3073) angegebenen Verf. folgendermaßen bestimmen: Das zu prüfende Anilin wird schwach mit konz. HCl, die einen Zusatz von Nigrosin enthält, versetzt. An dem Gemisch wird mit dem Polarographen der Spannungsverlauf im Bereich von 0—0,4 V aufgenommen. Dann ist die Höhe der Stufen der aufgenommenen Kurven direkt proportional dem Nitrobenzolgehalt. Der Nigrosinzusatz bewirkt eine Glättung der erhaltenen Kurven. (J. Soc. Chem. Ind. 63. 94—95. März 1944. Northwick, Imperial Chemical Industries, Res. Labor.) 270.5382

G. Halfter, *Vorläufige Mitteilung über eine colorimetrische Bestimmung von o-, m- und p-Nitrotoluol mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure*. Ähnlich wie α -Nitronaphthalin lassen sich auch die Mononitrotoluole mit Hilfe einer Farbrk. mit konz. Schwefelsäure colorimetr. bestimmen. Die o- und p-Verb. lösen sich mit gelber Farbe und die m-Verb. mit gelbgrüner Farbe in konz. Schwefelsäure. Die entstehenden Färbungen sind so tief, daß die Eigenfarben der Mononitrotoluole keine Rolle dabei spielen. Da die Konz. der H₂SO₄ von großem Einfl. auf die Farbtiefe ist, ist es wichtig, mit H₂SO₄ besonderer Konz. arbeiten. Bei einer Konz. der Mononitrotoluole von 1—30 mg/100 ccm der Lsgg., ist das

Verhältnis von Farbtiefe zu Konz. konstant. Schützt man die Lsgg. vor dem Einfl. des Tageslichtes, bleibt die Farbtiefe innerhalb von 48 Stdn. konstant. Mißt man die Extinktion bei einer Wellenlänge von 436 m μ , haben die o- und p-Verb. denselben Extinktionskoeff., man kann also ihre Summe bestimmen. Das m-Isomere zeigt bei der gleichen Wellenlänge nur 50% des Extinktionskoeffizienten. In einem Gemisch läßt sich also der Geh. an m-Isomeren rasch ermitteln. Bei einer Wellenlänge von 305 m μ absorbiert nur die p-Verb., während die beiden andern Isomeren nur einen sehr kleinen Extinktionskoeff. aufweisen. Es besteht also die Möglichkeit in einem Gemisch von Mononitrotoluolen die Zus. rasch zu ermitteln. Höher nitrierte Toluole lösen sich farblos in konz. H₂SO₄ und haben keinen Einfl. auf die Farbintensität der Mononitroverb., weshalb sich der Geh. an letzteren in einem Nitriergemisch bestimmen läßt. (Z. analyt. Chem. 128, 140—41. 1948. 10/12. 1946.) 258.5382

W. Ingold, *Zur Mikrotitration organischer Säuren*. Es wird eine prakt. Ausführungsform der potentiometr. Mikrotitration beschrieben. Als Indicator für die Titration dient eine Glaselektrode, wobei die Elektrodenkugel als Titrationsgefäß benutzt wird, die Bezugsflg. befindet sich daher außerhalb der Kugel. Als Titrationsfl. wählt Vf. K-Hydroxyd- u. Tetramethylammoniumhydroxyd-Lsg., da bei diesen beiden die Abweichungen der Glaselektrode vom linearen Verh. oberhalb pH 10 am geringsten sind. Da eine zu große Volumenvermehrung den gesetzmäßigen Verlauf der Titration stört, soll die Konz. der Titrierfl. 0,1 n nicht unterschreiten. Um die Titrationsfl. in hinreichend kleinen u. genauen abgemessenen Voll. hinzufügen zu können, verwendet Vf. eine Eintauch-Capillarbürette in horizontaler Lage, deren Lumen so gewählt ist, daß ein Vol. von 0,150 ccm einem Flüssigkeitsfaden von ca. 50 cm Länge entspricht. Es kann bei dieser Anordnung das das Vol. auf 0,0001 ccm genau abgelesen werden. Mit dieser Meth. können 300—900 γ organ. Säure vom Mol.-Gew. 100—500 in einem Vol. von 1 ccm Lsg. für viele Zwecke hinreichend genau ($\pm 5\%$) titriert werden. (Helv. chim. Acta 29, 1929—36. 2/12. 1946. Zürich, Eidgen. TH, Organ.-chem. Labor.) 258.5440

Ray Clarke und Bert E. Christensen, *Mikrobestimmung der Acetylgruppen in Acetaten von Zuckern und Glykosiden*. Man löst 5—10 mg des zu untersuchenden Acetats in A., behandelt 4—24 Stdn. bei 20° mit 0,045 n NaOH-Lsg. u. titriert den Überschuß der NaOH mit verd. H₂SO₄, wobei Phenolphthalein als Indicator benutzt wird. Bei dieser Meth. beträgt die Fehlergrenze bis zu 10%. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17, 334—35. 19/5. 1945. Corvallis, Oregon State Coll., Dep. of Chem.) 132.5464

d) Medizinische und toxikologische Analyse.

J. Rochat, *Die Bestimmung von Blutalkohol. Eine Abänderung der Methode von Nicloux*. Vf. zeigt die Schwierigkeiten bei der Alkoholbest. nach NICLOUX auf u. gibt Verbesserungen der Meth. durch einfache Änderungen an, die die Genauigkeit der Meth. beträchtlich erhöhen mit einer Annäherung der Fehlergrenze von 1—2% an die theoret. Werte. Die Meth. beruht auf einer Dest. des Blutes (5—10 g) mit der 6,5fachen Menge seines Vol. an gesätt. Pikrinsäurelösung. In je 5 ccm Destillat wird durch einen geringen Überschuß von Kaliumbichromatlg. (8,475 g/Liter) bei Anwesenheit von 6—8 ccm konz. Schwefelsäure der A. oxydiert. Durch langsames Unterschichten der Schwefelsäure u. folgendes plötzliches Umschütteln wird die Rk. mit einem Schlag in Gang gesetzt u. ist nach 25—30 Sek. beendet. Durch diesen Kunstgriff ist es möglich, den A. vollständig in kürzester Zeit unter Bedingungen zu oxydieren, bei denen die Oxydation von Aceton noch nicht stattfindet, was diese Fehlerquelle der Best. ausschaltet. Nach Verdünnen mit ca. 50 ccm W. wird die verbrauchte Menge Kaliumbichromat manganometr. nach Zugabe einer 0,02 n Lsg. von MOHR'schem Salz bestimmt. Man arbeitet mit 0,1 n KMnO₄ u. in Mikrobüretten. Fehler durch Verunreinigungen werden durch einen Blindwert erfaßt. Eine weitere Verbesserung ergab sich durch Einführung von Korrekturfaktoren, u. zwar für wss. Lsgg. 0,97, für fl. Blut 0,98 u. für koaguliertes Blut 0,99, die mit dem Titrationsergebnis multipliziert werden. Vf. konnte durch erhöhte Vorsichtsmaßregeln auch eine Halbmikrometh. ausarbeiten, für die 1 ccm Blut genügt. Die Genauigkeit liegt dabei in derselben Größenordnung. (Helv. chim. Acta. 29, 819—830. 15/6. 1946. Lausanne, Inst. de chimie clinique.) 248.5727

Leroy Voris, Gordon Ellis und L. A. Maynard, *Die Bestimmung von Neutralfettglycerin im Blut mit Perjodat. Anwendung zur Bestimmung von arteriovenösen Unterschieden im Neutralfett*. (Vgl. MAYNARD, C. 1939. I. 3979.) Vf. beschreiben eine Meth. zur Best. kleiner Mengen Glycerin (0,1—2,5 mg), die darauf beruht, daß nach entsprechender Isolierung des Fettes aus dem Blut, Verseifung u. Entfernung der Fettsäuren das Glycerin durch Oxydation mit HJO₄ u. Titration des nach Zusatz von KJ durch den Überschuß an HJO₄ freigesetzten Jods bestimmt wird. Die Meth. wurde bei Unterss. am Rind an-

gewandt u. erwies sich als geeignet zur Best. von Unterschieden der Neutralfettmenge im arteriellen u. venösen Blut. Die Ergebnisse erbrachten Hinweise dafür, daß Neutralfett dem Blut durch die Milchdrüse entzogen wird. (J. biol. Chemistry **133**, 491—98. April 1940. Ithaca, Univ., Labor. Animal Nutrit.) 219.5727

Raphael Isaacs, *Ein einfaches Hämoglobin: Erythrocyten-Verhältnis als Ersatz des Färbeindex*. Es wird auf die Mängel, die sich bei der Berechnung des Färbeindex ergeben, hingewiesen, da keine Normalwerte für das Hämoglobin u. für die Blutzellenzahl festliegen. Mit verschied. Methoden fällt daher der Färbeindex verschieden aus. Als Ersatz wird vorgeschlagen, den Hämoglobingeh. in g je 100 ccm durch die Anzahl der roten Blutkörperchen in 100000 je cmm zu dividieren. Dadurch werden empir. brauchbare Werte erhalten, die Anwendung verschied. Standards für Mann u. Frau erübrigt sich. Werte unter 1 sprechen für hypochrome, über 1 für hyperchrome Anämien. (J. Amer. med. Assoc. **116**, 2258. 17/5. 1941. Chicago.) 120.5727

John L. Nickerson, *Tragbares dekadisches Photometer für die Bestimmung von Blutproben mit der Farbe T-1824*. Zur Unters. der Farbkonz. von Blutserum wurde eine App. entwickelt, die dem ungeübten Experimentator schnell u. zuverlässig die colorimetr. Prüfung von Blutproben ermöglicht. Von einer Lichtquelle gehen zwei durch Spiegel parallel gerichtete Lichtstrahlen über ein Doppelprisma zu einer gemeinsamen Beobachtungsfläche. Der eine Strahl durchläuft ein Gefäß mit der zu untersuchenden Probe, der andere einen Satz geeichter Farbfilter T-1824 bestimmter Absorption. Diese Filter sind auf der Peripherie zweier zentr. Scheiben angeordnet, die manuell in den Strahlengang eingedreht werden können. Die eine Scheibe trägt Filter der Absorptionswerte 0,3, 0,4 . . . , die andere solche von 0,01, 0,02 . . . , so daß durch Kombination zweier Filter zahlreiche um hundertstel differierende Werte eingestellt werden können. (Rev. sci. Instruments **15**, 69—72. März 1944. New York, Columbia Univ., Dep. of Physiol.) 251.5728

Louis André, *Nachweis und Bestimmung der Nitrite im Harn*. Bei Typhus, Sumpffieber u. a. fieberhaften bacillären Erkrankungen treten im Harn Nitrite auf. Reagens: 1. α -Naphthylamin 0,1, Eisessig 5, W. 100; 2. Sulfanilsäure 1%. Die Lsgg. werden bei Bedarf zu gleichen Teilen gemischt, u. die Mischung wird in den Harn gegeben. Bei positiver Rk. tritt Rotfärbung ein. Der Geh. an Nitrit kann nach der Farbe geschätzt werden. (Ann. pharm. franç. **4**, 269—71. Okt./Dez. 1946.) 306.5732

P. Dubost und M. Gastou, *Untersuchung des Harns bei Kaninchen, die mit Sulfonamiden behandelt wurden*. Durch Sulfonamide nicht gestört wird der Nachw. von Oxalsäure, Kreatin, Lävulose, Pentosen, Acetessigsäure u. Blut. Die Urobilin- u. Urobilinogenprobe gelingt nur unter besonderen Bedingungen. Eine Abänderung der Meth. ist auch erforderlich bei Harnsäure, S, Vitamin C, Albumin, Glucose, Lactose, Aceton, Bilirubin, Purinen (Ann. pharm. franç. **4**, 256—65. Okt./Dez. 1946. Vitry [Seine], Soc. des Usines chimiques Rhône-Poulenc, Labor. de physiol.) 306.5732

E. Dingemans und L. G. Huis in't Veld, *Qualitative und quantitative colorimetrische Bestimmung von 17-Ketosteroiden im Harn*. Die Meth. beruht auf einer quantitativen chromatograph. Trennung der verschied. 17-Ketosteroide nach DE LAAT (Diss. Amsterdam, 1941) durch Adsorption eines Benzolextraktes des Harns an Al_2O_3 (BROCKMANN), fraktionierte Elution mit Bzl. u. Best. der 17-Ketosteroide in jeder Fraktion mit Hilfe der ZIMMERMANN-Rk. nach der Vorschrift von CALLOW (vgl. C. 1939. I. 4212). Wird die Chromatographie graph. ausgewertet (Abszisse: cm^3 Bzl., Ordinate: γ Substanz/50 cm^3 Eluat), so erhält man eine Kurve, in der jedes Maximum ein 17-Ketosteroid darstellt. Zur Prüfung, welches Maximum auf die Anwesenheit von Androsteron u. Dehydroandrosteron zurückzuführen ist, wird folgendermaßen verfahren: Die eine Hälfte einer bestimmten Extraktmenge wird wie oben beschrieben chromatographiert; zur anderen Hälfte werden 2 mg Dehydroandrosteron u./oder 2 mg Androsteron gegeben u. ebenso analysiert. Graph. Auswertung beider Verss. zeigt im zweiten Falle durch eine Vergrößerung der Maxima gegenüber den entsprechenden des ersten Vers. die Eluate des Extraktes an, die Androsteron bzw. Dehydroandrosteron enthalten. — Die Meth. weist gegenüber dem biol. Test bes. den Vorteil auf, daß auch die biol. unwirksamen 17-Ketosteroide erfaßt werden, was von diagnost. Bedeutung sein kann. In einigen patholog. Fällen, z. B. Nebennierenhyperplasie, Hirsutismus u. Pseudohermaphroditismus ließen sich Unterschiede im Geh. an 17-Ketosteroiden gegenüber Normalharn finden. Zur Unters. genügt 1 Liter Harn. (Acta brevia neerl. Fysiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. **14**, 34—40. 1946. Amsterdam, Univ., Pharmazeut.-Therapeut. Labor. [Orig.: engl.] 357.5732

Isamu Numata, *Über die Bestimmung des Glutathions im Gewebe*. (Vgl. FUJITA, C. 1939. I. 4656.) Um die fermentative Hydrolyse des Glutathions u. seine Oxydation durch Hämoglobin bei der Enteiweißung zu verhindern, ist das Gewebe in der Kälte in Ggw.

von CO mit Säure zu behandeln. Die Arbeitsweise wird beschrieben. Ergebnisse der Unters. verschied. Organe u. Gewebe werden mitgeteilt. (J. Biochemistry 31. 35—41. Jan. 1940. [Orig.: dtsh.]. Tokyo, Kitasato-Inst.) 219.5756

S. Wehrli, *Mikrochemischer Arsennachweis für toxikologische Untersuchungen*. Zur forens. Unters. von Organmaterial auf Arsen hat Vf. die schon bekannte elektrolyt. Meth. zur Bldg. von Arsenwasserstoff gewählt, um die Schwierigkeit, vollkommen As-freie Reagenzien zu erhalten, zu umgehen. Die organ. Substanz wird zunächst mit konz. H₂SO₄ u. rauchender HNO₃ aufgeschlossen, anschließend wird das dabei entstehende Arseniat mit schwelliger Säure zu Arsenit reduziert, die dabei erhaltene Lsg. filtriert, eingeeengt und mit 2 ccm 2n H₂SO₄ aufgenommen. Diese das As als Arsenit enthaltende Lsg. wird in dem vom Vf. beschriebenen Elektrolysegefäß zu AsH₃ u. mit H₂ im Zersetzungsrohr der beschriebenen App. zu As weiter red., das sich im capillaren Teil des Rohres als Spiegel niederschlägt. Drängt man den As-Spiegel auf 0,5—1 mm Länge zusammen, kann man noch eine As-Menge von 1 g einwandfrei erkennen. Mit Hilfe bekannter Methoden, wie Vgl. mit As-Spiegeln bekannter Mengen oder Mikrotitration mit Jodlsg., lassen sich dann quantitativ Bestimmungen ausführen. (Helv. chim. Acta 29. 1690—98. 2/12. 1946. Zürich, Univ., Gerichtl.-Medizin. Inst.) 258.5764

Rafaël Alexander Pasternak, *Spektrographische und polarographische Untersuchungen an Ketonen und anderen ungesättigten Verbindungen*. Zürich: Leemann. 1946. (98 S. m. Abb.) 8° Phil. F. II. Sekt., Diss.

Ernst H. Riesenfeld, *Anorganisch-chemisches Praktikum. Qualitative Analyse u. anorgan. Präparate*. 15. Aufl. Zürich: Rascher. 1946. (414 S. m. 33 Abb.) sfr 17,50.

W. J. Schiller and M. Lawrence O'Donnell, *Chemistry Laboratory Manual and Workbook, semimicro methods*. New York: Globe Book Co. 1945. (210 S. m. Fig.) \$ 1,32.

D. M. Smith, *Collected Papers on Metallurgical Analysis by the Spectrograph*. London: British Non-Ferrous Metals Research Association. 1945. (162 S.) \$ 3,18.

Hildegard Wüst, *Vergleichende Blutzuckerbestimmungen nach Hagedorn-Jensen und mit dem Hämoglymeter (Sächsische Serum-Werke)*. (15 gez. Bl.) 4° (Maschinenschr.) Heidelberg, Med. F., Diss. v. 24/6. 1946.

—, *Polarographic and Spectrographic Analysis of High Purity Zinc and Zinc Alloys for Die Casting*. London: His Majesty's Stationery Office. 1945. (117 S.) s 5,—.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Richard D. Meyer, *Dynamischer Druckausgleicher*. Bei dem beschriebenen Gerät tritt die Luft in einen Windkasten ein u. setzt ein mit Austrittslöchern versehenes Windrädchen in Bewegung, dessen Tourenzahl einen Maßstab für den Druckabfall darstellt. (Rev. sci. Instruments 17. 199. Mai 1946. Los Angeles, Calif.) 116.5834

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Beständige Emulsionen* aus emulgierbaren Substanzen, die eine geringere D. als W. besitzen, erhält man durch Zugabe von *Polyhalogenarylkyläthern* (I). Mineralöle, Paraffine, Fette, Wachse usw. mischen sich gut mit I. Mit diesen Gemischen, bes. wenn durch entsprechendes Mischen das Gemisch die D. 1,000 erreicht, kann man mit Hilfe von Emulgatoren haltbare wss. Emulsionen herstellen. — 10 (Teile) der Additionsverb. aus 8 Mol. *Athylenoxyd* u. 1 Mol. *Dodecylphenol* mischt man mit 90 eines Gemisches, das zu 26,5% aus *Pentachlorphenylisooctyläther* (D. = 1,313) u. zu 73,5% aus einem Spindelöl (D. 0,886) besteht, u. dessen D. 1,000 beträgt. Verrührt man dieses Gemisch in der 9fachen Menge W., so erhält man eine haltbare Emulsion. (F. P. 906 211 vom 1/8. 1944, ausg. 27/12. 1945. D. Prior. 15/4. 1943.) 813.5827

Westfälische Zellstoff A. G., „Alphalint“ und Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H., Deutschland, *Adsorptionsmittel aus Albuminen, wie Casein* (I). Durch Einw. brückenbildender Reagenzien, wie Formaldehyd (II), auf Albuminstoffe werden die mehr oder weniger freien funktionellen Gruppen, bes. die NH₂-, OH-, COOH-, SH-Gruppen, in spezieller Weise orientiert u. das Adsorptionsvermögen dieser Stoffe erheblich erhöht. Die Prodd. eignen sich zum Abtrennen u. Anreichern von Kationen oder ihren Komplexen aus wss. Metallsalzlsgg. bei einem bestimmten p_H sowie zum Zerlegen oder Anreichern der Lsgg. mehr oder weniger polymerer, organ. Stoffe, die Aldehyd-, Keton- oder Carboxylgruppen enthalten, hauptsächlich von Zuckern u. Huminsäuren. — Z. B. schiebt man durch 100 g von mit II gehärtetem I, das in einer oder mehreren Schichten angeordnet ist, 4 Liter einer schwach ammoniakal. Lsg. von CuSO₄ (p_H = 8—9; 3,1 g CuSO₄/Liter). Hierbei werden 5,58 g (von insgesamt 12,4 g) Cu adsorbiert. Das Filtrat wird noch zweimal, u. zwar mit 75 bzw. 50 g I behandelt. 86% Cu werden adsorbiert u. können mit verd. H₂SO₄ wiedergewonnen werden. — Weitere Beispiele für die Adsorption von Ni aus NiCl₂-Lsgg.,

von Mn aus $MnSO_4$ -Lsg., von Glucose aus ihrer wss. Lösung. (F. P. 903 322 vom 12/4. 1944, 29/9. 1945. D. Prior. 17/3. 1943.) 832.5829

Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Deutschland, *Filtermaterial*, bes. zum sterilen Filtrieren von wss. Fl., Fruchtsäften u. dgl., bestehend aus einer durch Sedimentation gewonnenen Filterschicht aus Kunstharzteilchen, z. B. von *Polyvinyl-* u. *Polyacrylharzen*. Genannt ist z. B. eine Filterkerze, welche aus dem *Methylester der Polymethacrylsäure* hergestellt worden ist. Die Kerze hat eine Länge von 250 mm, einen äußeren Durchmesser von 50 mm, einen inneren Durchmesser von 30 mm. Bei einer Druckdifferenz von 1 at werden 40—50 Liter W. in der Min. durchgeleitet. (F. P. 891 544 vom 25/2. 1943, ausg. 9/3. 1944. D. Prior. 11/3. 1942.) 808.5831

René Bataille, Nizza, Frankreich, *Aktivierung von Gasen*. Gase, die zur Adsorption oder Adsorption gasförmiger, fester u. fl. Stoffe aus Gemischen dienen sollen, können in ihrer Wirksamkeit verbessert werden, wenn sie durch mechan., therm. oder chem. Mittel „aktiviert“ werden. Bes. wirksam ist in dieser Beziehung eine Wärmebehandlung, bei der das Vol. des Gases auf das Mehrfache vervielfacht wird, wodurch die intermol. Zwischenräume erweitert u. dadurch die Absorptions- u. Adsorptionsfähigkeit gesteigert werden. Das Verf. ist bes. für die Aktivierung von W., A- u. Ae.-Dämpfen brauchbar, im allg. für alle Arten von Gasen, die zur Trocknung von festen Stoffen, Konzentrierung von Lsgg., Desodorisierungen, Entgasung von viscosen Stoffen usw. verwendet werden. (F. P. 890 063 vom 6/5. 1942, ausg. 27/1. 1944.) 805.5847

Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, A. G., Deutschland, *Trennung von Gasgemischen durch Adsorption*. Die aus einem Gasgemisch entfernte Komponente wird aus dem Adsorptionsmittel durch ein andres Gas verdrängt, jedoch nicht vollständig, wie bisher üblich, sondern nur so weit, bis eine starke Abnahme des Verdrängungsgases (I) im desorbierten Gas (II) festzustellen ist. Es wird dadurch eine große Ersparnis an I erzielt, da die notwendige Menge für die weitere Desorption von II in einer Exponentialfunktion steigt. Auch bei diesem Verf. können die üblichen Desorptionshilfsmittel wie Vakuum u. Wärme zusätzlich angewandt werden. Arbeitet man z. B. mit gleichen Temp. für Adsorption u. Desorption, so wendet man für I nur das 1,3—2fache Vol. von II an; ist die Desorptionstemp. um 80° höher als die Adsorptionstemp., so genügt $\frac{1}{30}$ — $\frac{1}{20}$ Vol. von I zur Verdrängung von 1 Vol. II. Soll mit gleichen Voll. von I u. II gearbeitet werden, so braucht die Desorptionstemp. nur um 5° höher als die Adsorptionstemp. zu sein; bei —100° verwendet man 10 Voll. I zur Verdrängung von 1 Vol. II. (F. P. 898 595 vom 5/10. 1943, ausg. 26/4. 1945. D. Prior. 1/7. 1942.) 805.5847

Solvay & Cie., Belgien, *Gasreinigung*. Zur Entfernung von S-, P- u. As-Verbb. aus Gasgemischen, von deren Komponenten keine mit Cl_2 reagiert, setzt man dem Gemisch Cl_2 zu u. leitet es in eine Suspension von $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$, $MgCO_3$ oder $Mg(OH)_2$ ein. Hierbei bildet sich $HClO$, die die Verunreinigungen zu Sauerstoffsäuren oxydiert. Das Cl_2 wird dem Gemisch nur in solcher Menge zugesetzt, daß es einen geringen Überschuß über diejenige Menge bildet, die zur Bldg. der für die Oxydation der Verunreinigungen nötigen $HClO$ erforderlich ist. Das Verf. ist bes. zur Reinigung von CO_2 geeignet, die durch Einw. von HCl auf natürliche Carbonate hergestellt worden ist. (F. P. 910 003 vom 26/3. 1945, ausg. 24/5. 1946. Belg. Prior. 18/12. 1943.) 805.5847

Air Reduction Co., Inc., New York, N. Y., übert. von: Claude C. van Nuys, Greenwich, Conn., V. St. A., *Gewinnung von Sauerstoff und Stickstoff aus Luft*. Die Luft wird schwach komprimiert, durch Abkühlung mit fl. N_2 verflüssigt u. dann durch fraktionierte Verdampfung in fl. O_2 u. ein hauptsächlich aus N_2 bestehendes Gasgemisch zerlegt. Das letztere wird komprimiert, ein Teil wieder expandiert u. der andere Teil durch die dabei entstehende Abkühlung verflüssigt. — Beschreibung der für Ausführung des Verf. nötigen Spezialapparatur. (A. P. 2 409 459 vom 16/6. 1944, ausg. 15/10. 1946.) 805.5849

Bell Telephone Laboratories Inc., New York, N. Y., übert. von: Girard T. Kohman, Summit, und Charles H. Prescott, Boonton, N. J., V. St. A., *Destillation ohne Anwendung von Wärme*. Durch eine mit der Hand oder mit Motorkraft betriebene Luftpumpe wird aus einem umlaufenden Luftstrom über die Zwischenstufen der Sättigung mit Feuchtigkeit, Kompression, Kondensation u. Expansion dest. W. hergestellt. Die Luft wird durch Kontakt mit ungereinigtem W., bes. Seewasser, mit Dampf gesätt. u. dann mit 4 bis 40 lbs./sq.in. komprimiert u. das hierbei entstandene Kondensat gesammelt. Dann läßt man die Luft expandieren u. bringt sie von neuem mit unreinem W. in Kontakt. Das Verf. soll bes. zur Herst. von Trinkwasser aus Seewasser in Rettungsbooten dienen. Beschreibung einer dafür geeigneten App., 3 Abbildungen. (A. P. 2 368 665 vom 17/12. 1942, ausg. 6/2. 1945.) 805.5865

* Standard Oil Development Co., *Reinigung von organischen Flüssigkeiten durch fraktionierte Destillation*. Der durch Behandlung von n-Butylenen mit H_2SO_4 erhaltene sek.

Butylalkohol (I) wird aus dem Reaktionsgemisch durch fraktionierte Dest. gewonnen. Bei der Dest. des rohen Gemisches erhält man als Anfangsdestillat ein tern. azeotrop., aus W., niedrigsd. u. verhältnismäßig wasserunlös. Verb. bestehendes Gemisch, dann das Hauptdestillat aus verhältnismäßig reinem I u. einen Destillationsrückstand, der aus hochsd. Verb. u. I besteht. Von dem Anfangsdestillat gibt man die daraus abgetrennte nichtwss. Phase zum Destillationsrückstand. Das so erhaltene Gemisch wird mit W. extrahiert, die erhaltene wss. Lsg. zu der aus dem Anfangsdestillat abgetrennten wss. Phase gegeben u. der I aus dieser Mischung gewonnen. (E. P. 577 241, ausg. 10/5. 1946.)

813.5865

Hans Karl Müller, übert. von: Soc. An. Alimentana, Schweiz, *Vorrichtung zum Verdampfen, Konzentrieren und Destillieren von Lösungen* sowie zur Ausführung von chem. Rkk., bestehend aus einem doppelwandigen beheizten, senkrechten zylindr. Gefäß mit zahlreichen übereinander angeordneten u. um die senkrechte Achse drehbaren Schleuderplatten. Das auf die Schleuderplatten gegebene fl. Prod. wird gegen die heißen Wänden des zylindr. Gefäßes geschleudert u. dabei das Lösungsm. verdampft unter Vermeidung einer Krustenbildung. — Zeichnung. (F. P. 915 161 vom 28/9. 1945, ausg. 29/10. 1946. Schw. Prior. 30/10. 1944.)

808.5865

Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, A. G., Deutschland, *Trocknung von organischen Flüssigkeiten*. Die zu entwässernde Fl. wird zunächst in der üblichen Weise mit damit nicht mischbaren, W. absorbierenden Fl. vorgetrocknet u. dann mit festen Stoffen in Kontakt gebracht, die durch Wasseraufnahme zerfließen, z. B. NaOH. Die Rk. wird in einem mit RASCHIG-Ringen beschickten Gefäß ausgeführt u. eine Schicht des festen Absorptionsmittels zwischen Sieben oder perforierten Blechen entweder über oder unter den Füllkörpern angebracht, je nachdem die entstehende Lsg. eine größere oder geringere D. als die organ. Fl. hat. Dadurch wird erreicht, daß die beiden Fl. getrennt aus dem Gefäß abgeleitet werden können. — Beschreibung der App., 3 Abbildungen. (F. P. 898 000 vom 11/9. 1943, ausg. 6/4. 1945. D. Prior. 28/10. 1942.)

805.5871

Manufactures de Produits Chimiques du Nord, Etablissements Kuhlmann, Frankreich, *Reaktionen zwischen Gasen und Flüssigkeiten*. Die Fl. wird durch ein U-Rohr geleitet, in das an verschied. Stellen poröse Körper eingeschaltet sind. Durch diese wird das Gas in die Fl. eingepreßt. Der Zufluß der Komponenten kann kontinuierlich oder portionsweise geregelt werden. — Beschreibung der App., 2 Abbildungen. (F. P. 909 115 vom 27/9. 1944, ausg. 30/4. 1946.)

805.5873

Protex-Gesellschaft m. b. H., Deutschland, *Herstellung von aktiviertem Aluminiumsilicat*. Zur Gewinnung von quellbaren Al-Silicaten vom Montmorillonittyp aus nicht-quellbaren Al-Silicaten, z. B. Ca-Bentonit, werden die mehrwertigen Kationen des Ausgangsmaterials gegen einwertige Kationen ausgetauscht. Dies erfolgt durch Behandlung desselben in Form großer Stücke mit Lsgg. von Alkalisalzen, deren Konz. so bemessen wird, daß dadurch keine starke Quellung des Materials eintritt, u. deren Anionen so gewählt sind, daß sie mit den Kationen des Ausgangsmaterials lös. Verb. bilden. Das Endprod. wird dann getrocknet u. fein gemahlen. Man läßt z. B. durch Stücken von italien. Bentonit in einem zylindr. Gefäß von 1—1½ m Höhe von oben nach unten langsam 3%ig. NaCl-Lsg. fließen u. kontrolliert das Fortschreiten der Rk. durch Prüfung des Ca-Geh. der unten abfließenden Lösung. Zweckmäßig werden mehrere solcher Zylinder nach Art einer Diffusionsbatterie hintereinandergeschaltet. Das Endprod. wird bei 100° getrocknet u. fein gemahlen. (F. P. 897 357 vom 19/8. 1943, ausg. 20/3. 1945. D. Prior. 3/4. 1940.)

805.5895

I. G. Farbenindustrie, Akt.-Ges., Frankfurt a. Main, *Regenerierung von Katalysatorlösungen*. Lsgg. von Cuprochlorid, die als Katalysatoren zur Herst. von Acetylenderiv. dienen u. die Ammonium- oder Alkalichloride enthalten, werden im Laufe der Zeit durch harzartige organ. Verb. inaktiviert u. können leicht elektrolyt. regeneriert werden. Hierzu scheidet man zunächst die Hälfte des darin enthaltenen Cu kathod. ab, oxydiert die Lsg. anod. zu einer solchen von Cuprichlorid u. verwandelt sie dann wieder mit Hilfe des an der Kathode abgeschiedenen Cu in eine solche von Cuprochlorid. Die organ. Verunreinigungen scheiden sich dabei vorzugsweise im Anodenraum ab u. werden daraus durch Aktivkohle entfernt. Zu diesem Zwecke kann man auf die zur Hälfte entkupferte Lsg. auch vor der anod. Behandlung starke Oxydationsmittel, wie Cl₂ oder HCl + Luft, einwirken lassen. Hierdurch wird bereits ein Teil des CuCl zu CuCl₂ oxydiert, so daß dann an der Anode freies Cl entsteht, das die organ. Beimengungen in eine leicht abscheidbare Form verwandelt. Die kathod. Abscheidung von Cu wird bei 60—100° mit einer Stromdichte von 10—40 Amp ausgeführt u. an einer rotierenden Kathode mit Schaber, so daß sich das Cu auf dem Boden der Zelle in Pulverform absetzt. Vor seiner anod. Wiederauflsg. wird es ebenfalls durch Auswaschen von organ. Verunreinigungen befreit. —

Beschreibung des dazu verwendeten Apparates. (F. P. 903 333 vom 13/4. 1944, ausg. 29/9. 1945. D. Prior. 25/11. 1942.) 805.5895

Date S. Davis, Chemical Engineering Nomographs. New York: McGraw-Hill. (IX + 311 S. m. 201 Fig.) § 3,50.

—, Emulsion Technology, theoretical and applied, including the symposium on technical aspects of emulsions. 2nd ed. Brooklyn, USA.: Chemical Pub. Co. 1946. (XIII + 360 S. m. 34 Fig. u. 26 Taf.) § 6,50.

III. Elektrotechnik.

J. D. Cobine und C. J. Gallagher, *Eine elektronische Rauschquelle mit hohem Niveau*. Eine Rauschquelle, von der man ein kontinuierliches Spektr. von der niedersten Lautfrequenz bis über 5 MHz/sec erhält, ergibt eine Gasentladungsröhre mit zylindr. Elektronenaufbau. Sie enthält Ar mit einem Druck von 0,012 mm Hg u. wird in Verb. mit einem magnet. Feld von ca. 850 Gauß betrieben. Bei einem Strom von 30 mAmp ist die Bogenspannung 35 V. Von 1 MHz/sec bis 5 MHz/sec fällt der Rauschpegel um 18 db gegenüber 30 bis 40 db bei anderen Röhren. (Physic. Rev [2] 70. 119. 1/15.7. 1946.) 330.5988

Leigh Page, *Die magnetische Antenne*. Als magnet. Antenne wird ein Stab vom Radius a aus permeablem Material bezeichnet, dessen Länge groß ist gegen seinen Radius u. der in seiner Mitte von einer Wicklung umschlungen wird. Liegt die Stabachse in Richtung des H-Vektors eines elektromagnet. Feldes, so wird in der Wicklung eine EK. induziert. Es zeigt sich, daß eine derartige Anordnung als Empfangsantenne bes. für Meterwellen vorteilhaft ist. Die Rechnung ergibt, daß das Verhältnis des magnet. Flusses im Stabquerschnitt zum Fluß eines magnetostat. Feldes bei einer bestimmten krit. Wellenlänge ein Maximum hat; der permeable Stab zeigt demnach eine Art fokussierende Wirkung. Die Lage der krit. Wellenlänge ist stark von der Permeabilität, die Überhöhung von der DE, des Stabmaterials abhängig. Vf. gibt an, daß ein Stab aus Hochfrequenzweisen mit $\mu = 100$, $k = 25$ u. dem Radius 2 cm bei $\lambda = 3$ m eine EK. liefert, die 15 mal größer ist als die Spannung einer elektr. Antenne, die gleiche Drahtlänge wie die Stabwicklung hat. (Physic. Rev. [2] 69. 645—48. 1/15.6. 1946.) 225.5992

* British Insulated Cables Ltd., Joshua C. Quayle und Peter Jones, *Vorrichtung zum Erhitzen von Isoliermaterial mit Hilfe eines hochfrequenten elektrisches Feldes*. Die Vorr. besteht aus einer hochfrequenten Elektrode, die mit einem in schaumartiger Form befindlichen Harz aus Phenol, Kresol, Melamin oder Harnstoff u. CH_2O verkleidet ist. — Die Verkleidung kann zwei Schichten enthalten, nämlich eine innere aus anorgan. Isoliermaterial von faseriger Struktur u. eine äußere aus einem von den genannten Harzen. (E. PP. 577 719 u. 577 720, ausg. 29/5. 1946.) 809.5977

Schering A. G., Deutschland, *Wärmebeständige Produkte auf Celluloseestergrundlage*. Prim. Celluloseester, auch Mischester, bes. Cellulosetriacetat, werden mit fein verteilter Kohle, z. B. Adsorptionskohle (Aktivkohle „Hydrafin“), Blutkohle, Ruß usw. in Mengen bis zu 20% vermischt. — Die Prodd. eignen sich, bes. in Form von Folien, für elektr. Isolierzwecke. (F. P. 896 601 vom 19/7. 1943, ausg. 27/2. 1945. D. Prior. 20/7. 1942.) 832.5977

* W. T. Henley's Telegraph Works Co. Ltd. und Wm. F. O. Pollett, *Polyvinylharze*. Man mischt Polyvinylchlorid mit einem Copolymerisat aus Vinylchlorid u. Vinylacetat, dessen Mol.-Gew. 8000—18000 u. dessen Acetatgeh. 7—20% beträgt. Das Mengenverhältnis wird so bemessen, daß der Acetatgeh. der Mischung 0,5—6% ausmacht. Die Polymerisate werden zu Kautschuküberzügen für elektr. Drähte u. Kabel verarbeitet. (E. P. 576 110, ausg. 19/3. 1946.) 809.5977

* Adolf Faber, *Masse mit niedrigem thermischem Ausdehnungskoeffizienten*. Man mischt 80—90% feingepulverte Kohle mit 20—10% feingepulvertem Cu u. formt die Mischung zu einem elektr. Kondensator oder Widerstand. Zweckmäßig überzieht man die M. nach der Formgebung mit Cu oder Ag, um die elektr. Leitfähigkeit zu erhöhen. (E. P. 576 245, ausg. 26/3. 1946.) 809.5981

* Westinghouse Brake and Signal Co., Ltd. (Erfinder: Leslie E. Thompson und Alexander Jenkins), *Trocken-Kontaktgleichrichter*. Auf eine Se-Schicht wird eine Gegenelektrode aus einem geeigneten Metall oder einer Legierung, z. B. Bi, Pb oder eine Bi-Pb-Legierung (ausgenommen Sn, Cd oder eine Sn-Cd-Legierung), aufgebracht. Die Gegenelektrode enthält außerdem einen Zusatz von weniger als 5% Tl. (E. P. 576 671, ausg. 15/4. 1946.) 806.5983

* A. A. Tscherepnew, *Leuchtschirm*. Zur Herst. einer Leuchtschicht werden zu ZnS 5% NaCl zugesetzt u. dann soviel von der Lsg. eines Pb-Salzes, z. B. $Pb(NO_3)_2$, daß das Gemisch 3—6% ZnS enthält. Das Ganze wird getrocknet u. bei 1100° geglüht. (Russ. P. 67 120, ausg. 30/9. 1946.) 805.5989

* **Hardwicke S. Tasker, Hanne Dub und Ilford Ltd., Leuchtschirmmasse.** Es wird eine feste Lsg. von BaSO_4 u. PbSO_4 angewandt, die auf folgende Weise hergestellt wird: Eines oder beide Sulfate läßt man erst durch eine Wärme-Rk. bei Temp. unter 600° entstehen, indem man ein Oxyd oder Salz des betreffenden Metalls verwendet, das sich bei oder unterhalb der angewandten Temp. zers., wobei die Säurekomponente restlos flüchtig sein muß; gleichzeitig ist im Reaktionsgemisch ein Überschuß von saurem Alkalisulfat enthalten. Es kann auch ein Sulfat zugesetzt werden, dessen Kation bei der Reaktionstemp. ohne Rückstand flüchtig ist. Der auf diese Weise hergestellte Leuchtschirm ist bes. für Röntgen- u. γ -Strahlen empfindlich. (E. P. 557 841, ausg. 8/12. 1943.) 805.5989

Telefunken Gesellschaft für drahtlose Telegraphie m. b. H., Berlin, Rein weiß leuchtender Lumineszenzstoff. Eine Mischung von 15–17(%), vorzugsweise 16 ZnSe u. 83–85, vorzugsweise 84 ZnS wird unter Zusatz von Ag als Aktivator u. eines Schmelzmittels, wie NaCl, bei ca. $550\text{--}750^\circ$ unter n. Luftdruck oder besser in einem Hochdruckofen geglüht. Eine geringe Vermehrung des Se-Geh. um 1% ergibt chamoisfarbige Leuchten, eine Verminderung um 1–2% weiß-bläuliches. Das Prod. zeigt seiner einheitlichen Zus. wegen beim Aufbringen auf den Schirm von Kathodenstrahlröhren keine Farbänderungen infolge Entmischens u. ist auch frei von Farbverschiebungen infolge Erwärmens in der Röhre oder beim Altern im Betrieb. (F. P. 898 883 vom 3/7. 1944, ausg. 20/4. 1945. D. Prior. 13/11. 1942.) 806.5989

IV. Wasser. Abwasser.

W. Bachmann, Über den Keimgehalt und sonstige Beschaffenheit von künstlich aus dem Meere durch Seewasserverdampfer gewonnenem Trinkwasser. (Zbl. Bakteriöl., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. 1, Orig. 144. 300—01. 15/8. 1939. Kiel, Univ., Hygien. Inst.) 149.6012

Linn H. Enslow, Stabilitäts- und Korrosivitätsanzeiger. Zur laufenden Kontrolle der Einstellung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts wird ein aus zwei Glasröhren mit Marmorfüllung bestehendes Filter beschrieben. Durch Alkalitäts- oder pH -Best. im W. vor u. hinter dem Filter kann die jeweilige Abweichung vom Sättigungs- pH -Wert nach LANGELIER ermittelt werden. (Water Works Sewerage 87. Reference and Data Sect. 102. April 1940.) 230.6052

G. Schwarzenbach, W. Biedermann und F. Bangerter, Komplexe. VI. Mitt. Neue einfache Titriermethoden zur Bestimmung der Wasserhärte. (V. vgl. Helv. chim. Acta 30, [1947.] 1798; C. 1949. II. 25) Es werden 4 neue Methoden zur Best. der Wasserhärte beschrieben. **Meth. A** (zur Best. von Carbonathärte) verwendet als Maßlg. eine 0,1 mol. *Dinatrium-äthylendiamintetraacetat*lg. ($37,21 \text{ g Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zum Liter Lsg.; findet auch für **B** u. **C** Verwendung) u. als Indicator eine gesätt. Lsg. von *Murexid* in W., deren blauviolette Farbe bei Anwesenheit von Ca^{++} in rotviolett umschlägt. Zur Ausführung werden 200 ccm des zu untersuchenden W. mit 10 ccm n NaOH u. 0,3 ccm Indicatorlg. versetzt u. sogleich titriert. Der Farbwechsel erfolgt innerhalb 3 Tropfen. 1 ccm Maßlg. entspricht 0,1 mg-Ion Ca^{++} . Das Wesen der 3 übrigen Methoden zeigen folgende Gleichungen: **Meth. B:** $\text{Ca}^{++} + \text{H}_2\text{Y}'' = 2 \text{H}^+ + [\text{CaY}]'$; **Meth. C:** $\text{Ca}^{++} + \text{HY}''' = \text{H}^+ + [\text{CaY}]'$; **Meth. D:** $\text{Ca}^{++} + \text{HZ}'' = \text{H}^+ + [\text{CaZ}]'$ (Y = Anion der Äthylendiamintetraessigsäure, Z = Anion der Uramildieessigsäure). Die dabei entstehenden Protonen lassen sich alkalimetr. titrieren. **Meth. B** liefert etwas zu geringe Werte u. ist nur bei Abwesenheit von Mg^{++} durchzuführen. Zur Best. des Ca^{++} benutzt man den Aciditätssprung der 0,1 mol. *Äthylendiamintetraessigsäure* bei Zugabe zweier Äquivalente Lauge mit einem pH -Mittelwert von 5,3. Nach Zugabe der Ca^{++} -haltigen Lsg. sinkt der pH -Wert u. wird mit 0,1 n NaOH wieder auf den ursprünglichen Wert zurücktitriert. Zur prakt. Durchführung wählt man $\text{pH} = 5$ als Ausgangs- u. Endpunkt der Titration. Als Indicator dient ein 0,2% ig. Gemisch von *Methylrot* u. *Bromkresolgrün* (2 : 3) in Alkohol. Der Fehler ist ungefähr dreimal so groß wie bei **A**, doch lassen sich die temporäre u. die Kalkhärte hintereinander bestimmen. **Meth. C** ergibt die Gesamthärte. Hier wird der Aciditätssprung der *Äthylendiamintetraessigsäure* im Bereich des 3. Laugenäquivalentes mit einem pH -Mittelwert von 8,45 benutzt. Durch Zugabe einer geringen Menge Ca- u. Mg-Salz, die beide denselben Einfl. haben, wird das pH auf ca. 6 erniedrigt u. mit 0,1 n NaOH zurücktitriert (Indicator: Phenolphthalein). Zur Ausführung werden 200 ccm W. schwach angesäuert, CO_2 ausgetrieben, 10 Tropfen Indicator zugegeben u. mit NaOH auf schwach rosa titriert. Nun werden 10 ccm Komplexonlg. zugegeben u. wieder mit 0,1 n NaOH auf rosa titriert. Pro Mg^{++} u. pro Ca^{++} wird je 1 Äquivalent Base verbraucht. Auch mit der **Meth. D** läßt sich die Gesamthärte gut bestimmen. Die Neutralisationskurve der *Uramildieessigsäure* steigt zwischen $\text{pH} = 5,5$ u. 8 fast senkrecht an. Nach Zusatz von wenig Ca^{++} sinkt der

pH-Wert auf ca. 4 ab, u. die Neutralisationskurve dieser Lsg. zeigt ein Steilgebiet zwischen $pH = 5,2$ u. 6 (oberhalb 6 bilden sich höhere Komplexe). Zur Best. der Gesamthärte werden deshalb 200 ccm des zu bestimmenden W. mit 10 Tropfen Indicator versetzt u. an Hand einer Vergleichslsg. auf $pH = 5,5$ eingestellt u. mit 10 ccm 0,1 mol. Komplexonlsg. (27,71 g Uramidiessigsäure, mit NaOH gegen *Methylrot* neutralisiert u. zum Liter aufgefüllt) versetzt. Mit 0,1n NaOH wird nun auf $pH = 5,5$ zurücktitriert, wobei pro Ca⁺⁺ u. pro Mg⁺⁺ ein Äquivalent Base gebraucht wird. (Helv. chim. Acta 29, 811—18. 15/6. 1946. Zürich, Univ., Chem. Inst., u. Utikon, am Zürichsee, Chem. Fabrik.) 248.6058

Etablissements Phillips & Pain, Frankreich, *Entfernung von Kieselsäure aus Wasser*. Zur Vermeidung der Bldg. von Ndd. auf dem zur Abscheidung von gelöster SiO₂ aus W. verwendeten gekörnten MgO wird eine gegebenenfalls vorher notwendige Enthärtung des W. durch Ionenaustausch oder Ausfällung von Carbonaten so ausgeführt, daß die Alkalinität des W. gegenüber Methylorange gleich der gegenüber Phenolphthalein ist oder so, daß eine gegebenenfalls noch vorhandene Differenz zwischen beiden Werten nur der durch den natürlichen Geh. des W. an Alkalicarbonaten verursachten Alkalität entspricht. Im Falle der Gleichheit beider Werte, das heißt, wenn das W. weder Carbonate noch Bicarbonate enthält, beträgt die Alkalinität ca. 0,9—1,0 ccm 0,1n HCl für 100 ccm, im anderen Falle, das heißt, wenn die Alkalität gegen Methylorange stärker ist, muß noch so viel Ca zugesetzt werden, bis die Gleichheit mit Phenolphthalein erreicht ist. (F. P. 890 564 vom 22/7. 1942, ausg. 11/2. 1944. D. Prior. 22/7. 1941.) 805.6015

Etablissements Phillips & Pain, Frankreich, *Entfernung von Kieselsäure aus Wasser*. Das in bekannter Weise zur Entfernung von SiO₂ aus W. benutzte Gemisch von MgO + CaO wird regeneriert, indem man es zuerst mit sehr verd. Säuren, wie HCl, H₂SO₄ u. HNO₃, behandelt u. anschließend die adsorbierte SiO₂ durch Wärmeeinw. koaguliert. Die Wärmebehandlung wird am besten durch heißes W., Dampf oder eine stark erhitze Salzlsg. ausgeführt, die zur Wärmeersparnis in einem Kreislaufverf. immer wieder verwendet werden können. Bei Anwendung genügend hoher Tempp. kann die vorangehende Säurebehandlung abgekürzt werden oder ganz wegfallen. (F. P. 890 571 vom 28/7. 1942, ausg. 11/2. 1944. D. Prior. 22/1. 1941.) 805.6015

Etablissements Phillips & Pain, Frankreich, *Entfernung von Kieselsäure aus Wasser*. Zur Abscheidung von SiO₂ aus W. durch Adsorption an gebrannte u. gekörnte Magnesia wird erfindungsgemäß MgO benutzt, das einen Geh. von mehr als 3% an Oxyden von anderen Metallen, darunter mindestens 2% CaO besitzt, im übrigen 4—8% Fe₂O₃ + Al₂O₃. Diese Oxyde müssen vor dem Brennen in der Magnesia vorhanden sein, u. es muß eine entsprechende Menge zugesetzt werden, wenn von Natur aus nicht genügend darin enthalten sind. Bei Ggw. der genannten Oxyde hat auch noch eine Magnesia mit einem natürlichen SiO₂-Geh. von 2,5—5% eine gute Adsorptionsfähigkeit für gelöste SiO₂, während ein Prod., das 98% MgO u. 1,5% SiO₂ enthält, nur sehr schwach adsorbiert. Bei einem SiO₂-Geh. von 5% hat das MgO die beste Adsorptionsfähigkeit, wenn es außerdem noch 6% CaO u. 8% Oxyde von Fe, Al oder Cr enthält. (F. P. 890 572 vom 28/7. 1942, ausg. 11/2. 1944. D. Prior. 18/4. 1941.) 805.6015

* **Permutit Co. Ltd.** und **Eric L. Holmes**, *Anionen austauschende Harze. Aliph. Säuremono- oder -polyamide u. Anilin* werden mit CH₂O in saurem Medium kondensiert. Das Reaktionsprod. wird getrocknet u. mit einer Säure ausgekocht. Infolge der Anwesenheit von Anilin werden wasserunlös. Harze erhalten, die zur Entfernung von Säuren bzw. als Anionenaustauscher verwendet werden. (E. P. 577 351, ausg. 15/5. 1946.) 809.6025

Carbonisation et Charbons Actifs, S. A., Frankreich, *Ionenaustauscher für die Wasserreinigung*. Kunstharze, die als Kationen- u. Anionenaustauscher für die Wasserreinigung dienen, werden zur Vergrößerung ihrer akt. Oberfläche auf porösem organ. oder anorgan. Material verteilt. Man verfährt dabei z. B. so, daß man einen feinverteilten Anionenaustauscher in einer Wasserglaslsg. suspendiert u. dann durch Ansäuerung ein SiO₂-Gel ausfällt, wobei das suspendierte Material zugleich mit niedergeschlagen wird. In ähnlicher Weise kann man Ionenaustauscher z. B. auch in sogenannten Sulfatzement oder Elektrozement vor ihrer Verfestigung verteilen. Weiterhin können als Träger für das Material dienen: Glaswolle, Baumwoll- u. Holzcellulosefasern, Alfas, Holzmehl, Torf, Asbest usw. In diesem Falle werden Ionenaustauscher u. Träger nach guter Mischung am besten in Form von Platten zusammengedrückt. (F. P. 908 632 vom 1/8. 1944, ausg. 15/4. 1946.) 805.6025

Kalle & Co., A. G., Wiesbaden-Biebrich, *Herstellung von Kationenaustauschern*. Wasserunlös. Carbonsäuren oder Salze davon, die eine olefin. Doppelbindung besitzen, bilden nach ihrer Polymerisation u. Gitterbindung zwischen den einzelnen Ketten Ionen-

austauscher von großer Kapazität. Als Ausgangsprod. kommen hauptsächlich *Acryl- u. Methacrylsäure* in Frage. Sie werden als solche oder in Form ihrer Ester, Amide u. Nitrile polymerisiert u. dann wenigstens ein Teil freier Säuregruppen wiederhergestellt. Die anschließende gitterartige Bindung zwischen den Polymerisaten wird durch Erhitzen mit mehrwertigen Alkoholen, z. B. Glycerin, Äthylenglykol, Butylenglykol, Erythrit u. Sorbit, auf 150° herbeigeführt. Zum gleichen Zwecke können auch Weinsäure, Tartrate, Polyamine u. Oxyamine verwendet werden. Wenn die Polymerisate Gruppen enthalten, die unter sich eine Esterbindung eingehen können, so kann die Gitterbindung ohne Zusatzmittel durch einfaches Erhitzen ausgeführt werden. Die Gitterbindung kann auch vor oder gleichzeitig mit der Polymerisation hergestellt werden. (F. P. 889 711 vom 8/1. 1943, ausg. 18/1. 1944. D. Prior. 8/1. 1942.) 805.6025

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. Main, *Reinigung von Ionenaustauschern*. Zur Entfernung von hartnäckig adsorbierten Verunreinigungen aller Art von Ionenaustauschern, wie Bakterien, Algen, harzartige Verbb., öl- u. fettartige Stoffe u. Metallverbb., werden diese mit Lsgg. von *Netzmitteln u. Emulgatoren* behandelt, denen *Reduktionsmittel*, wie SO_2 , Sulfite, Bisulfite, Hydrosulfite u. Hydroxylamine, zugesetzt werden. Die Wrkg. dieser Behandlung kann durch gleichzeitige oder darauf folgende Einw. von Lsgg. starker Elektrolyte, wie NaCl , HCl u. Na_2CO_3 , verstärkt werden. Zur Reinigung von 1 cbm eines Ionenaustauschers genügen z. B. 200 Liter einer 2%ig. gemischten Lsg. von *Na-Triglykolamid u. Na-Hydrosulfit*. Ein Enthärtungsfilter, das 6,6 cbm eines Ionenaustauschers aus Kunstharn enthält, kann z. B. dadurch regeneriert werden, daß man zuerst 8 cbm einer 0,2%ig. Lsg. eines Polyoxyphenoläthyläthers + 0,5% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ u. nach Auswaschen eine NaCl -Lsg. einläßt. (F. P. 906 825 vom 18/8. 1944, ausg. 21/2. 1946. D. Prior. 2/10. 1942.) 805.6025

Edward P. Hyland und A. M. Stackhouse, Moorestown, N. J., übert. von: **Frank N. Moerk und George M. Eisenberg**, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Vergärung von Abwasser-schlamm*. Der von der Fl. abgetrennte Schlamm wird in einem offenen Behälter mit Luft behandelt, wobei die Einw. von aktin. Sonnenstrahlen ausgeschlossen ist. Danach wird der vorbehandelte Schlamm der Einw. einer Mikroflora ausgesetzt, welche bevorzugt aus aeroben Bakterien, Pilzen u. Protozoen besteht, wobei der Schlamm in Bewegung gehalten u. umgepumpt wird. In Zeitabständen von 24 Stdn. wird ein Teil des Schlammes zur Trocknung abgetrennt u. durch Frischschlamm ersetzt. — Zeichnung. (A. P. 2 326 303 vom 8/7. 1939, ausg. 10/8. 1943.) 808.6043

La Technique Intégrale, S. A., Frankreich, *Bestimmung der Wasserhärte*. Das Verf. beruht auf der Messung der Erniedrigung der Oberflächenspannung einer Seifenlsg. durch hartes W. infolge Ausfällung eines Teils der Fettsäuren durch Ca - u. Mg -Salze. Es wird dazu eine Standardseifenlsg. mit bekannter Oberflächenspannung mit dem gleichen Vol. des zu untersuchenden W. gemischt u. die Verminderung ihrer Oberflächenspannung durch Messung der Kraft bestimmt, die dazu nötig ist, einen flachen Schwimmer von der Oberfläche des Gemischs abzureißen. Zur Ausführung des Verf. dient ein App., der eine kontinuierliche Messung gestattet u. das Ergebnis in willkürlich gewählten Einheiten anzeigt. (F. P. 902 663 vom 19/10. 1943, ausg. 10/9. 1945.) 805.6059

V. Anorganische Industrie.

L. I. Stremowski, *Halbtechnische Flotationsversuche des Rjasan-Akwiloner Phosphorit-erzes des Jegorjewer Vorkommens*. Das vorgesehene Verarbeitungsschema mit Mahlung auf 100 Maschengröße, Entschlammung, Hauptflotation u. Reinigung des Konzentrats u. des tauben Gesteins ergibt P_2O_5 -Verluste bis zu 33%, hohen Reagensverbrauch, schlechte Filtrierbarkeit des Konzentrats u. niedrige Filterleistung, das Konzentrat enthält bis 5,5% R_2O_3 . Das Schema erscheint demnach wirtschaftlich untragbar. (Труды Научного Института по Удобрениям и Инсектофунгицидам им. Самойлова [Arb. wiss. Ssamoilow-Inst. Düngemittel Insektofungicide] 1939. 73—82.) 185.6102

N. Ss. Uljanow, W. M. Widonow und N. W. Makarenko, *Halbtechnische Flotationsversuche mit vorherigem Rösten des Rjasan-Akwiloner Erzes des Jegorjewer Vorkommens*. (Vgl. vorst. Ref.) Das verwendete Erz hat nach Rösten bei 710—730° folgende Zus.: 23,50 (%) P_2O_5 , 10,09 R_2O_3 , 7,38 Fe_2O_3 , 1,18 FeS_2 , 35,99 CaO , 3,66 CO_2 , 2,97 F. Das Erz liefert nach Rösten u. zweistufigem Mahlen unter Entfernung der Schlämme nach der ersten Stufe (P_2O_5 -Verlust 7—8%) ein Flotationskonzentrat mit 30—31% P_2O_5 u. 4,3—5,5% R_2O_3 . Vor dem Flotieren muß die Trübe im DORR-Eindicker behandelt werden, ebenso die Rückstände der Vorflotation vor der Hauptflotation unter Entfernung der lösl. Salze. Die Trübe enthält ca. 20% Feststoffe. Das Konzentrat wird dreimal gereinigt. Reagensverbrauch (kg/t): 6,0—6,5 Soda, 5 Acidol, 5 Kerosin, 0,75 Wasserglas; Flotationsdauer:

Hauptflotation 16 Min., Reinigung des Konzentrats 8 Minuten. Die Schlämme werden zweckmäßig auf Phosphoritmehl verarbeitet. (Труды Научного Института по Удобрениям и Инсектофунгицидам им. Самойлова [Арб. wiss. Ssamoilow-Inst. Düngemittel Insektfungicide] 1939. 59—73.) 185.6102

Je. L. Rauchwarger, *Die Flotation des Rjasan-Akwiloner Erzes des Jegorjewer Vorkommens ohne vorherige Anreicherung*. Durch Klassifizieren des Erzes auf $\pm 0,15$ mm (statt $\pm 0,5$) wird das Ausbringen bei der Flotation um 10% erhöht. Durch vollständige Entschlammung wird der P_2O_5 -Geh. im Konzentrat erhöht, der Fe_2O_3 -Geh. herabgesetzt. Bei der Entschlammung treten Verluste an P_2O_5 mit dem Schlamm ein. (Труды Научного Института по Удобрениям и Инсектофунгицидам им. Самойлова [Арб. wiss. Ssamoilow-Inst. Düngemittel Insektfungicide] 1939. 82—95.) 185.6102

L. I. Stremowski, *Der Einfluß wasserlöslicher Komponenten der Phosphoriterze auf die Flotation*. Bei Phosphoriten aus russ. Vorkk. mit bis zu 2% Gips kann der Reagensverbrauch u. die Flotationsdauer durch Auswaschen der Ca-Salze aus der Trübe vermindert u. zugleich die Qualität u. Ausbeute an Konzentrat verbessert werden. Besser als mit W. wäscht man mit NaCl-Lsg. aus, wodurch neben den genannten Vorteilen auch eine Verbesserung der Flotierbarkeit erreicht wird. Das Verhältnis fest: fl. im Schaum wird von 1:5 auf 1:2 erhöht. Die angewandten NaCl-Konz. betragen 1,5—3,5%. (Труды Научного Института по Удобрениям и Инсектофунгицидам им. Самойлова [Арб. wiss. Ssamoilow-Inst. Düngemittel Insektfungicide] 1939. 30—46.) 185.6102

W. M. Widonow, *Der Einfluß des Röstens auf die Flotation der Phosphorite*. Flotationsvers. mit Phosphoriten zeigten einen günstigen Einfl. der Vorröstung, die eine Entschlammung entbehrlich macht, da der Schlamm selektiv flotiert wird. Durch das Vorrösten wird die Flotationsgeschwindigkeit erhöht, der Reagensverbrauch vermindert, der Fe_2O_3 -Geh. im Konzentrat auf 12% des P_2O_5 eingestellt, das Verhältnis CaO : P_2O_5 auf 1,43, wodurch der H_2SO_4 -Verbrauch je t P_2O_5 für die Extraktion herabgesetzt wird. Die besten Ergebnisse werden bei Rösttemp. zwischen 650 u. 800° erzielt. (Труды Научного Института по Удобрениям и Инсектофунгицидам им. Самойлова [Арб. wiss. Ssamoilow-Inst. Düngemittel Insektfungicide] 1939. 46—59.) 185.6102

Howard W. Hall, *Diatomeenerde*. — *Wie sie in der Industrie verwendet wird*. Kurzer Überblick über verschied. Diatomeenarten. Eingegangen wird dann auf die charakterist. Eigg. der Diatomeenerde, wie D., Porosität, Gesamtoberfläche, Absorptionsfähigkeit für W. u. Öl u. a. m., u. auf die verschied. Verwendungsmöglichkeiten als Trägersubstanz für Katalysatoren, als Füllstoff u. für die Papierindustrie. (Pacific Pulp Paper Ind. 15. Nr. 4. 50—53. April 1941.) 104.6106

A. P. Belopolski, *Über die technologischen Schemata des Ammoniak-Sodaprozesses auf Natriumsulfatgrundlage*. Für die Verarbeitung von Na_2SO_4 in Lsg. u. in Suspension nach dem NH_3 -Sodaprozess werden Schemata mitgeteilt u. besprochen. Die im Verf. verwendete ammoniakal. Lsg. dient zum Entfernen von CO_2 aus dem konvertierten Gas, der dabei gebildeten $(NH_4)_2CO_3$ -Lsg. wird Na_2SO_4 zugegeben u. der beim Ausfrieren erhaltene Rückstand (Mirabilit + NH_4HCO_3) zurückgeführt. Das mit Lsg. arbeitende Verf. erfordert zwar einen etwas höheren Kapital- u. Betriebsaufwand, ist aber einfacher als das Verf. mit Suspension. (Труды Научного Института по Удобрениям и Инсектофунгицидам им. Самойлова [Арб. wiss. Ssamoilow-Inst. Düngemittel Insektfungicide] 1940. 211—19.) 185.6124

A. P. Belopolski, A. M. Poljak, N. A. Rubinstein, N. P. Alexandrow, W. W. Urussow und Ju. F. Jablonski, *Halbtechnische Versuche zur Carbonisation von ammoniakalischen Sulfatlösungen in Apparaten nach Honigmann*. Wenn in der Carbonisierung ein konz. Gas mit 80% CO_2 verwendet wird, ist die optimale Zus. der Ausgangslsg. 1 t Na_2SO_4 + 1,85 t H_2O + 0,228 t NH_3 (bei Verwendung von Kalkofengas 0,255 t NH_3): für die Verdampfung des NH_3 kann man 8 bzw. 18% rechnen. Zus. der Mutterlauge bei optimalen Bedingungen u. 29—30° Carbonisationstemp.: 21,42 (%) $(NH_4)_2SO_4$, 12,22 Na_2SO_4 , 5,48 NH_4HCO_3 , 2,0 $(NH_4)_2CO_3$, 58,78 H_2O . Zus. des Filtrats bei 0,31 t Waschwasser auf 1 t Soda: 20,70 (%) $(NH_4)_2SO_4$, 12,52 Na_2SO_4 , 3,43 NH_4HCO_3 , 3,09 $(NH_4)_2CO_3$, 60,26 H_2O . Verluste an Na_2SO_4 ergeben sich hauptsächlich durch Verunreinigung der Endprodukte. Unter den optimalen Bedingungen wird gut kryst. u. gut filtrierendes $NaHCO_3$ mit 12—13% Wassergeh. erhalten, das 97—99% ig. Na_2SO_4 liefert. Die Unterschiede in der Verarbeitung von Mirabilit gegenüber NaCl ergeben sich vor allem aus der geringen Löslichkeit von Na_2SO_4 in Ggw. von NH_3 . Statt des HONIGMANN-Sättigers kann auch eine kontinuierlich arbeitende Kolonne angewandt werden. Aus den Ergebnissen des halbtechn. Vers. wird eine Materialbilanz abgeleitet. (Труды Научного Института по Удобрениям и Инсектофунгицидам им. Самойлова [Арб. wiss. Ssamoilow-Inst. Düngemittel Insektfungicide] 1940 130—52.) 185.6124

A. P. Belopolski und A. M. Poljak, *Fabrikversuche zur Carbonisation von ammoniakalischen Sulfatlösungen in der Sodakolonne*. Die fabrikmäßige Durchführung der Carbonisation ammoniakal. Na_2SO_4 -Lsgg. bestätigt die in Laboratoriumsvers. gezeigte Durchführbarkeit des Verfahrens. Das erhaltene NaHCO_3 unterscheidet sich von dem mit NaCl gewonnenen nur durch einen geringfügigen Geh. (bis 1%) an Na_2SO_4 , es ist gut filtrier- u. auswaschbar u. läßt sich ohne Schwierigkeit calcinieren. Das Filtrat wird auf $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ verarbeitet. Eine Verbesserung des Verf. könnte durch Verwendung von Na_2SO_4 -Suspensionen statt der Lsgg. erreicht werden. (Труды Научного Института по Удобрениям и Инсектоfungицидам им. Самойлова [Arb. wiss. Ssamoilow-Inst. Düngemittel Insektofungicide] 1940. 185—210.) 185.6124

A. P. Belopolski, A. M. Poljak, M. T. Sserebrennikowa und M. N. Schulgina, *Die Fällung von Ca und Mg aus vorcarbonisierten Lösungen von Natriumsulfat*. Vff. untersuchen die optimalen Bedingungen der Klärung von Ca- u. Mg-haltigen ammoniakal. Na_2SO_4 -Lsgg. nach Einw. von CO_2 . In den zum Vgl. verwendeten Meßzylindern beträgt die Fällungsgeschwindigkeit (bestimmt aus der Änderung des Ca-Geh.) bei 30° 175 mm/Stde., bei 50° 220 mm/Stunde. Bei diesem geringen Unterschied ist als optimale Temp. (mit Rücksicht auf die NH_3 -Verflüchtigung) 40° anzunehmen. Nach 2 Stdn. beträgt der Geh. an Ca^{++} 0,01 g, der an Mg^{++} 0,0046 g in 100 ccm, liegt also unter für den Eintritt in die SOLVAY-Kolonne geltenden Norm von 0,038 bzw. 0,024 g/100 ccm. (Труды Научного Института по Удобрениям и Инсектоfungицидам им. Самойлова [Arb. wiss. Ssamoilow-Inst. Düngemittel Insektofungicide] 1940. 177—84.) 185.6124

A. P. Belopolski und N. P. Alexandrow, *Über die Aufarbeitung der Mutterlaugen bei der Zerlegung von Mirabilit durch Ammoniak und Kohlsäure*. Durch Ausfrieren einer Mischlsg. von Filtrat der Sodafabrikation mit „euton.“ Mutterlauge (100:17) bei 1—15° erfolgt Zerlegung in Na_2SO_4 - u. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg.; erstere geht in die Sodafabrikation zurück, letztere wird durch Neutralisieren mit H_2SO_4 auf Kunstdünger (21% Na) verarbeitet. (Труды Научного Института по Удобрениям и Инсектоfungицидам им. Самойлова [Arb. wiss. Ssamoilow-Inst. Düngemittel Insektofungicide] 1940. 153—76.) 185.6124

Kymmene Aktiebolag, Finnland, *Aufarbeitung von Rohphosphaten*. Eine wss. Suspension von feinverteilten Rohphosphaten wird mit äquivalenten Mengen von H_2SO_4 u. HCl gemischt, der ausfallende Gips abfiltriert u. die Lsg. mit Alkalihydroxyden oder Carbonaten neutralisiert. Das dazu notwendige Säuregemisch wird durch gleichzeitiges Einleiten von SO_2 u. Cl_2 in W. hergestellt, wobei die Rk. $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ eintritt. Zur Vereinfachung der Arbeitsweise können die Gase auch gleich in die Suspension eingeleitet werden. Durch Zugabe der berechneten Menge NaOH u. Abkühlung auf + 5° kann *Dinatriumphosphat*, durch Zusatz eines Überschusses davon ein Gemisch aus *Dinatriumphosphat* + *Tricalciumphosphat* ausgefällt werden. Durch Änderung des Mengenverhältnisses zwischen H_2SO_4 u. HCl kann die Menge des entstehenden CaCl_2 u. damit auch die des ausfällbaren $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ beliebig variiert werden. Durch wiederholte Benutzung des Filtrats vom Säureaufschluß für die Suspension des Rohphosphats (statt W.) erhält man hochkonz. Lsgg. von CaCl_2 + Phosphat, aus denen bei Neutralisation ohne Eindampfen u. Abkühlen die Phosphate ausfallen. (F. P. 891 253 vom 16/2. 1943, ausg. 2/3. 1944. Schwed. Prior. 26/9. 1940. Finn. Prior. 21/10. 1942.) 805.6103

Chemische Werke Albert, Deutschland, *Herstellung von polymerem wasserunlöslichem Ammoniummetaphosphat*. Ammonsalze von anorgan. Sauerstoffsäuren, die flüchtige Anhydride bilden, werden mit P_2O_5 in Ggw. von NH_3 umgesetzt, wobei die Rk. nach folgenden Gleichungen verläuft: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5 = 2 \text{NH}_4\text{PO}_3 + \text{SO}_2$ oder $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 = 2 \text{NH}_4\text{PO}_3 + \text{CO}_2$. Man erhitzt z. B. in einem geschlossenen Drehrohrofen schwach 1 kg $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ mit 1,4 kg P_2O_5 2 Stdn. in Ggw. von wasserfreiem NH_3 , wobei 1,9 kg wasserunlös. polymeres Ammoniummetaphosphat erhalten werden. Zur Beschleunigung der Rk. kann zwischendurch auch ein oder mehrere Male die entstandene CO_2 abgelassen werden, dann muß jedoch das gleichzeitig mit entweichende NH_3 -Gas ersetzt werden. Die Temp. muß dabei langsam auf 50—60° gesteigert werden. Bei Verwendung von $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ arbeitet man bei ca. 150°. (F. P. 901 134 vom 11/1. 1944, ausg. 18/7. 1945. D. Prior. 19/1. 1943.) 805.6103

Karl Schunck, Deutschland, *Herstellung von Aktivkohle*. Zur Gewinnung eines Prod. von gleichmäßiger Korngröße wird das Rohmaterial, z. B. Torf, Braunkohle u. Rückstände der Holzverzuckerung, zunächst ohne jeden Zusatz gemahlen, dann soweit erhitzt, daß nicht eine vollständige Verkokung, sondern nur eine Austreibung der flüchtigen Bestandteile eintritt. Anschließend wird das Material in der üblichen Weise aktiviert. Die Aktivierungsmittel können auch schon vor dem Vermahlen zugesetzt werden. Der Vorteil des

Verf. besteht in einer großen Ersparnis an Aktivierungsmitteln; es eignet sich bes. zur Verarbeitung von Braunkohlen, die wenig Asche, Bitumen u. S. enthalten. Man vermahlt z. B. rhein. Braunkohle mit 10% Bitumen, bis 70% davon durch ein 1-mm-Sieb u. die restlichen 30% durch ein 3-mm-Sieb hindurchgehen u. preßt das Material dann zu Tabletten von 6—7 mm Durchmesser u. Dicke. Diese werden zuerst langsam auf 150—200° erhitzt, bis das gesamte W. verdampft ist, dann auf 270—300° zur Entgasung. Nach ihrer Beendigung wird das Material durch Einblasen von trockenem überhitztem Dampf von 800—1000° aktiviert. Das Endprod. hat einen gleichmäßigen Durchmesser von 4—5 mm. (F. P. 901 008 vom 6/1. 1944, ausg. 16/7. 1945. D. Prior. 2/2. 1942.) 805.6109

Phrix-Arbeitsgemeinschaft, Deutschland, *Herstellung von Adsorptionskohle*. Zur Herst. einer Kohle mit bes. starker Adsorptionswrkg. aus Cellulosematerial werden aus diesem durch ein Vorhydrolyseverf. mit starken Mineralsäuren die *Pentosane* entfernt. Das Material liefert dann bei der Verkohlung auf trockenem oder nassem Wege eine viel porösere Kohle als pentosanhaltiges. Außerdem ist diese sehr leicht entflammbar, so daß sie mit Vorteil in Gasgeneratoren verwendet werden kann. Man verwendet dazu z. B. 15% ig. H_2SO_4 oder HCl u. erhitzt bei n. Druck einige Stdn. auf 130° in einem geschlossenen, säurefesten Gefäß. Bei Anwendung von verd. Säuren muß mit Druck gearbeitet werden. Als Rohmaterial wird Holz, Stroh, Kartoffelkraut usw. benutzt. Man erhitzt z. B. 850 kg lufttrockenes Stroh mit 7000 Liter 0,5% ig. H_2SO_4 3 Stdn. im Autoklaven auf 130°, wäscht die Säure aus u. trocknet mit Warmluft. Die Verkohlung wird bei Temp. zwischen 250 u. 350° durchgeführt, wobei die Nebenprod. der Dest. in der üblichen Weise gewonnen werden (F. P. 897 210 vom 12/8. 1943, ausg. 15/3. 1945. D. Prior. 5/10. 1942.) 805.6109

Deutsche Solvaywerke Akt.-Ges., Deutschland, *Verarbeitung von schwermetallhaltigen Alkalilaugen*. Konz. Lsgg. von Ätzalkalien, die in eisernen Gefäßen hergestellt sind, enthalten so viel Fe u. Mn, daß diese Metalle bei Verdünnung zum Teil in unfiltrierbarer Form ausfallen, zum Teil in Lsg. verbleiben, diese aber stark verfärben. Beide Arten von Verunreinigungen wirken bei Verwendung der Laugen in vielen Fällen in unerwünschter Weise katalytisch. Erfindungsgemäß werden diese Wrkgg. dadurch verhindert, daß man den konz. Lsgg. aliph. Verb. zusetzt, die mehrere OH- u. gegebenenfalls eine COOH-Gruppe enthalten, z. B. *Weinsäure* u. ihre Salze, *Glycerin*, *Mannit* u. *Gluconsäure*. Zu einer 44,6% ig. NaOH mit 0,0028% = 41,5 mg Fe im Liter gibt man z. B. eine Lsg. von 2 g *Seignettesalz* in 4 cm Wasser. Dann kann die NaOH bis auf 1% verd. werden, ohne daß eine Ausfällung oder Verfärbung eintritt. Die katalyt. Aktivität der verd. Lsgg. ist durch Dosierung der Seignettesalzmenge genau regelbar. Die so vorbehandelten Lsgg. sind bes. bei der Herst. von Alkalichloriten, H_2O_2 u. Alkalicellulose geeignet. (F. P. 897 965 vom 9/9. 1943, ausg. 6/4. 1945. D. Prior. 22/9. 1942.) 805.6117

Georges Antoine Tabourin, Algier, *Gleichzeitige Gewinnung von Alkalien und Schwefelsäure aus natürlichen algerischen Sulfaten*. Die im Süden der Provinz Oran, bes. im Schott El Chergui, vorhandenen Alkalisulfate lassen sich durch Elektrolyse in Alkalien u. H_2SO_4 zerlegen. Man verwendet dazu eine der üblichen Elektrolysenzellen, ein Diaphragma aus Asbest, Graphitanoden u. ebensolche oder Cu-Kathoden. Die sich an den Elektroden entwickelnden Gase H_2 u. O_2 werden aufgefangen u. in den Kathodenraum CO_2 zur Gewinnung von Carbonaten eingeleitet. Nachdem die Lsgg. von H_2SO_4 die genügende Konz. erreicht haben, werden sie abgelassen. Die natürlich vorkommenden Ausgangslsgg. sind meist so konz. an Sulfaten, daß die Elektrolysenprod. eine genügende Konz. besitzen, um in der einheim. Industrie (Herst. von Superphosphat u. $CuSO_4$) verwendet zu werden. (F. P. 904 637 vom 2/2. 1942, ausg. 12/11. 1945.) 805.6117

N. V. Koninklijke Nederlandsche Zoutindustrie, Holland, *Herstellung von Chloriten aus Chlordioxyd in alkalischen Mitteln in Gegenwart eines Reduktionsmittels*. Um bei der Herst. von Chloriten aus ClO_2 die Bldg. von Chloraten u. Chloriden zu verringern, verwendet man als Reduktionsmittel Ammoniak, Deriv. des Ammoniaks oder Substanzen, aus denen die genannten Verb. entstehen können. So können neben Ammoniak Hydrazin, Hydroxylamin, Nitrile, Calciumcyanamid, Harnstoff, Alkylamine usw. Verwendung finden. Bei der Durchführung des Verf. ist folgendes zu beachten: Bei der Einw. von ClO_2 auf Ammoniak in Ggw. von W. u. in Abwesenheit anderer Substanzen muß das ClO_2 sehr langsam als vorteilhaft verd. Gas in die wss. Ammoniaklsg. eingeführt werden. Bei der Umsetzung mit Diäthylamin kann eine schnelle Zugabe von ClO_2 in Form einer Lsg. nicht schaden. Verwendet man mehr als 1 Reduktionsmittel, so setzt man zweckmäßig den größten Teil des ClO_2 mit dem schwächeren Reduktionsmittel, z. B. Ammoniak, um u. führt die Red. mit dem stärkeren Reduktionsmittel, z. B. Hydrazin, zu Ende. Bei der Verwendung starker Reduktionsmittel, wie Hydrazin u. Hydroxylamin, ist es empfehlenswert, daß immer eine kleine Menge freies ClO_2 im Reaktionsgemisch zugegen ist.

Als Katalysatoren können Ag-, Ni- u. Mn-Verbb. verwendet werden. — Behandelt man eine 10% NaOH u. 2% NH₃ enthaltende wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. mit ClO₂, das mit CO₂-freier Luft verd. ist, so wird das ClO₂ zu 79% in Chlorit, 8% in Chlorat u. 13% in Chlorid übergeführt. — Zu einer Fl., die ClO₂ gelöst enthält, gibt man NaOH u. Hydrazin aufeinanderfolgend in solchen Mengen, daß immer eine geringe Menge freies ClO₂ zugegen u. die Reaktionsfl. schwach alkal. ist. Die erhaltene Lsg. enthält beträchtliche Mengen an Na-Chlorit. — Aus einer wss., bei 5° mit Diäthylamin gesätt. ClO₂-Lsg. erhält man 81(%) Chlorit, 5½ Chlorat u. 13½ Chlorid. (F. P. 900 602 vom 17/12. 1943, ausg. 4/7. 1945. Holl. Prior. 31/12. 1942.) 813.6117

N. V. Koninklijke Nederlandsche Zoutindustrie, Holland, Umsetzung von Chlordioxyd in alkalischen Mitteln. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umsetzung von ClO₂ in alkal. Lsg., gegebenenfalls in Anwesenheit von Reduktionsmitteln, kann beschleunigt u. der Umsetzungsablauf bzgl. der Art der entstehenden Prodd. wesentlich beeinflusst werden, wenn man in Ggw. eines Katalysators, u. zwar der Salze von Ag, Ni, Mn, Cu, Co oder Au oder der Metalle selbst, arbeitet. Die Katalysatoren sind dabei in feinsten Form, z. B. als Lsgg., in koll. Zustand oder in feinsten Suspension, zu verwenden. Es genügt, den Katalysator in kleinster Menge zuzugeben. — Eine unter gewöhnlichen Umständen in 30 Min. verlaufende Umsetzung von ClO₂ in einer NaOH-Lsg. wird bei Zugabe von Spuren an Ag-, Mn-, Co- oder Ni-Salzen auf ⅓ der Zeit u. bei Zugabe einer geringen Cu-Salz-Menge sogar bis auf 2 Min. reduziert. Die Umsetzung von ClO₂ in einer ammoniakal. Lsg. benötigt bei gewöhnlicher Temp. 2 Stdn.; unter denselben Bedingungen verläuft die Rk. bei Zugabe von geringen Cu-Salz-Mengen in ½ Stde., bei Verwendung einer schwachen Mn- oder Ni-Salz-Menge in 10 Min. u. beim Zusetzen einer Spur eines Ag-Salzes in 4 Minuten. Wird die Alkalität durch Zugabe von NaOH erhöht, so geht der Reaktionsablauf ohne Katalysator in 2 Min., bei Zugabe von wenig Ag-Salz in 2 Sek. vor sich. — Führt man ein ClO₂ enthaltendes Gas in eine ein Reduktionsmittel enthaltende NaOH-Lsg. zuerst ohne Katalysatoren ein, so erhält man auf 100 (Mol) Chlorit (I) 16 Chlorat u. 94 Chlorid (Ausbeute an I 48%). Arbeitet man mit einer Fe-Verb. als Katalysator, so beträgt die Ausbeute an I 58% u. mit einer Spur eines Ag-Salzes 72% unter Bldg. von nur 2½ Mol. Chlorat u. ca. 35½ Mol Chlorid. Mit einer geringen Menge eines Mn-Salzes kann die Chloratmenge sogar bis auf 1,2 Mol herabgedrückt werden. — Die Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der ClO₂-Umsetzung in alkal. Lsgg. durch die Katalysatoren erlaubt schließlich die Verwendung schwach alkal. Lsgg., in denen der Reaktionsablauf sonst zu langsam wäre, wie Kalkmilch oder sogar Sodalösungen. In den Fällen, in denen mit Hilfe der Katalysatoren Carbonate zur Umsetzung kommen, ist die Verwendung von CO₂-freiem ClO₂ nicht mehr nötig. Ein guter Katalysator erlaubt sogar die Verwendung von kohlenstoffhaltigen Reduktionsmitteln, die CO₂ während der Rk. entstehen lassen. (F. P. 900 603 vom 17/12. 1943, ausg. 4/7. 1945. Holl. Prior. 31/12. 1942.) 813.6117

Solvay & Cie., Belgien, Herstellung von an Chlorid armen Calciumchloratlösungen. Man kann aus Calciumchlorid (I) enthaltenden Lsgg. von Calciumchlorat (II), die man durch Chlorieren von Kalkmilch erhält, einen Teil von I dadurch entfernen, daß man der Lsg. 1—1,2 g-Mol. Ca-Oxyd oder -Hydroxyd pro Mol. des zu entfernenden I zugibt, worauf bei Temp. über 35° sich das in II-Lsgg. beständige Oxychlorid CaCl₂·Ca(OH)₂·H₂O bildet. Nach der Zugabe des Kalkes soll die Lsg. über 3 g-Mol. lösl. Ca-Salze pro kg Lsg. enthalten. Das abgetrennte Oxychlorid wird durch Zugabe von W. in I u. Ca(OH)₂ zerlegt. — Zur kontinuierlichen Gewinnung möglichst konz. II-Lsgg. verfährt man in der Weise, daß man Kalkmilch mit Cl behandelt, die von Cl u. Kalkverunreinigungen befreite Lsg. konz. u. in einem Krystallisationsgefäß I-Hydrat auskryst. läßt. Die Mutterlaugen, die 42% II u. 31% I enthalten, versetzt man bei 100° mit den zur Bldg. des Oxychlorids erforderlichen Mengen an gelöschtem Kalk u. filtriert das ausgefallene CaCl₂·Ca(OH)₂·H₂O, ohne abzukühlen, ab. Das Filtrat stellt das Endprod. dar u. enthält 48% II u. 6% I. Der gekörnte CaCl₂·Ca(OH)₂·H₂O-Nd. wird mit I-Lsg. gewaschen u. durch Zugabe von W. in I u. Ca(OH)₂ zersetzt. Ein Teil der I-Lsg. wird zum Waschen verwendet, der größte Teil jedoch zum Konzentrieren u. Krystallisieren zurückgeführt. Der erhaltene Kalk wird zur Bldg. des Oxychlorids wieder verwendet. Er ist für diesen Zweck wegen seiner feinkrystallinen Struktur bes. geeignet. — Ein Reaktionsschema veranschaulicht das Verfahren. (F. P. 911 832 vom 27/6. 1945, ausg. 22/7. 1946. Belg. Prior. 10/8. 1944.) 813.6131

Dyckerhoff, Portlandzementwerke, Akt.-Ges., Deutschland, Gewinnung von Aluminiumhydroxyd aus Al-haltigen Mineralien und Schlacken. Das Rohmaterial wird in bekannter Weise fein gemahlen u. mit CaO geglüht, so daß Na- u. Ca-Aluminat entstehen, die aus dem Material mit schwach alkal. Lsgg. extrahiert werden können. Durch Zugabe von Sodalsgg. fällt man dann CaCO₃ aus u. verwandelt das gesamte Al in Na-Aluminat, aus dem Filtrat wird durch Einleiten von CO₂ in Form von Verbrennungs- oder Auspuff-

gasen $\text{Al}(\text{OH})_3$ ausgefällt, während eine Na_2CO_3 -Lsg. entsteht. Diese Restlsg. ergibt bei ihrer Verwendung zur Ausfällung von CaCO_3 in der 3. Stufe des Verf. kein reines CaCO_3 , sondern ein Gemisch aus $\text{CaCO}_3 + \text{Al}(\text{OH})_3$, weil sie große Mengen von NaHCO_3 u. damit an freier H_2CO_3 enthält, die Na_3AlO_3 zersetzt. Erfindungsgemäß kann die Restlsg. im genannten Sinne benutzt werden, wenn man damit zunächst nur einen Teil von CaCO_3 ausfällt. Beim anschließenden Ausfällen von $\text{Al}(\text{OH})_3$ mit CO_2 wird dann die CO_2 -Zufuhr so geregelt, daß das nicht ausgefällte Ca als $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ in Lsg. bleibt. Dann erhält man einen $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Nd. von genügender Reinheit u. die Restlsg. kann im kontinuierlichen Verf. benutzt werden. (F. P. 900 374 vom 4/12. 1943, ausg. 27/6. 1945. D. Prior. 7/11. 1942.)

805.6135

Aktieselskapet Norsk Aluminium Co., übert. von: Erling Brodal und Henning Guldhav, Herstellung von Aluminiumfluoriden, besonders Kryolith. Als Ausgangsmaterial wird Flußspat benutzt, den man mit kalkbindenden Stoffen, wie SiO_2 , Fe_2O_3 u. Al_2O_3 , zur Schmelze erhitzt, wobei Alkali, z. B. Soda, zugesetzt werden muß, falls nicht als Zusatz ein Alkalisilicat benutzt wird, das selbst einen starken Alkaligeh. besitzt, z. B. Labradorit, Albit oder Nephelin. Die im Reaktionsgemisch enthaltenen Alkalifluoride werden dann in wss. Lsg. mit Na-Aluminat zu Na-Fluoriden von Kryolithcharakter umgesetzt. Diese werden durch Zugabe von NaHCO_3 oder Einleiten von CO_2 ausgefällt. Hierzu kann die Schmelze erst mit W. extrahiert werden, worauf man die Aluminatlsg. zusetzt, man kann jedoch auch diese zur Extraktion benutzen. Wenn Al enthaltendes Ausgangsmaterial benutzt wurde, so daß die Schmelze Ca-Aluminat enthält, so kann man aus dieser die nötige Aluminatlsg. durch Behandlung mit Alkalien gewinnen. (F. P. 913 189 vom 27/7. 1943, ausg. 3/8. 1946.)

805.6135

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Entfernung von Kieselsäure aus Aluminatlösungen. Zur Vermeidung der Krustenbildung. in den Apparaten bei der Abscheidung von SiO_2 aus Aluminatlsgg. durch Erhitzen auf ca. $160-165^\circ$ mit oder ohne Zusatz von CaO oder MgO leitet man die Lsgg. von unten nach oben durch eine Reihe von Autoklaven, in denen der Flüssigkeitsdruck etwas höher als der Dampfdruck der Lsg. ist. Die Erwärmung erfolgt durch Einblasen von Dampf, außerdem muß dauernd stark gerührt werden, so daß sich die Lsg. bes. in der Nähe der Autoklavenwände dauernd in heftiger Bewegung befindet. Auf diese Weise ist eine kontinuierliche Entfernung von SiO_2 mit Hilfe eines Pumpensyst. möglich. Man leitet z. B. eine Aluminatlsg., die im Liter 80 g Al_2O_3 u. 2 g SiO_2 enthält, unter Zusatz von 2,7 g aktiviertem MgO durch eine Reihe von Autoklaven, die unter 10 at Druck stehen u. von denen der erste mit Dampf auf 165° geheizt wird, während in den übrigen keine Wärmezufuhr mehr erfolgt. Beim Verlassen des Syst. enthält die Lsg. nur noch 0,1 g SiO_2 im Liter. (F. P. 903 081 vom 29/3. 1944, ausg. 24/9. 1945. D. Prior. 23/1. 1943.)

805.6135

* **Consolidated Mining & Smelting Co. of Canada, Ltd.**, übert. von: Robert B. McMullin, Elektrolyse von geschmolzenem Magnesiumchlorid. Geschmolzenes MgCl_2 läßt man in 3 voneinander getrennten Zellen zirkulieren, von denen die erste bedeutend größer als die beiden folgenden ist. In der ersten erfolgt die eigentliche Elektrolyse, in der ersten kleineren wird in die geschmolzene M. von W. enthaltendem MgCl_2 HCl eingeleitet u. in der nächsten auf eine Temp. von höchstens 800° erhitzt. Diese Temp. muß jedoch höher sein als die in den beiden anderen Zellen. (Can. P. 433 123, ausg. 19/2. 1946.)

805.6139

Symaf, Syndicat Minier Africain (Soc. Congolaise paractions a. R. L.), Belgien, Gewinnung von Titandioxyd. Zur Herst. von rein weißem TiO_2 aus Fe-haltigen Titanmineralien nach dem üblichen Verf. der Extraktion mit H_2SO_4 u. Ausfällung von bas. Titansulfat setzt man der H_2SO_4 nach der Extraktion ein Alkalichlorid zu u. erhitzt zum Kochen. Dabei bilden sich bas. Titansulfat, Alkalisulfid u. HCl; Fe u. Al bleiben in Lösung. Das Alkalichlorid muß dabei in stöchiometr. Überschuß zur H_2SO_4 vorhanden sein. Das Kochen kann auch im Vakuum ausgeführt werden. Man extrahiert z. B. 100 kg Rutil (mit 90% TiO_2) mit 450 kg H_2SO_4 von 60° Bé, dekantiert oder filtriert die Lsg., gibt eine Lsg. von 350 kg NaCl zu u. erhitzt zum Kochen, bis sich kein Nd. mehr bildet. Das abgeschiedene bas. Titansulfat wird durch Glühen bei 1000° in TiO_2 umgewandelt. (F. P. 909 897 vom 21/3. 1945, ausg. 21/5. 1946. Belg. Prior. 27/11. 1943.)

805.6141

S. A. pour l'Industrie de l'Aluminium, Schweiz, Gewinnung von Vanadiumsalzen bei der Aluminiumherstellung. Bei der Al-Gewinnung nach dem BAYER-Verf. scheidet sich bei der Konz. der Na-Aluminat-Lsg. auf ca. 360 g Na_2O im Liter u. Abkühlung auf 60° ein Salzgemisch ab, das hauptsächlich Na_2CO_3 , daneben Phosphate, sowie V-Verbb. enthält. Die letzteren können daraus quantitativ abgeschieden werden, wenn man das Gemisch mit W. von 40° so weit verd., daß sich das darin enthaltene Na_2CO_3 vollständig löst, da in einer konz. Na_2CO_3 -Lsg. die vorhandenen komplexen Vanadiumphosphate unlösl. sind. Zu 8000 kg Salzgemisch, das 70% Na_2CO_3 , 1% P_2O_5 , 1% V_2O_5 u. 28% W. enthält, gibt

man z. B. 6400 Liter W., erwärmt auf 40° u. rührt gut durch, wobei eine Lsg. entsteht, die 400 g Na₂CO₃ im Liter enthält u. einen Nd. mit einem Geh. von ca. 10 % V₂O₅ u. 10% P₂O₅. (F. P. 891 058 vom 4/9. 1942, ausg. 25/2. 1944. D. Prior. 6/10. 1941.) 805.6141

Frédéric Max Simon Athias, Algier, *Gewinnung von Kupferacetat*. Cu-haltige Mineralien werden fein pulverisiert u. mit Essigsäure von mittlerer Konz. ohne Anwendung von Wärme wiederholt ausgelaugt. Unter diesen Bedingungen geht zuerst allein Cu in Lösung. Sobald in den Lsgg. Fe auftritt, wird die Extraktion abgebrochen, die reinen Cu-Acetat-Lsgg. werden vereinigt u. eingedampft. (F. P. 910 735 vom 18/4. 1942, ausg. 17/8. 1946.) 805.6141

* W. J. Maximow und A. G. Malych, *Elektrolytische Gewinnung von Platin*. Pt-haltige Rückstände werden gegläht u. aus dem Rückstand Cu u. Ni ausgelaugt. Dieser wird dann zerkleinert u. in einer NaCl-Lsg. unter dauerndem Rühren zur Abscheidung von Pt elektrolysiert. (Russ. P. 67 131, ausg. 30/9. 1946.) 805.6141

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

W. G. Bent, *Neue Typen von optischem Glas*. Unter Bezugnahme auf die Veröffentlichung von HAMPTON, BASTICK u. WHEAT (vgl. C. 1945. I. 1520) wird richtiggestellt, daß der Brechungsindex des neuen Kodakglases (vgl. E. P. 462 304; C. 1937. II. 4443) nicht 1,71—1,97, sondern 1,71—2,02 ist. In einer graph. Darst. wird ein Vgl. hinsichtlich Brechungsindex u. Dispersion der neuen Gläser mit älteren, nach dem E. P. 534 680 hergestellten gegeben. (Nature [London] 153. 559. 6/5. 1944. London, Kingsway, Kodak Ltd.) 120.6210

A. T. Green und A. E. Dodd, *Eigenschaften feuerfester Materialien und ihre Bedeutung für die Feuerungstechnik*. Voraussetzung für die bestmögliche Leistung einer Feuerung ist die Erhaltung der ursprünglichen, für vollständige Verbrennung berechneten Form der Verbrennungskammer, die wiederum durch die Haltbarkeit u. das therm. Verh. der feuerfesten Stoffe bedingt ist. Die Haltbarkeit wird beeinflusst durch Verschlackung, bes. durch Kohlenasche, durch Erosion durch den heißen Gasstrom u. durch Belastung u. Temperaturschwankungen, während das therm. Verh. durch Wärmeleit- u. -ausstrahlungsvermögen, spezif. Wärme u. Dichtheit bestimmt wird. Von den zahlreichen verfügbaren Materialien erfreut sich Schamotte nach wie vor weitester Anwendung, während Silicasteine für die Kohlenveredelungs- u. Stahlindustrie von Bedeutung sind. Für die letztere sind auch bas. Stoffe, wie MgO-, CrMgO-, Dolomit- u. Forsteritsteine gebräuchlich. Sillimanitsteine finden mehr u. mehr Eingang in der Glasindustrie u. für Ofenteile, die hoher Belastung, Temperaturstößen u. der Verschlackung ausgesetzt sind. Die einzigartigen Eigg. der SiC-Steine u. der geschmolzenen Al₂O₃ hat zu ihrer Verwendung bei Muffelaukleidungen, Retorten u. Reкупeratoren geführt. Die übrigen feuerfesten Stoffe sind wegen ihrer Kostspieligkeit nur beschränkt anwendbar. Neuerdings werden Zr-Steine mit Erfolg für Al-Schmelzöfen u. C-Steine für Böden von Hochöfen benutzt. Beryll, Spinell, ThO₂ u. a. seltene Erden kommen nur für außergewöhnlich hoherhitzte Gegenstände in Betracht. An Hand von Tabellen u. Schaubildern werden sodann die therm. Eigg. der feuerfesten Materialien im einzelnen behandelt. In der Wärmeleitfähigkeit besteht zwischen Schamotte u. Silica wenig Unterschied. Sillimanitsteine haben eine merklich höhere Wärmeleitfähigkeit, die aber durch die bas. feuerfesten Stoffe noch übertroffen wird. Die höchste Wärmeleitfähigkeit besitzt SiC. Durch Erhöhung der Porosität von 20 auf 60% wird die Wärmeleitfähigkeit beträchtlich vermindert u. werden Isoliersteine erzeugt. Kieselgur mit viel kleinerer Porengröße hat einen 2—3mal größeren Wärmeleitwiderstand. Mit Erhöhung der Temp. nimmt die Wärmeleitfähigkeit von Schamotte u. Silica zu, u. zwar bei Silicasteinen in höherem Maße. Die Zunahme der Wärmeleitfähigkeit bei steigender Temp. ist bei sehr gasdurchlässigen Materialien größer. Es wird daher vermutet, daß bei hohen Temp. die Wärmeübertragung als Ergebnis von Konvektion anzusehen ist. — Bei intermittierend arbeitenden Öfen entsteht durch die Wiederaufheizung des Ofenmauerwerks ein überraschend hoher Wärmeverlust, der von der spezif. Wärme u. D. des Materials abhängig ist. Die spezif. Wärme von Schamotte u. Silica zwischen 0 u. 1000° steigt von 0,19 auf 0,30. Die Wärmekapazität der Silicasteine ist verhältnismäßig niedrig, die der Magnesitsteine hoch. Das spezif. Gewicht der Silicasteine nimmt infolge fortschreitender Umbldg. von Quarzit in Tridymit u. Cristobalit ab. Umgekehrt nimmt bei MgO-Steinen beim Gebrauch das spezif. Gewicht infolge Abnahme der Porosität zu. Längere Wärmebehandlung dieser Steine führt daher zu erhöhter D. u. Wärmekapazität. Das Wärmespeichervermögen einer Anlage kann unter Verringerung der Wärmeabgabe nach außen durch Ersatz eines Teils des feuerfesten Mauerwerks durch Isoliersteine verringert werden. Bei Regeneratoren u. Reкупeratoren kommt es neben der Widerstandsfestigkeit des Mauerwerks auf seine Wärmeleitfähigkeit, die Steinoberfläche, die Wärmekapazität,

das Gewicht, die Anordnung des Gitterwerks u. die Umstellungszeit an. Bzgl. der Volumenbeständigkeit der feuerfesten Materialien ist zu beachten, daß die Wärmebehandlung bei der Herst. von Schamotteezeugnissen ausschlaggebend ist. Überschreitet die Betriebstemp. die der Herst., so kann Kontraktion oder ein Aufblähen eintreten. Das Schwinden des Tons wird durch Glasbdg. bewirkt. Silicasteine dehnen sich beim Gebrauch aus, sofern sie nicht bes. hochgebrannt sind, unter Bldg. des weniger dichten Tridymits u. Cristobalits. MgO-Steine sind im wesentlichen kristallin u. zeigen bei längerer Erhitzung Kornwachstum. Der Einfl. äußeren Drucks ist am stärksten bei Prodd., die ein Bindemittel von verhältnismäßig niederem Erweichungspunkt haben. Finden Umkristallisierungen der feuerfesten Bestandteile statt, so können auch beim Erweichen des Bindemittels erhebliche Lasten aufgenommen werden; jedoch kommt es auch auf die Dauer der Belastung an. Silicasteine sind bes. stabil, weil das Netzwerk von Tridymit u. Cristobalit fast bis zum F. hohen Drucken Widerstand leistet. Durch verschied. Ausdehnung der Oberfläche des Ofenmauerwerks entstehen Spaltungen. Am widerstandsfähigsten dagegen ist geschmolzene SiO₂, die ohne Schaden rotglühend in kaltes H₂O getaucht werden kann. Magnesit hat eine hohe therm. Ausdehnung u. würde bei solcher Behandlung Risse bekommen. Die therm. Ausdehnung der Silicasteine ist aber unregelmäßig. Der größere Teil der Ausdehnung vollzieht sich zwischen 200 u. 300°, u. in diesem Temperaturbereich neigen die Steine bes. zur Ribbildung. Auch das Eindringen von Schlacke von der Steinoberfläche aus kann zur Entstehung von Rissen führen. (Gas Wld. 122. 80—83. 27/1. 1945.) 156.6222

George E. Martin, *Heißeerbeton*. Vf. beschreibt ein modernisiertes Verf. der Herst. von Straßendecken aus Kies, Stein oder Schlacke mit 3—6 bzw. 6,5—10% Heißeer als Binder in den einzelnen Schichten. Es werden genaue Anweisungen in bezug auf die Zus. des Materials nach Siebfraktionen gegeben sowie über die Herst. der Teer-Beton-Mischung u. über die Bereitung der Straßendecke. Die Technik dieses Verf. hat sich sowohl bei der Anlegung neuer wie bei der Ausbesserung ausgefahrener Straßen bewährt. 3 Abbildungen. (Roads and Road Construct. 20. 108—10. 1/6. 1942. New York, Barrett Co.) 212.6238

* British Thomson-Houston Co. Ltd., *Metall- Porzellan-Verbindung*. Zur Verbindung eines Metallkörpers mit einem Porzellankörper wird ein ausgewählter Teil der Oberfläche des ungebrannten Porzellans mit einer fl. Glasur überzogen, die aus einer Mischung von feinverteiltem CuO u. einem hitzebeständigen Oxyd besteht. Diese Stoffe sind in einer nichtwss. Lsg. eines organ. Bindemittels in einem fl. Lösungsm. suspendiert. Nach dem Erhitzen des Körpers zwecks Herst. der Glasur wird dieser dann langsam abgekühlt, die Oberfläche der CuO-Glasur zu metall. Cu elektrolyt. red. u. danach mit einem Metallkörper verschweißt. (E. P. 558 410, ausg. 4/1. 1944.) 803.6219

* Titanium Alloy Mfg. Co., übert. von: Eugène Wainer, *Keramische Massen*, bestehend aus einem Gemisch von TiO₂ oder einem Titanat des Ca, Sr, Ba, Mg, Cd, Zn oder Pb u. 0,005—5,0% eines Alkalipyrophosphats der allg. Formel Me₄P₂O₇ u. Me₆P₄O₁₃. (Can. P. 432 464, ausg. 8/1. 1946.) 808.6223

Pittsburgh Plate Glass Co., Allegheny County, übert. von: Brook I. Dennison, Aspinwall, Pa., V. St. A., *Isolierbaustoffe*. Eine Mehrzahl von Glasplatten wird jeweils mit elast. Zwischenplatten aus Gummi oder synthet. Harz übereinandergeschichtet. In die Zwischenschicht wird ein biegsamer Metallstreifen aus Cu, Pb, Al oder Zn zu einem Teil in die plast. M. eingearbeitet, ein überwiegendes Teil des Metallstreifens ragt zunächst über den Rand hinaus. Inmitten des Schichtenaufbaues wird an einer Stelle ebenfalls eine dickere Gummi- oder Harzplatte, die aber nur ca. 1/3 Größe der anderen Zwischenschicht hat, vom Rand des Schichtenaufbaues nach der Mitte zu eingelegt. Dadurch verbleibt im Inneren des geschichteten Glaskörpers eine Luftkammer von ca. 2/3 Größe einer gewöhnlichen Schichtplatte. Die nach außen ragenden Metallstreifenenden werden nun brückenartig umgelegt u. durch Lötten verbunden, so daß um den ganzen Schichtenkörper ein saumartiger Randverschluß gebildet wird. Durch dieses kontinuierliche Metallband ist für den Plattenschichtkörper ein Hindernis gegen Feuchtigkeitseindringung gebildet. Auch die freigelassene Luftkammer ist bei diesem Aufbau durch das um den ganzen Körper gehende Metallband vor Verb. mit der äußeren Luftatmosphäre verschlossen. Der Isolierschichtkörper wird in eine Wandöffnung mittels eines Rahmens einmontiert u. durch Bolzen an der Wand gesichert. (A. P. 2 310 402 vom 28/2. 1941, ausg. 9/2. 1943.) 800.6237

VII. Agrikulturrechemie. Schädlingsbekämpfung.

P. de Mongolfier, *Torf*. Bericht über das Vork. von Torf in Frankreich, die Gewinnung von Streutorf u. seine Verwendung als Stalleinstreu. (Rev. Agriculteurs France 73. 140. Mai 1941.) 182.6294

W. H. Bryan, *Die Geologie beim Studium der Böden*. Vf. schildert die Entw. der Bodenkunde als jüngsten Zweig der Geologie u. führt Autoren mit ihren epochemachenden Anschauungen über die Beziehungen zwischen Gestein, Verwitterung u. Bodenbdg. an. Für die Best. eines Bodentypes stellen HENDRICK u. NEWLAND chem.-mineralog. Betrachtungen an verwittertem Muttergestein an. GLINKA sieht den geolog. Faktor in seinem großen Werk: „Die großen Bodengruppen der Welt“ als dominierend an. Vegetation u. Klima sind maßgeblich an der Bodenbdg. beteiligt. Paläoklimat. Unterr. können wertvolle Hinweise auf die Bodenentstehung geben. Nach TAMM dauert die Ausbdg. eines Podsolis mit gut definierten Horizonten ca. 1000—1500 Jahre. Niederschlagsmenge u. Temp. sind wichtige Faktoren für die Entw. eines Profils. Erhöhte Regenmengen führen zur Degradierung eines Bodens. Als Folge des Klimawechsels (Eiszeiten) werden physiograph. Einflüsse (W., Wind) die Landschaft durch erodiertes Material neugestalten u. den Boden in seiner Entw. beeinträchtigen. Die Bldg. der laterit. Roterden mit ihrem niedrigen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis u. der Schwarzerden mit ihrem hohen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis ist klimat. bedingt. (Rep. Meet. Austral. New Zealand Assoc. Advancement Sci. 25. 52—69. Aug. 1946.) 280.6300

T. M. McCalla, *Physiko-chemische Eigenschaften der Bodenbakterien in bezug auf die kolloidale Natur des Bodens*. Bodenbakterien adsorbieren Kationen, ebenso wie Methylenblau. Die Reihenfolge der Kationen ist die folgende: $\text{Na} < \text{NH}_4 < \text{K} < \text{Mg} < \text{Ca} < \text{Ba} < \text{Mn} < \text{Al} < \text{Fe} < \text{H}$. Koll. Ton fördert das Wachstum der Bodenbakterien. Es wird angenommen, daß die Bodenbakterien ihren Mineralbedarf durch Kontaktaustausch der adsorbierten Ionen zwischen den Bakterien u. den Tonteilen erhalten. Eine Reihe von Gleichgewichtsrkk. bestehen zwischen den Bakterien u. den Bodenkoll., von denen die relative Adsorbierbarkeit der Ionen für diese beiden Systeme abhängt. (J. Bacteriol. 40. 33—43. Juli 1940. Kansas, Agric. Exp. Station.) 160.6300

G. E. Smith, P. H. Heinze und A. E. Murneek, *Einwirkung von Bodenfeuchtigkeit und Regenfall auf die chemischen Umwandlungen in Cyanamidkörnern*. Breitwürfig bei trockenem Wetter auf den Boden ausgebrachter Kalkstickstoff (I) überzieht sich bald mit einer weißen Kruste, bei feuchtem Wetter findet diese Krustenbdg. nicht statt. Die Kruste besteht aus CaCO_3 , gebildet aus dem bei dem Abbau des I entstehenden $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u. Dicyandiamid. Durch die Krustenbdg. wird bei später einsetzender feuchter Witterung der n. Abbau bis zum $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ u. das Einsickern in den Boden stark verzögert. Es können sogar erhebliche NH_3 -Verluste eintreten. Wenn einmal bei Trockenheit I gestreut werden muß, muß er unbedingt untergearbeitet werden. (Soil Sci. 55. 313—20. April 1943. Columbia, Md., Univ.) 182.6300

Henri Martin, *Beitrag zur Kenntnis der Rübenaschkäfer in der Schweiz*. Besprochen werden der braune oder buckelstreifige Rübenaschkäfer (*Blitophaga opaca* L.) u. der schwarze oder runzelsügelige Rübenaschkäfer (*Bl. undata* Müll.), ihre geograph. Verbreitung, die Morphologie u. Anatomie sowie Biologie u. Ökologie. Bei Bekämpfungsverss. bewährten sich vor allem die DDT-Prodd., während Pb-Arseniat u. Derris nicht befriedigten. Die Anwendung von Na-Fluorsilicat-Ködern, welche gut wirksam waren, ist unbequem u. teuer. — Kurz erwähnt werden als Rübenschädlinge noch der neblige Schildkäfer (*Cassida nebulosa* L.), die Rübenblattlaus (*Aphis fabae* Scop.) u. die Rübenfliege (*Pegomya hyoscyami* Pz.). (Landwirtsch. Jb. Schweiz 59. 761—819. 1945.) 182.6312

H. S. Telford, J. H. Longwell und J. A. Munro, *Phenothiazin zur Bekämpfung der Rindviehläuse*. Phenothiazinstäube erwiesen sich als sehr wirksam zur Bekämpfung der Rinderläuse (*Haematopinus curysternus* Nitzsch u. *Linognathus vituli* L.), während sie bei *Bovicosa bovis* L. versagten. Verwendet wurden Mischungen mit gleichen Teilen Weizenmehl bzw. 2 Teile Kieselfluornatrium, 1 Teil Phenothiazin, 1 Teil Mehl. (Science [New York] [N. S.] 97. 354. 16/4. 1943. Fargo, N. Dak., North Dakota Agric. Exper. Stat.) 182.6312

N. I. Gorbunow, *Röntgenographische und elektronographische Methoden der Untersuchung von Kolloiden*. Übersicht über die Technik röntgenograph. u. elektronograph. Methoden u. Messungen an Kolloiden, unter Hinweis auf ihre Anwendbarkeit bei Bodenuntersuchungen. (Почвоведение [Pedology] 1946. 501—14. Dokutschajew-Inst. f. Bodenkunde.) 253.6324

Appareils et Evaporateurs Kestner, Frankreich, *Herstellung von gekörntem Ammonnitrat*. Zur Vermeidung von NH_3 -Verlusten beim Mischen der Ammonnitratlsg. mit inerten, festen Stoffen, wie CaCO_3 , zwecks Gewinnung eines gekörnten Prod. für Düngezwecke, kühlt man die Lsg. bis zum beginnenden Auskrystallisieren ab u. nimmt dann erst die Mischung vor. Da hierbei öfters Schwierigkeiten infolge von starker Abkühlung der Lsgg. auftreten, ist es zweckmäßig, die Mischtröge mit einer Heizvorr. zu versehen,

um darin die Temp. etwas regeln zu können. Dabei dürfen Temp. von 100° jedoch nicht überschritten werden. (F. P. 891 583 vom 27/2. 1943, ausg. 10/3. 1944.) 805.6285

* Serafino Gaddini, *Düngermischung*. Zur Erhöhung der mikrobiolog. Aktivität u. zur Verbesserung der physikochem. Struktur wird dem Boden ein Gemisch aus feinpulverisierter Braunkohle mit Zusatz von 7—10% Humus zugegeben. (It. P. 412 869, ausg. 23/2. 1946.) 805.6291

Henry Joigny und Yao-Tsen Tchan, Frankreich (Seine), *Herstellung von Kunstdünger*. Eiweißhaltige Stoffe, wie Sojakuchen oder getrocknetes Blut, werden durch ein Enzym, bes. Papain, aufgeschlossen, um den für die Entw. der celluloseabbauenden Bakterien erforderlichen N zu liefern. Der Nährboden wird mit natürlichem Dünger, vorzugsweise von Pferden oder Schafen, angeimpft u. hat z. B. folgende Zus.: 333 (g) CaCO₃, 30 KH₂PO₄, 50 K₂HPO₄, 42 MgSO₄, 41 NaCl, 3 FeSO₄, 2 MnSO₄, 166 tier. Dünger, 333 digeriertes, getrocknetes Eiweiß. Er wird zusammen mit W. dem Cellulosematerial beigemischt, dieses 7—12 Tage im geschlossenen Haufen u. dann in lockeren Schichten der Gärung überlassen u. zuletzt noch einmal fest aufgehäuft. Nach 6—8 Wochen ist der Dünger gebrauchsfertig. (F. P. 911 738 vom 29/1. 1945, ausg. 18/7. 1946.) 832.6297

Svenska Cellulosa Aktiebolaget, Schweden, *Wachstumsfördernde Stoffe für Pflanzen* stellen Cellulosecarbonsäureäther, bes. das Na- u. Ammoniumsalz von Celluloseglykolsäureäther dar. Sie können für sich allein als wss. Lsgg. oder Dispersionen oder in festem Zustande dem Boden zugesetzt werden oder auch im Gemisch mit anderen Düngemitteln, bes. mit N- u. P-haltigen Stoffen. Man mischt z. B. 100 g Na-Salz von Celluloseglykolsäureäther mit 100 g KNO₃ + (NH₄)₃PO₄, mahlt das Gemisch fein u. verpackt es in dichte Behälter. Zum Gebrauch löst man 200 g davon in 100 Liter W. u. verwendet die Lsg. zum Gießen von Pflanzen. (F. P. 914 611 vom 19/9. 1945, ausg. 14/10. 1946. Schwed. Prior. 19/9. 1944.) 805.6305

* Florence A. Melville, *Verbesserung der Keimfähigkeit von Saatgut*. Eine wss. Lsg. von ZnSO₄ + CaC₂O₄ wird zum Kochen erhitzt u. die Dämpfe werden über einen kleinen Teil des Saatgutes geleitet, bis dieses vollständig erweicht ist u. arom. riechende Dämpfe abgibt. Die Körner werden dann gewaschen u. ausgequetscht. Die ausgepreßte Fl. wird mit W. verd. u. die Lsg. zur Behandlung der Hauptmenge des Saatgutes verwendet. Dadurch wird seine Keimfähigkeit u. das Wachstum der Pflanzen verbessert. (E. P. 557 840, ausg. 8/12. 1943.) 805.6309

* Curran Brothers Ltd., übert. von: Wm. E. Curran, *Filtriervorrichtung*. Die Vorr. besteht aus einem Sieb aus rostfreiem Stahl- oder Chromnickeldraht, dessen Ränder in einen Bleirahmen eingepreßt sind. Es ist bes. für die Anwendung in App. zum Besprühen von Pflanzen geeignet. (E. P. 576 767, ausg. 16/4. 1946.) 805.6313

* Chipman Chemical Co., übert. von: Frank I. Seibert und Louis C. Roller, *Mittel gegen Parasiten*, bestehend aus Cu-Arsenit, Cu-Arsenat u. CaSO₄. Diese Stoffe werden zusammen als homogene, gleichförmige Teilchen gefällt. Nach E. P. 557 972 verwendet man als Parasiticid bas. Tricupriarsenat u. CaSO₄, die ebenfalls gleichzeitig als homogene, gleichmäßige Teilchen gefällt werden. (E. PP. 557 971 u. 557 972, ausg. 14/12. 1943.) 820.6313

Jean Gauthier, Frankreich, *Herstellung von neutralem Kupferacetat*. Cu wird in Ggw. von Ferriacetat als Oxydationsmittel in Essigsäure gelöst, während gleichzeitig Luft oder O₂ eingeleitet wird. Die Anwendung von Fe hat den Vorteil, daß man auch unreines Cu oder Cu-Legierungen verwenden kann. Die Rk. wird bei n. oder nur wenig erhöhter Temp. in Holz- oder keram. Gefäßen ausgeführt, wobei folgende Rkk. gleichzeitig stattfinden: 2 Fe(CH₃COO)₃ + Cu = Cu(CH₃COO)₂ + 2 Fe(CH₃COO)₂ u. 2 Fe(CH₃COO)₂ + 2 CH₃COOH + O = 2 Fe(CH₃COO)₃ + H₂O. (F. P. 905 508 vom 16/2. 1944, ausg. 6/12. 1945.) 805.6313

* Imperial Chemical Industries, Ltd., übert. von: Wm. O. Whitaker, *Schädlingsbekämpfungsmittel* stellen Verb. von der allg. Formel RR'CHCX₃ dar, in der R eine organ. Gruppe mit mindestens 3 C-Atomen, R' eine solche mit mindestens 5 C-Atomen u. X ein Cl- oder Br-Atom darstellt. Sie werden zunächst in Form einer Paste im Gemisch mit einem in W. dispergierbaren Suspensions- oder Lösungsm. hergestellt. Diese wird getrocknet u. das entstehende grobe Pulver fein gemahlen. Dieses wird mit W. zu einer Suspension verarbeitet u. diese als Sprühmittel verwendet. (E. P. 577 480, ausg. 20/5. 1946.) 805.6313

* Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: E. I. du Pont de Nemours & Co., *Desinfektions-, Raucher-, Unkrautvertilgungs- und Ungediefernichtungsmittel* enthalten neben einem pulverförmigen Trägerstoff oder einem wss. Verdünnungsmittel oder einem Köderstoff für Insekten als wirksame Giftstoffe ein 1.2.4-Dithiazol oder ein 1.2.4-Dithiazolin. (E. P. 557 874, ausg. 9/12. 1943.) 820.6313

Saded, Eputation et Desinfection Réunies S. A., Schweiz, *Nicht trocknender Fangleim für kleine Nagetiere*, bestehend aus einer plast. Substanz in Form eines Natur- oder Kunstharzes wie Kolophonium oder Goudron oder eines Gemisches davon oder Wachs oder Pflanzengummi, Kautschuk oder Guttapercha. Als nichttrocknendes öliges Lösungsm. dienen pflanzliche oder Mineralöle. — In 2 (Teile) eines auf 65° erwärmten Mineralschmieröles werden langsam 3 Kolophonium „K“ in Stücken u. 1 Teer „B“ eingetragen. Dabei wird die Temp. bis 105° gesteigert. Danach wird die M. weiter erhitzt, bis eine vollständige Lsg. entstanden ist. Danach läßt man die M. auf ca. 50° abkühlen u. fügt 1 Teil einer 30% ig. Lsg. von Kautschuk in einem flüchtigen organ. Lösungsm. hinzu. (F. P. 891 111 vom 1/10. 1942, ausg. 28/2. 1944. Schwz. Prior. 3/10. 1941.) 808.6313

C. S. Piper, Soil and Plant Analysis. New York: Interscience Pub. 1944. (XIV + 368 S.) \$ 4,50.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

Richard Sellman, *Die Organisation der metallurgischen Forschung*. Bericht über Einrichtungen in England. (J. Inst. Metals 71. 149—64. 1945. London, Aluminium Plant and Vessel Co., Ltd.) 310.6350

R. W. Evans, *Beheizung von Siemens-Martin-Öfen mit Mischgas*. (Vgl. auch C. 1945. II. 283.) (Iron and Steel 17. 415—19. 18/5. 1944.) 112.6372

Edwin F. Cone, *Schmelzen und Gießen*. Übersicht über die Entw. in der Nachkriegszeit. Besprochen werden u. a. die zweckmäßigen Anwendungsgebiete für Schleuderguß u. die letzten Fortschritte im Präzisionsguß („lost wax“). (Materials and Methods 23. 110—16. Jan. 1946.) 477.6380

James A. Vadeboncoeur, *Tellurhaltige Anstrichmittel für Gußkerne*. Eine Paste mit 65—68 (%) SiO₂, 2Fe₂O₃, 6Al₂O₃, 23—25 Te u. Spuren von Se u. Ta, Rest W., wurde in verschied. Verdünnungen (mit W.) untersucht. Die besten Ergebnisse wurden mit einer Verdünnung auf 33° Bé erzielt. Durch Verwendung dieses Anstrichmittels wird Lunker- bldg. beim Grauguß verhindert; ein Übermaß ist zu vermeiden, da es zu Ausschuß führt. Die Kerne wurden sofort nach Verlassen des Trockenofens in die Lsg. eingetaucht. (Trans. Amer. Soc. Metals 37. 303—08. Pontiac, Mich., General Motors Corp.) 400.6382

L. Crome, *Die Stabilität von Eisencarbid*. Vf. behandelt die Stabilität von Fe₃C in Temperguß u. beschreibt Vers., in denen Zerfall u. Bldg. von Fe₃C wiederholt herbeigeführt wurde. Nach der ersten Glühbehandlung lagen Temperkohlenknoten in ferrit. Grundmasse vor, alles Fe₃C war zerfallen. Bei 6—8maliger Wiederholung der Glühbehandlung in kohlender bzw. entkohlender Atmosphäre trat je nach Atmosphäre Carbideubldg. bzw. Zerfall ein. Es zeigte sich, daß das so gebildete Fe₃C sehr viel stabiler war als in der ursprünglich vorliegenden Form. (Foundry 74. Nr. 9. 90—91. 128—30. Sept. 1946.) 466.6390

Gabriel Joly, *Das Glühfrischen von weißem Temperguß in Gasmischungen*. Nach Behandlung des Glühfrischverf. in mit Koks bzw. Kohlenstaub beheizten Öfen u. der mit diesem Verf. verbundenen Nachteile geht Vf. auf den Mechanismus der Entkohlung ein. Als Gaszus. wird für das Glühen in kontrollierter Gasatmosphäre 11 (%) H₂, 9 CO, 6,2 CO₂, 2,5 H₂O (Stadtgas mit Verhältnis Luft : Gas = 2,5 verbrannt) angegeben. Im Ofen stellt sich bei 1050° das Gleichgewicht ein auf 8 (%) H₂, 11,2 CO, 4,0 CO₂, 5,5 H₂O. Bei einem Luft-Gas-Verhältnis von 2 werden vor dem Ofen 13,0 (%) H₂, 9,8 CO, 4,6 CO₂, 2,3 H₂O, 0,8 CH₄ erhalten. Die Glühzeiten sind abhängig von der Wandstärke u. der Diffusionsgeschwindigkeit des C. Wenn in kontrollierter Gasatmosphäre getempert wird, sind Aufheiz- u. Abkühlzeit kürzer, wird bei hoher Temp. (1050°) nur kurz gehalten u. behält das gasförmige Mittel immer die maximale Entkohlungswirkung. Die Gesamtglühzeit wird in Tabellenform dargestellt. Eine Skizze zeigt den Ofen, Brenner u. Mischvorrichtungen. (Fonderie 1946. 335—43. Okt.) 466.6406

T. S. Washburn, *Die Stahlgüte und -herstellung in Abhängigkeit von der Verunreinigung des Schrotteinsatzes durch metallische Begleitelemente*. In den USA. nehmen die Schwierigkeiten bei der Aufrechterhaltung der Stahlqualität durch steigende Schrottverschöpfung mit unerwünschten NE-Metallen zu. Analysendurchschnitte aus Schöpflopfelproben bei 45% fl. Roheisen u. 55% kaltem Schrotteinsatz ergaben (in %): 1935: Cu 0,055, Ni 0,017. Sn 0,006, As 0,008, Cr 0,004, Mo 0,008; 1943: Cu 0,079, Ni 0,040, Sn 0,020, As 0,012, Cr 0,008, Mo 0,008. Die Werte betreffen ein Werk, das nur unlegierten Stahl herstellt. Die Cu-Werte stiegen bei einzelnen Werken auf weit über 0,06%, bei denen Tiefziehgüten schon Ausschuß werden können. Cr-Werte wurden bis zu 0,15% gefunden; hierbei entsteht hoher Ausfall bei Qualitätstiefziehblechen. Dasselbe gilt bei zu hohen Sn-Werten. Als Verbesserungsmaßnahmen gibt Vf. an: Sorgfältige Entzinnung des Schrotts u. Abschlack-

verff. im Stahlwerk sowie eine gute Schlackenüberwachung u. -führung. (Proc. conf., nat. Open-Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 27. 32—36. 1944.) 478.6408

V. W. Jones und L. A. Lambing, *Ersatzmittel für Flußpat und ihre Verwendung im Stahlwerk*. Vff. behandeln die Möglichkeiten zum Austausch des Flußspats. „Spatkonzentrat“, in Säcken zugesetzt, ist wirkungsvoller als Naturflußpat; ferner werden verwendet Ilmenit bzw. Titanerz u. Al-Schaum, welcher in gleichen Gewichtsmengen wie Flußspatgut zur Verdünnung der Schlacke verwendet werden kann. Verss. mit Steinsalz schlugen fehl, dagegen sind allg. die Erfahrungen mit Al günstig. (Proc. conf., nat. Open-Hearth Committee Iron Steel Divis. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 27. 219—24. 1944.) 478.6408

H. C. Barnes und W. C. Buell, *Der Einsatz von Kupulofenisen im Siemens-Martin-Ofen*. Vff. beschreiben die Arbeitsweise der kleineren Stahlwerke, bes. der Stahlformgiebereien in den USA., die fl. Verschmelzeisen aus dem Kupulofen im SIEMENS-MARTIN-Ofen einsetzen. Der durchschnittliche Koksverbrauch beträgt 16 (%) u. der Kalksatz 3,1 bei einem Einsatz von 56 Stahlschrott, 40 Gußbruch u. 4 festem Roheisen im Kupulofen. Das entfallende Roheisen wird in der Pfanne mit 6,4 kg Soda je t Eisen entschwefelt u. enthält dann 2,75 (%) C, 0,4 Mn, 0,5 Si, 0,4 P u. 0,07 S. Der S-Geh. kann durch mehrmalige Sodabehandlung bis auf 0,02 gesenkt werden. Es werden umfassende Angaben über die Arbeitstemp. beim Schmelzen, das Entschwefeln u. Einfüllen im Stahlwerk sowie über die metallurg. Arbeitsweise gemacht. (Proc. conf., nat. Open-Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 27. 224—31. 1944.) 478.6408

C. E. Sims, *Reaktionen zwischen Schlacke und Bad im sauren Siemens-Martin-Ofen*. Vf. behandelt die Hauptmerkmale des sauren Stahlschmelzverf. u. die Aufgabe der Schlacke, ihre Zus. u. Viscosität. Es werden die Bedeutung des freien FeO für die Höhe der Entkohlung sowie die C-Rk. mit SiO₂ erläutert. Das Oxydationsvermögen saurer Schlacken im sauren SIEMENS-MARTIN- u. Elektro-Ofen, der Kochvorgang u. die Temp. sind entscheidend für eine gewünschte Stahlqualität. Die Schlacken-Herd-Rk. wird kurz behandelt u. der Begriff „n. FeO-Geh.“ erörtert. (Proc. conf., nat. Open-Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 27. 164—66. 1944.) 478.6408

W. O. Philbrook und B. M. Larsen, *Die Reaktionen zwischen Schlacke und Bad beim basischen Siemens-Martin-Prozeß*. Vff. geben eine Übersicht über die physikal.-chem. Vorgänge im SIEMENS-MARTIN-Ofen bei den Umsetzungen zwischen Stahlbad u. Schlacke. Höchste Lösungsmöglichkeit für FeO im Stahl über das Gleichgewicht FeO-C hinaus ist 0,07—0,11%. Dieser Wert bleibt konstant für alle Stähle zwischen 0,07 u. 1,0% C. Beste Schmelzföhrung ist ein ruhiges Kochenlassen, ohne störende Zuschläge zum Bad zu machen. Hierdurch sind niedrigste O₂-Gehh. erreichbar. Die Schwierigkeit der Anwendung einer theoret. richtigen Desoxydation wird erläutert. Es werden Angaben über die Mengenverteilung gemacht unter Anführung von Mn-Umsetzungsgleichungen u. Berechnung der Konstanten (K_{Mn}-Faktor). Bedeutung der Reduktions- u. Betriebstemp. wird erörtert. In die USA. üblichen Roheisenzuss. u. die sich ergebenden Mn-Gleichgewichtskurven in Abhängigkeit von der Basizität werden angegeben. Die Vorteile des Abschlackverf. werden hervorgehoben. Das Mn-Gleichgewicht fällt mit steigender Basizität bis auf 2,5 u. bleibt dann konstant. Vgl. mit dem bisher gefundenen Verlauf der K_{Mn}-Kurven. Das Gleichgewicht ist bei 1620° mit 2,32 konstant, was einer mittleren Basizität von 2,75 entspricht. (Proc. conf., nat. Open-Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 27. 143—51. 1944.) 478.6408

M. Tenrenbaum, *Die Phosphorverteilung im basischen Siemens-Martin-Ofen*. Eine scharfe Kontrolle des P ist erforderlich, um seine schädliche Wrkg. auf die hochbeanspruchten Stahlqualitäten zu verringern. Vf. gibt einen Bericht über die Untersuchungsergebnisse der letzten Jahre, welche sich erstrecken auf: Ionen- u. mol. Zus. fl. Schlacken sowie auf petrograph. Unterr. von festen Schlacken, Erläuterung der Bindungsformen des P in der Schlacke, Berechnungen u. Gleichungen zur Ermittlung der P-Gleichgewichtskonstanten. Den P-Geh. des Stahlbades beeinflussen der Oxydgeh. der Schlacke, die Schlackenbasizität, die Badtemp., die Schlackenmenge u. der Gesamt-P-Geh. im Einsatz. Der Einfl. wird in Kurven dargestellt. Die Bedingungen, unter denen eine Rückphosphorung eintritt, sowie Maßnahmen zu ihrer Unterdrückung, werden angegeben. (Proc. conf., nat. Open-Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 27. 152—59. 1944.) 478.6408

Fred P. Peters, *Stähle und andere Eisenlegierungen*. Überblick über die neuzeitliche Entwicklung. Behandelt werden Legierungen für hohe Temp., Spezialstähle für besondere Zwecke, z. B. ein kaltzäher Stahl mit 0,12% C u. 8—10% Ni u. ein niedrig legierter, hochfester u. rostträger Baustahl „Aldecor“ mit bis 0,14 (%) C, 0,25—1,5 Cr, 0,25—1,5 Ni,

0,07—0,6 Mo, 0,08—0,75 Cu, 0,07—0,18 P u. bis 0,5 Mn, die Wrkg. von B in Temperguß u. Grauguß, die „H“-Stähle, Stähle mit besonderen magnet. Eigg. z. B. „Hipersil“ mit 3—4 Si u. einer um 20—30% höheren Kraftliniendichte als n. warmgewalzter Si-Stahl, u. Werkzeugstähle, z. B. der ölhärtende Stahl „Dunkirk EZ“ mit guter Bearbeitbarkeit, geringem Verzug, guten mechan. Eigg. u. hoher Verschleißfestigkeit. (Materials and Methods 23. 86—89. Jan. 1946.) 477.6410

H. E. Boyer und H. C. Miller, *Tieftemperaturbehandlung erleichtert das Härten legierter Einsatzstähle*. Durch Tiefkühlen auf -120°F (-84°C) wird ein fast vollständiger Austenitfall sicherer u. einfacher erreicht als durch das bisher übliche langzeitige Diffusionsglühen verbunden mit Zwischenabkühlung. Schlibbilder u. Härtemessungen zeigen, daß die höchste Härte, der weitgehendste Austenitfall u. damit die größte Stabilität der Abmessungen erreicht werden, wenn das Härtegut unmittelbar nach dem Härten in Öl ohne vorheriges Anlassen oder längeres Lagern tiefgekühlt wird. (Materials and Methods 23. 730—34. März 1946. American Bosch Corp.) 477.6410

I. K. Zinatti, *Die besonderen Eigenschaften der niedrig legierten Baustähle*. Allg. Übersicht über die verschied. Arten der niedrig legierten Baustähle; bes. wird eingegangen auf die Schweißbarkeit u. die bei der Widerstandsschweißung in der letzten Zeit erreichten Verbesserungen. (Materials and Methods 24. 370—73. Aug. 1946. Great Lakes Steel Corp.) 477.6410

R. A. Grange und T. M. Garvey, *Faktoren, die die Härbarkeit von borhaltigen Stählen beeinflussen*. Die untersuchten Stähle enthielten 0,40—0,75% C, 1,25—0,71% Mn u. 0,0004—0,0029% B. Die Härbarkeit wird durch B erhöht, nimmt jedoch mit steigendem C-Geh. des Stahles ab u. ist bei überperlit. Stählen gleich 0. Die optimale Temp. zum Lösungsglühen ist $845-870^{\circ}$; die Härbarkeit ist 0, wenn bei 1095° gegläut worden ist. Die Wirksamkeit des B als Härtesteigerer ist abhängig von seiner Löslichkeit im Austenit; nur das lösl. B ist wirksam; das Optimum liegt bei 0,001% B. Im weiteren Verlaufe der Wärmebehandlung scheidet sich bei diesem B-Geh. ein eutekt. bzw. eutektoider Bestandteil aus. Ein zu lange u. bei zu hoher Temp. erhitzter B-Stahl verliert seine auf dem B-Geh. beruhende Härbarkeit u. erlangt diese durch keine Wärmebehandlung wieder. Die Temp., bei der das Austenitkorn vergrößert wird, ist durch B-Geh. bei Stählen mit 0,40 u. 0,52% C erniedrigt. Diese Wrkg. ist aber gering im Verhältnis zu der härtesteigernden Wrkg. geringer B-Gehalte. Bei der „JOMINY-Probe“ zeigen B-freie endgehärtete Stähle in der Martensit-Perlit-Zone als Umgrenzung der Austenitkörner Perlit, B-haltige Stähle hingegen nicht. Zur metallograph. quantitativen Best. des im Austenit lösl. u. die Härbarkeit steigernden B-Geh. werden die Proben 10 Min. lang in neutraler Glühatmosferauf $1095-1150^{\circ}$ erhitzt, schnell in ein Pb- oder Salzbad von 650° getaucht, in diesem ca. 1 Stde. bei 650° gehalten u. auf Zimmertemp. abgeschreckt. Noch nicht genau bestimmt ist die Natur des B-haltigen Bestandteils im Gefüge. Es handelt sich wahrscheinlich um ein Fe-Borid, das C u. a. Legierungselemente enthält. — Diskussion. (Trans. Amer. Soc. Metals 37. 136—91. 1946. Kearny, N. J., United States Steel Corp. of Delawara u. Duquesne, Pa., Carnegie-Illinois Steel Corp.) 400.6410

Benjamin Falk, *Wirkungen von Masse und Temperatur beim Abschrecken von 36%igem Kobalt-Magnetstahl*. Die Unters. wurden an einem Stahl mit 0,7(%) C, 37 Co, 4 Cr u. 5 W ausgeführt u. ergaben: Es besteht eine krit. Abkühlungsgeschwindigkeit für den Höchstwert von BH_{\max} ; diese krit. Abkühlungsgeschwindigkeit läßt sich bei Magnetstahlmassen von verschied. Dimensionen erzielen, wenn man bei Konstanthalten aller übrigen Faktoren die Abschrecktemp. verändert. Es besteht eine mathem. Beziehung zwischen der Magnetmasse u. der Abschrecktemp. nach der empir. Formel $T = 1650 + 912/F$, wobei F gleich dem Verhältnis von Oberfläche zum Vol. des Magnetes ist; T ist die Abschrecktemperatur. Die Konstante 1605 stellt die niedrigste Temp. dar, von der eine unendlich kleine M. dieses Stahls in Öl abgeschreckt werden könnte, um noch den Höchstwert von BH_{\max} zu ergeben. Bei Anwendung dieser Gleichung wurde der Mindestwert von 1000000 BH_{\max} für diesen Stahl für die gebräuchlichsten Abmessungen ermittelt. — Diskussion. (Trans. Amer. Soc. Metals 37. 192—215. 1946. Lockport, N. Y., Simonds Saw and Steel Corp.) 400.6410

L. Dainelli und F. M. Capuano, *Die Beziehung zwischen Mikrogefüge und Kohlenstoffverteilung bei Chrom-Mangan-Einsatzstahl 16MC5*. Bei Stahlproben mit 0,15(%) C, 1,04 Mn, 0,97 Cr, 0,27 Si, 0,018 S, 0,024 P, die unter verschied. Bedingungen zementiert waren, ergab sich aus der chem. Analyse eine stetige Abnahme des C-Geh. mit der Zementationstiefe, während in den mkr. Aufnahmen eine mehr oder weniger ausgedehnte Zone zu erkennen war, in der der C-Geh. anscheinend konstant ist, die aber keine reine eutektoide Zone darstellt, sondern sich ziemlich weit unter einen C-Geh. von 0,70% ausdehnt. (Metallurgia ital. 36. 49—57. April/Juni 1944. Sesto San Giovanni, Soc. Breda.) 185.6410

Georges Vidal, *Anlaßsprödigkeit von Chrom-, Molybdän- und Wolfram-Stählen*. Untersuchung die Kerbschlagzähigkeit (MESNAGER-Proben) von Stählen mit 0,25 (%) C, 0,32 Si, 0,30 Mn u. 1,38 Cr bzw. mit 0,11 C, 0,29 Si, 0,23 Mn u. 2,1 Mo bzw. mit 0,09 C, 0,4 Si, 0,42 Mn u. 3,8 W. Die Stähle waren einmal nach dem Anlassen in W. abgelöscht u. zum anderen im gleichen Zustand nochmals 24 Stdn. von 200—650° mit je 25° ansteigend gegläht u. in W. abgelöscht. Als Prüftemp. wurde —180 bis +200° angewandt. Die Kerbschlagzähigkeit betrug im ersten Zustand ca. 18 mkj/cm², sank nach Glühen bei ca. 400° ab, nahm bei ca. 520° Tiefpunkte an (z. B. bei Cr-Stahl ca. 4, bei Mo-Stahl ca. 6 u. bei W-Stahl ca. 11 mkj/cm²) u. strebte dann bei ca. 550° wieder höheren Werten zu. Der Übergang vom Spröd- zum Verformungsbruch wird durch die Glühbehandlung zu wesentlich höheren Prüftemp. verschoben, was teilweise bis zu 140° ausmacht. Eine Steigerung der Glühdauer bis zu 24 Stdn. verschiebt diesen Übergang ebenfalls zu höheren Temperaturen. (Rev. Métallurg. 42. 149—55. Mai 1945.) 479.6410

F. F. Franklin, *Der Chrom-Vanadin-Einsatzstahl 6120*. Die Einhärtung des „6120“-Stahls mit rund 0,2 (%) C, 0,3—0,6 Mn, 0,8—1,1 Cr u. mindestens 0,15 V ist durch Erhöhung des Mn-Geh. auf 0,7—9% bei geringfügiger Herabsetzung des Cr- u. V-Geh. erheblich verbessert worden, so daß der Stahl jetzt als „A 0120“ auch für größere Kraftwagenteile verwendet werden kann. (Materials and Methods 23. 1564—66. Juni 1946. Vanadium Corp. of America.) 477.6410

W. T. Pell-Walpole, *Nicht im Gleichgewicht befindliche Gefüge von in Kokillen vergossenen Zinn-Antimon-Cadmium-Legierungen und ihre Einflüsse auf die Festigkeitseigenschaften*. Die bei in Kokillen vergossenen Legierungen auftretenden, nicht im Gleichgewicht befindlichen Gefüge werden nach der Art ihrer Bldg. klassifiziert u. die allg. Wirkungen dieser Gefüge auf die mechan. Eigg. festgestellt. Diese Eigg. werden geprüft u. die Wirkungen von verschied. Alterungsbehandlungen zwecks Best. der Eignung dieser Legierungen nach Kokillenguß für Raumtemp. u. für erhöhte Temp. festgestellt. Legierungen, die metastabiles unterdrücktes β enthalten, besitzen hohe mechan. Eigg. im Gußzustand, jedoch bei Alterung bei Raumtemp. oder bei 100° fällt ihre Härte auf geringere Werte als die derselben Legierung im stabilen Zustand. Legierungen mit 9—14% Sb u. 1,5—10% Cd haben viel höhere mechan. Eigg. im Kokillengußzustand, wenn sie metastabiles SbSn enthalten, als im stabilen Zustand, wo SbSn durch CdSb ersetzt ist. In Kokillen vergossene Legierungen mit 7—10% Sb u. 0,5—2% Cd, die bei 140° anlaßgehärtet sind, tritt keine Korngrenzenversprödung auf, wie dies bei den gleichen Legierungen nach Anlaßhärtung nach einer vorausgegangenen Homogenisierungsbehandlung der Fall ist. Walzen unterbindet eine Anlaßhärtung. (J. Inst. Metals 71. 441—54. 1945. Tin Res. Inst.) 310.6428

P.-A. Jacquet, *Beständigkeit der Primärstruktur in gewalztem Kupfer*. Es wurde Kupfer, einmal als Kathodenkupfer mit 99,98% Cu u. zum anderen als elektrolyt. Plattenkupfer mit 99,99% Cu, beide im Vakuum in Graphittiegeln geschmolzen, gegossen, gewalzt u. wärmebehandelt, makro- u. mikroph. untersucht. Für die Beständigkeit der Primärstruktur sind erforderlich: Anwesenheit genügender Mengen von Verunreinigungen, deren Löslichkeit mit der Temp. steigt; bei Blöcken mit großen Kristallen Bedingungen, die die Interdendrit. Absonderung der Verunreinigungen begünstigen; Glühen der gewalzten Bleche während einer genügend langen Zeit bei einer Temp., die die Verunreinigungen in mkr. Partikelchen zur Ausscheidung bringt. (Métaux Corrosion Usure 20 (21.) 138—51. Nov. 1945. Paris, Labor. Central de Télécommunication.) 479.6432

Maurice Cook und Eustace C. Larke, *Widerstand von Kupfer und Kupfer-Legierungen gegenüber einer homogenen Verformung durch Druck*. Unters. der fundamentalen Druckcharakteristiken von Cu, bes. der Wrkg. solcher Variablen wie der Dimension der Proben u. der Reibung zwischen Proben u. Werkzeugen. Einführung eines Verf. zur Best. der Kurven des wahren Widerstandes gegen homogene Verformung von Cu, Messing (70 : 30 u. 64 : 36), Ni-haltigem Ag, Cu-haltigem Ni, Al- u. P-Bronze. (J. Inst. Metals 71. 371—90. 1945. Birmingham, I. C. I. Metals, Ltd.) 310.6432

K. Winterton, *Die Festigkeitseigenschaften von in Kokillen vergossenen Phosphorbronzen*. Die Zugfestigkeit, Härte u. D. von in Kokillen vergossenen P-Sn-Bronzen mit 10—20% Sn u. 0—0,7% P sowie mit 5—10% Sn u. 0—2,5% P wurden bestimmt an Proben, die einem Entgasungsverf. unterworfen u. langsam vergossen waren. Das mkr. Gefüge dieser Legierungen wurde geprüft u. die Beziehungen zwischen Konst. u. mechan. Eigg. besprochen. (J. Inst. Metals 71. 581—88. 1945. Tin Res. Inst.) 310.6432

N. N. Dawidenkow und G. A. Kussmirskaja, *Elastische Nachwirkung bei Phosphorbronze bei 110° C*. Unters. der linearen elast. Nachwrkg. an Blechproben aus Phosphorbronze mit 92,75 (%) Cu, 7,15 Sn u. 0,16 P. Die Bleche besaßen 0,5 mm Stärke. Ihre Breite

betrug an einem Ende auf 15 mm Länge 30 mm u. verminderte sich dann kon. bis auf 1 mm Breite am anderen Ende, dessen Länge 7 mm betrug. Die Bleche besaßen Verformungsgrade von 5, 7, 9, 14, 17, 23, 29, 40 u. 50%. Bei verschied. Belastungen an dem schmalen Ende wurde die Veränderung des Krümmungswinkels des Endquerschnittes bei einer Temp. von 110° im Verlauf von 1,5 Stdn. gemessen. Es zeigte sich, daß die elast. Nachwrkg. zunächst mit stets abnehmender Geschwindigkeit wächst u. sich nach $\frac{1}{2}$ Stde. nicht weiter ändert. Mit zunehmender Belastung wächst die Größe der absol. elast. Nachwrkg., während die relative Nachwrkg. abfällt. Mit zunehmendem Verformungsgrad der Bleche wächst sowohl die absol. als auch die relative Nachwirkung. Durch eine Glühbehandlung wird sie stark herabgesetzt, wobei ein Glühen bei 160° einer bis zu 50% Dickenabnahme gewalzten Probe, die prakt. keine Härte mehr aufweist, die elast. Nachwrkg. um das 7fache erniedrigt. Für prakt. Zwecke wird daher eine starke Walzabnahme u. eine Glühbehandlung bei niedriger Temp. empfohlen. (*Журнал Технической Физики* [J. techn. Physics] 16. 1261—70. 1946. Leningrad, Polytechn. Inst., Labor. für physikal. Metallkunde.) 310.6432

Thomas V. Wilson, *Eine Legierung hoher Festigkeit und Warmfestigkeit*. Bei der Suche nach Werkstoffen für Teile von Gasturbinen u. Düsenmotoren, für die weit höhere Anforderungen an die Festigkeit bei hohen Temp. gestellt werden als an die besten warmfesten Stähle, wurde die Co-Cr-Ni-Legierung „S-816“ entwickelt, die folgende Sollgehh. aufweist: 0,4 (%) C, 20 Cr, ≤ 4 Fe, $\leq 1,5$ Mn, 4 Mo, 4 Nb, 20 Ni, ≤ 1 Si, 4 W, 44 Co. Gefüge u. Wärmebehandlung der Legierung werden eingehend beschrieben u. Methoden angegeben zur Unters. des Verh. bei hohen Temperaturen. Wegen der höheren Festigkeit u. Kalthärtbarkeit ist die Verarbeitung der Legierung schwieriger als bei den austenit. Cr-Ni-Stählen. Der hohe C-Geh. bedingt besondere Maßnahmen beim Schweißen. Einzelheiten über die Zerspanung, Gießbarkeit u. Verwendungsmöglichkeiten der Legierung werden mitgeteilt. (*Materials and Methods* 24. 885—90. Okt. 1946. Allegheny Ludlum Steel Corp.) 271.6434

J. D. Jevons, *Tiefziehen und Pressen von Aluminium und Aluminiumlegierungen*. Die hauptsächlichsten Schwierigkeiten, die bei der Verformung von Al u. seinen Legierungen zu überwinden sind, liegen in dem Verschmieren der Verformungswerkzeuge, was auf Schweißvorgänge, ähnlich wie bei Neusilber, zurückzuführen ist, ferner in der leichten Faltenbildg. sowie, bes. bei reinem Metall, in der Rißbildg. infolge der geringen Zähigkeit. Bei vergütbaren Legierungen ist die Auswahl der richtigen Wärmebehandlung bes. erschwerend. Außerdem verdient die ungewöhnlich starke Kornvergrößerung nach dem Glühen nach krit. Verformung Beachtung. Abhilfe wird in manchen Fällen durch Verwendung von überkrit. verformtem Werkstoff erreicht. (Vgl. auch C. 1945. II. 1656.) (*Metal Ind.* [London] 59. 130—32. Aug. 1941.) 271.6442

L. Northcott und O. R. J. Lee, *Das Schleudergießen von Rädern aus Aluminiumlegierungen in Sandformen*. Bei geeigneter Ausldg. der Gießvorr. u. guter Form- u. Gießtechnik können beim Gießen von Rädern aus Al-Legierungen in Sandformen mit einer Zentrifugalgießmaschine auch bei Anwendung prakt. durchführbarer Drehgeschwindigkeiten gute Materialeigg. der Gußstücke erreicht werden. Das Gefüge der Schleudergußstücke unterscheidet sich dadurch etwas von dem der stat. gegossenen Stücke, daß in ersteren säulenförmige Krystallisation auftritt. Das Schleudergießverf. kann die gleichgerichtete Korngröße in Leichtmetallgußstücken verringern, wobei die größte Wrkg. bei niedrigen Gießtemp. erreicht wird. (*J. Inst. Metals* 71. 93—130. 1945. Woolwich, Armament Res. Dep.) 310.6442

E. Butchers und W. Hume-Rothery, *Die Lösungsfähigkeit von Mangan in Aluminium*. Die Lösungsfähigkeit von Mn in fl. Al oberhalb 500° wurde durch mkr. Verff. unter Verwendung von sehr reinen Metallen untersucht. Die größte Löslichkeit bei dem 658,8°-Eutektikum lag bei 1,32% Mn u. ist geringer als die von früheren Forschern angegebenen Werte, obgleich bei 500° noch eine gute Übereinstimmung bestand. Diskussion der möglichen Gründe für einige von diesen Abweichungen. (*J. Inst. Metals* 71. 87—91. 1945. Oxford, Royal Society Warren Res. Fellow u. Inorganic Chem. Labor.) 310.6442

G. V. Raynor und K. Little, *Die Konstitution der aluminiumreichen Aluminium-Chrom-Legierungen*. Die Kurve der festen Löslichkeit für Cr in Al wurde zwischen der peritekt. Temp. u. 350° bei Verwendung mkr. Verff. bestimmt. Die Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den von KOCH u. WINTERHAGEN mit Röntgenstrahlverff. ermittelten Werten sowie mit den mkr. Resultaten von FINK u. FRECHE. Die Zus. der Phase, die mit der prim. festen Lsg. in Gleichgewicht tritt, wurde genau bestimmt; sie hat die Formel CrAl. (*J. Inst. Metals* 71. 481—89. 1945. Birmingham, Univ., Metallurgy Dep.) 310.6442

A. Hargreaves, *Die Kristallkornorientierung in einer gewalzten Magnesiumlegierung*. Bestimmt wird die bevorzugte Kristallkornorientierung in einem Blech aus *Elektron AM 503* durch Röntgendurchstrahlung. In der Blechoberfläche sind die Grundflächen-Normalen $[0001]$ der Kristallkörner zu der Blechebene n., im Blechinnern jedoch streben sie danach, sich längs einer von zwei der am meisten bevorzugten Richtungen auszurichten, geneigt um ca. 15° auf einer Seite von der Normalen zu dem Blech. Es besteht ein graduierter Übergang von einer Art der Grundflächenorientierung zu der anderen beim Durchgang von der Oberfläche zum Blechinnern. Die hexagonalen Kanten $[11\bar{2}0]$ der Kristallkörner sind parallel zur Walzrichtung in der Blechoberfläche, aber regellos um die $[0001]$ -Achsen in den zentralen Gebieten des Bleches orientiert. (J. Inst. Metals **71**. 73—86. 1945. Manchester, Phys. Dep., Coll. of Technol.) 310.6444

W. Hume-Rothery, G. V. Raynor und E. Butchers, *Gleichgewichtsbeziehungen und einige Eigenschaften von Magnesium-Lithium- und Magnesium-Silber-Lithium-Legierungen*. Die α -Solidus- u. feste α -Löslichkeitskurven des Syst. Mg-Li wurden durch mkr. Unters. der durch Wärmebehandlung im Gleichgewicht befindlichen Legierungen aufgenommen. Bei hohen Temp. nimmt die Löslichkeit von Li in festem Mg leicht mit zunehmender Temp. ab. In diesem Temperaturgebiet ist die feste α -Lsg. im Gleichgewicht mit der β -Phase, welche eine regellose körperzentrierte Struktur besitzt; das Gleichgewicht scheint dem α/β -Messingtyp zu ähneln, in welchem die betreffenden Phasenflächen zentriert kub. u. regellos körperzentriert kub. sind. Bei niedrigen Temp. nimmt die Löslichkeit von Li im Mg schwach ab, u. es besteht Wahrscheinlichkeit, daß die β -Phase ein Gitter des Fe₃Al-Typs entwickelt. Die Konst. der Mg-reichen Mg-Ag-Li-Legierungen wurde bei 421, 321 u. 205° bestimmt. Eine tern. feste Lsg. von Ag u. Li im Mg wird gebildet, u. ihre Grenzen verringern sich mit fallender Temperatur. Diskussion der Möglichkeit einer Entw. von Legierungen mit einer Mg-Li-Basis u. Beschreibung von atmosphär. Korrosionsuntersuchungen. (J. Inst. Metals **71**. 589—601. 1945. Oxford, Royal Society Warren Res. Fellow.) 310.6444

W. A. Baker, *Mikroporosität in Gußstücken aus Magnesium-Legierungen*. Die Porosität in gegossenen Mg-Legierungen wird im wesentlichen durch die Schwindung bei der Erstarrung verursacht, jedoch vergrößert gelöster H₂ den Fehler. Erörtert werden Verff. zur Entfernung der gelösten Gase. In der Praxis ist eine sorgfältige Beachtung der Gießtechnik wichtig, bes. muß die Wärmeverteilung im Gußstück während der Erstarrung zur Fehlervermeidung überwacht werden, wobei diese wieder von dem Durchlaufen des Metalls durch die Form beim Gießen beeinflusst wird. Mg-Legierungen erstarren infolge ihres niedrigen Wärmeinhaltes verhältnismäßig schnell, u. infolgedessen ist es nicht leicht, eine günstige Temperaturverteilung in manchen Gußstücken zu erhalten. Eine Überwachung des Abkühlungsverlaufs durch Kontrolle der Gieß- u. Formtemp. muß zur Vermeidung der Porositätsfehler durchgeführt werden. Diskussion. (J. Inst. Metals **71**. 165—204. 630—54. 1945. London, British Non-Ferrous Metals Res. Assoc.) 310.6444

Luigi Losana und Carlo Gorla, *Untersuchungen über das Beryllium*. IX. Mitt. *Der Einfluß verschiedener Elemente auf die Diffusion des Berylliums*. (VIII. vgl. C. 1943. II. 865.) Das Eindringen von Be in Stahl wird durch Zusätze von Al u. Mn erheblich, durch Ni etwas weniger gefördert, umgekehrt wirkt Si bei Mengen von 1—2% u. darüber, W in allen Zusatzverhältnissen. Auch Cr bewirkt, bes. bei Temp. unter 1000° , eine Diffusionsverminderung. Mo ist prakt. ohne Wirkung. Der Einfl. der genannten Zusatzelemente macht sich in dem größeren oder geringeren Be-Geh. der dünnen, äußersten Schicht des Stahls geltend. (Metallurgia ital. **35**. 217—19. Juni 1943. Turin, TH, Inst. für angew. Chem. u. Metallurgie) 185.6446

B. B. Betty, E. C. Macqueen und Carl Ralle, *Silber für Lagerzwecke*. Während Ag in vieler Hinsicht anderen Lagerstoffen überlegen ist, leiden Lager aus diesem Metall unter dem Mangel, daß gewisse Verb. des Schmiermittels nur schwer absorbiert werden. Zur Beseitigung dieses Mangels sollte man nur polierte Wellen verwenden u. dem Ag geringe Pb-Mengen zusetzen. Ferner sollte man dem Schmiermittel Stoffe, wie S, beimgen, um die Benetzbarkeit der Lagerfläche zu verbessern. (Mechan. Wld. Engng. Rec. **112**. 408. 30/10. 1942.) 271.6460

Vernon H. Patterson und B. Nicholas Iannone, *Kaltverarbeitend und Wärmebehandlung von 10-karätigen Goldlegierungen*. Untersucht wurde eine 10-karätige Au-Legierung mit 41,6 (%) Au, 9,2 Ag, 41 Cu, 6,3 Zn u. 1,9 Ni auf Rc-Härte, Zugfestigkeit, Biegefestigkeit, Korrosionsverb. u. Mikrogefüge. Die Wärmebehandlung war: 20 Min. Glühen bei 540 bis 760° , Abkühlen in W., in Luft oder im Ofen u. Altern über verschied. Zeiträume. Die besten mechan. Eigg. werden erhalten durch Altern bei 315° bei einer Legierung, die nach dem Lösungsglühen bei 675° über 25% kaltverformt war, während bei einer weniger als 25% nach dem Lösungsglühen kaltverformten Legierung die günstigste Alterungstemp.

bei 370° liegt. Durch Altern bei 370° u. darüber wird, unabhängig von dem Grad der Kaltverformung, der Angriff durch HNO₃ merklich verringert. Hinsichtlich der Beständigkeit gegen Schweiß werden die besten Ergebnisse erhalten beim Altern bei 315° oder niedriger bei einem bes. über 40% kaltverformten Material. Das Auftreten einer Ausscheidungsphase im mkr. Gefügebild zeigt erhöhten Widerstand gegen konz. HNO₃, hingegen geringeren Widerstand gegen Schweiß an. (Trans. Amer. Soc. Metals **37**, 278 bis 302. 1946. Rochester, N. Y., Bausch and Lomb Optical Co.) 400.6462

O. Je.Swjaginzew, Platin-Iridium-Legierungen. Es wird über Diffusionsverss. berichtet, die an aus Pulvern hergestellten Mischungen aus Pt mit 10—50% Ir bei 1300, 1400 u. 1500° während bis zu 40 Stdn. ausgeführt wurden. Aus den Kurven des elektr. Widerstands sowie mkr. u. röntgenograph. Unterss. zeigte sich, daß bei allen Legierungen feste Lsgg. schon bei 1300° nach 10std. Erhitzung erhalten wurden. Die röntgenograph. Unterss. lassen auch den Schluß zu, daß die Diffusionsgeschwindigkeit von Ir in Pt geringer ist als umgekehrt. Die Verss. zeigen, daß die pulvermetallurg. Herst. der Legierungen zum mindesten bei hohen Ir-Gehh. weit lohnender ist als die Herst. auf dem Schmelzwege. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] **17**, 22—30. 1944; Metallurgia [Manchester] **34**, 195—98. Aug. 1946 Referiert nach Materials and Methods **24**, 1516. Dez. 1946.) 271.6464

—, *Herstellung geschweißter Mehrlagenhochdruckbehälter.* Bildbericht über die Herst. von dickwandigen Hochdruckbehältern aus Blechhalbschalen bei A. O. SMITH. (Materials and Methods **23**, 1578—82. Juni 1946.) 477.6490

G. W. McArd, Genietete oder geschweißte Kesselnähte. Die beiden Verff. werden hinsichtlich ihres Dichtungsgrades u. ihrer Durchführung verglichen. (Mechan. Wld. Engng. Rec. **117**, 143—48. 9/2. 1945.) 112.6490

K. Krusinsky, Das Eisen, seine Eigenschaften und seine Bedeutung in der Industrie. (Vgl. C. 1945. I. 1524.) Das Anlassen u. Oberflächenhärtungen. (Železo Průmysl-Obchod-Nástroje Stroje-Technické Potřeby [Eisen Gewerbe-Handel-Werkzeuge-Maschinen-techn. Hilfsmittel] **26**, 271—72. 295. 319. 343. 391—92. 13/6. 1944.) 259.6492

W. A. Pennington, Der Vorgang bei der Oberflächenentkohlung von Stahl. Blechproben aus einem eutektoiden Stahl mit 0,85% C wurden in mit 20 Vol.-% Wasserdampf versetztem H₂ bei 690—925° steigend immer um 50° F (28° C) geglüht. Es wurde festgestellt, daß der Wasserdampf nicht als Katalysator, sondern als Angriffsmittel wirkte u. daß die Entkohlung mit der Zeit bei den verschied. Temp. fortschritt. Bei Entkohlung innerhalb des Umwandlungsgebietes von 730—895° bildeten sich Ferritstreifen. Unterhalb des unteren Umwandlungspunktes bei 690° traten solche Streifen zwar auch auf, waren aber weniger klar u. deutlich. Oberhalb des oberen Umwandlungspunktes war eine solche Streifenbildg. nicht wahrnehmbar. Es wird angenommen, daß die Entkohlung selbst im Umwandlungsgebiet ohne Streifenbildg. durchgeführt werden kann, wenn der C-Geh. des Stahles genügend hoch u. die C-Wanderung genügend langsam sind. Entspricht der C-Geh. der A₃-Linie, so muß Streifenbildg. eintreten, wenn innerhalb des Umwandlungsgebietes ohne Rücksicht auf den langsamen Ablauf der Entkohlung geglüht wird. Der C erreicht die Stahloberfläche durch Diffusion in fester Lsg. entweder als aufgelöster elementarer C oder als Fe-Carbid, unabhängig davon, ob das Eisen sich im austenit. oder ferrit. Zustand befindet. Die Diffusion wird durch chem. Reaktionsstöße betrieben, die durch den Entkohlungsvorgang an der Stahloberfläche eintreten. — Ausführliche Diskussion. (Trans. Amer. Soc. Metals **37**, 48—109. 1946. Syracuse, N. Y., Carrier Corp.) 400.6492

H. W. Grönegress, Peddinghaus-Oberflächenhärtung. I. Mitt. Nach einer kurzen Gegenüberstellung der Eigg. des Einsatzhärteverf. u. des Brennhärtens u. einem Vgl. der Brenneigg. von Acetylen u. Leuchtgas wird ausführlich auf das Brennhärten eingegangen; besprochen werden hierbei das Vorschubverf., das Umlaufverf. u. das Umlauf-Vorschubverfahren. Ferner werden erörtert die Härtebrenner, die Härtetiefe, die Eigg. der Härteschicht u. die Anwendung des Verf. im Werkzeugmaschinenbau. (Eisen — Ind. — Handel **27**, 49—54. 10/3. 1945. Gevelsberg.) 112.6492

Victor Paschki, Das Abschrecken von Stahlkugeln und Stahlringen. Mit Hilfe des „Wärme- u. Massenflußanalysators“ der Columbia-Universität wurden Temperatur-Zeit-Kurven aufgestellt. Für Stahlkugeln werden allg. Diagramme vorgelegt, welche die Verzögerungswrgk. der Umwandlungswärme bei 250—150° umfassen. Ferner wurden Unterss. über die Änderung der Wärmeeigg. (Leitfähigkeit u. spezif. Wärme) mit der Temp. ausgeführt. Für Stahlringe sind Tabellen entwickelt, welche die Temperatur-Zeit-Funktionen für jede Abmessung u. für Stähle mit konstanten therm. Eigg. behandeln. Vf. zeigt, daß eine allg. Lösung des Abschreckproblems mit dimensionslosen Parametern nach verschied. Methoden möglich ist, bei Berücksichtigung der Umwandlungswärme jedoch nur die

Analogiemeth. anwendbar ist. Eine Lösung, bei der die Umwandlungswärme u. wechselnde therm. Eig. berücksichtigt werden müssen, eignet sich nicht zur Darst. dimensionsloser Parameter. (Trans. Amer. Soc. Metals 37. 216—44. 1946. New York, N. Y., Columbia Univ.) 400.6492

Morris E. Fine und Ralph L. Dowdell, Weichlöten. Es wurden die Löteigg. folgender Weichlötmehalle bzw. Legierungen untersucht: 100%ig. Sn, 100%ig. Pb, ferner 62 bis 20(%) Sn + 38—80 Pb, 99 Pb + 1 As, 97,5 Pb + 2,5 Ag, 87,5 Pb + 0,5 As + 12 Sb, 28,5 Sn + 66,5 Pb + 5 Bi, 20 Sn + 77,25 Pb + 1,5 Sb + 1,25 Ag, 90 Pb + 2 Zn + 8 Cd. Als festestes u. zugleich billigstes Lot erwies sich die Sn-freie Legierung mit 87,5 Pb, 12 Sb u. 0,5 As; bes. geeignet für Stahl u. Weißblech. — Diskussion. (Trans. Amer. Soc. Metals 37. 245—77. 1946. Minneapolis, Minn., Univ., Inst. für Technol.) 400.6504

L. G. Earle, Eine quantitative Untersuchung des Weichlötens mittels des Kollagraphen. Nach einem Hinweis auf die Wichtigkeit des Zeitfaktors bei jeder Meth. der quantitativen Bewertung der Dichtungskapazität eines Lötsyst. wird die Dichtungsfähigkeit durch zwei unabhängige Kennzeichen des Lötsyst. charakterisiert: ihre Zeit/Temp.-Benetzungsfähigkeit u. ihre Oberflächenspannungscharakteristik. Beschrieben wird ein Kollagraph zur Messung dieser beiden Kennwerte. Die Wirkungen des Sn-Geh. im Lot, der Legierungszusätze zum Lot, des Grundmetalls, der Dicke desselben, der Flußmittelart u. der Vorwärmung werden erörtert; hierbei wird festgestellt, daß die meisten Lotarten in ihren Wirkungen auf verschied. Grundmetalle u. Flußmittel selektiv sind. Diskussion. (J. Inst. Metals 71. 45—72. 349—55. 1945. Bristol, Capper Pass and Son, Ltd.) 310.6504

Friedrich Bischof, Über Silicium, Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff bei der Lichtbogenschweißung sauer zugestellter Handelektroden. Zwischen dem O-Geh. des Schweißgutes u. dem FeO-Geh. der Schlacke besteht eine eindeutige Abhängigkeit. Auch der Si-Geh. des Schweißgutes läßt einen Zusammenhang mit dem O-Geh. des Schweißbades bzw. dem FeO-Geh. der Schlacke erkennen; der Si-Abbrand ist bei hohem O-Geh. des Schweißgutes bzw. FeO-Geh. der Schlacke groß. Es kann aber auch durch Red. von SiO₂ ein Einwandern von Si aus der Schlacke in das Schweißbad eintreten, so daß der Si-Geh. des Schweißgutes größer ist als der des Drahtes; die Einwanderung von Si setzt einen geringen FeO-Geh. des Schweißgutes voraus. Für C u. O besteht eine dem Si gleichgerichtete Abhängigkeit. C-Geh. unter 0,04% scheinen bei Schweißungen saurer Elektroden nicht auftreten zu können. Für H ließ sich eine Abhängigkeit vom Si-Geh. feststellen. (Elektroschweißung 15. 117—21. Sept./Okt. 1944. Dortmund.) 112.6506

K. L. Zeyen, Der Einfluß von Natron- und Kaliwasserglas in Schweißelektrodenumhüllungen auf die Eigenschaften des Schweißgutes. Berichtet wird über Verss. von HAIM u. MCALLISTER (Quarterly Transactions of the Institute of Welding [London] 5. [1942.] Nr. 3. 133). Die Verss. wurden durchgeführt mit einem Kerndraht aus unlegiertem Stahl mit 0,11 (%) C, 0,01 Si u. 0,43 Mn. Die Umhüllungsmasse bestand aus 45 Rutil, 13 Ferromangan, 6 Cellulose u. 36 Glimmer, Feldspat u. Ton. Diese M. wurde mit verschied. Sorten Natronwasserglas (I) u. Kaliwasserglas (II) in verschied. Mengen versetzt. Die Lichtbogen Spannung lag bei den nur mit II hergestellten Elektroden ca. 4 V. niedriger als bei den nur mit I gefertigten Umhüllungen. Die Abschmelzgeschwindigkeit der Elektroden war prakt. bei allen dieselbe. Ebenso zeigten sich im Einbrand sowie im Aussehen u. Fluß der Schlacke keine Unterschiede. Den Lichtbogen machte I härter, geräuschvoller u. weniger sprühend. Die mechan. Güteprüfung des Schweißgutes ergab bei Verwendung von I eine etwas geringere Zugfestigkeit u. eine etwas höhere Dehnung als bei II. Der C- u. Si-Geh. des Schweißgutes werden durch die Art u. Menge des Wasserglases nicht beeinflusst. Bei dem Mn-Geh. ist ein Einfl. vorhanden; da dieser jedoch nicht einwandfrei nachweisbar war, wird gefolgert, daß Mn sich ziemlich ungleichmäßig im Schweißgut verteilt. (Elektroschweißung 14. 134—35. Okt. 1943.) 112.6506

J. Liger, Haftfestigkeit elektrolytischer Niederschläge. Allg. Ausführungen über die Vorbehandlungsverf. zur Erzielung hafter Niederschläge. Bes. eingegangen wird auf das Entfernen von Oxyd- u. Fettschichten, das Entpassivieren der Oberfläche u. das Beseitigen von pulverigen Ablagerungen während der galvan. Abscheidung. (Métallurgie Construct. mécan. 74. Nr. 6. 16—17. Juni 1942.) 118.6514

H. E. Zentler, Gordon und Eric R. Roberts, Plattieren mit Messing. Da die Haftfestigkeit von Gummi auf Messing sehr von der Zus. u. Struktur des Messing-Nd. abhängt, ist eine sorgfältige Überwachung der Abscheidungsbedingungen erforderlich. Das galvan. Bad besteht im allg. aus einer Lsg. von Cu-, Zn- u. Na-Cyanid, zu dem zur Einstellung des p_H-Wertes NaOH, NaHCO₃ oder NH₄OH zugesetzt werden. Bei Verwendung eines Elektrolyten von 75—90° F (24—32° C) bei einem p_H von 9,5—10,6 u. bei einer kathod. Stromdichte von 6—8 Amp/sq.ft. (0,65—0,86 Amp/qdm) wird der Cu-Geh. im Nd. erhöht

durch Zusatz von Cu-Cyanid, durch Erhöhung der Temp., der Stromdichte oder des freien Cyangeh. u. durch Verringerung des p_{H} -Wertes. Durch Zusatz von Zn-Cyanid, durch Erniedrigen der Temp., des freien Cyangeh. oder der Stromdichte u. durch Erhöhung des p_{H} -Wertes kann der Zn-Geh. des Nd. erhöht werden. Zum Abscheiden eines 70/30 oder 75/25 Messings liegt der p_{H} -Wert zwischen 9,4 u. 11,0. Der Na_2CO_3 -Geh. erhöht sich allmählich, sollte aber 60—70 g/Liter nicht übersteigen. (Materials and Methods **24**. 1270. 1272. Nov. 1946.) 118.6516

D. Chambaud, Verhalten elektrolytischer Nickelüberzüge bei hoher Temperatur. Die Anfangshärte galvan. Ni-Überzüge von 200—220 Brinell, bei Kaltverformung von 270 bis 275 Brinell wird durch 2std. Glühen zwischen 150—900° von 400° an beeinflusst u. mit steigender Temp. bis auf 85% des Anfangswerts herabgesetzt, während weicher Stahl bis auf 60% zurückgeht. Bei 40maligen Glühungen 3 Stdn. lang im n. Ofen mit Luftabkühlung wird der Ni-Überzug von 0,3—0,4 mm Stärke nicht angegriffen, während Stahl erheblich oxidiert wird. Stähle mit galvan. Ni-Überzug lassen sich ohne Verletzung des Ni-Überzuges schweißen. (Rev. du Nickel **12**. Nr. 2. 13—14. Okt./Dez. 1946.) 479.6520

A. K. Schewelew, Über den Einfluß der Bedingungen der Elektrokrystallisation auf das Gefüge von Zinkniederschlägen. Bei bestimmten Niederschlagsbedingungen besitzen die Ndd. von drei untersuchten Zn-Bädern eine Textur, wobei jedes Bad seine bes. günstigen Bedingungen ihrer Bldg. aufweist. Beim Niederschlagen elektrolyt. Ndd. gibt es ein Minimum der Stromdichte, unter dem sich eine Textur nicht bildet. Neben der Art des Elektrolyten ist die Stromdichte der Hauptfaktor, der das ionisierende Wachsen der Kristallite des Nd. bestimmt. Der Grad der Texturvollkommenheit bei Erhöhung der Stromdichte wächst bis zu einer bestimmten Größe, darüber hinaus wird er verringert. Für jedes Bad gibt es ein Temperaturoptimum, welches bes. günstige Bedingungen der Texturbldg. in wesentlichen Intervallen der Stromdichte liefert. Eine Durchmischung des Elektrolyten verbesserte die Bildungsbedingungen der Textur der Ndd. nur in einem Zinkbad. In ihm zeigt ein Sn-Zusatz von 0,4 g/Liter den günstigsten Einfl. auf die Texturbildung. Die Konzentrationsgrenze an Carbonat, oberhalb der sich eine Textur der Ndd. nicht bildet, liegt bei Cyanidbädern bei 100 g/Liter, bei Zinkbädern bei 60 g/Liter. Alle texturhaltigen Ndd. sind feinkörnig. Es wurde die Ebene der Textur (103) für Ndd. eines Cyanidbades ohne Spezialzusätze u. für Zinkbäder mit Sn-Zusatz bestimmt. Die Orientierung (105) wurde für Ndd. eines sauren Bades ohne Zusätze ermittelt. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] **16**. 1299—1306. 1946.) 310.6522

Dubrisay und Cheyssé, Erfahrungen über die Korrosion des Kupfers. Untersucht wurde der Mechanismus der Rk. zwischen Lsgg. von NaCl u. Kupfer. In Ggw. von O_2 bedeckt sich das Cu mit einer dünnen Schicht von $\text{Cu}(\text{OH})$, welches nicht vollkommen unlöslich in W. ist. Es reagiert mit NaCl unter Bldg. von Kupfer (I)-chlorid u. Natriumhydroxyd. Das Cu_2Cl_2 seinerseits reagiert nun mit O_2 u. dem überschüssigen $\text{Cu}(\text{OH})$ unter Bldg. des Kupferoxychlorids $\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] **13**. 200. März/April 1946.) 110.6538

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: **Norman Hedley und John Joseph Kress**, Stamford, Conn., V. St. A., Schwereflüssigkeiten zum Trennen von Carbonaterzen, die bes. Erdalkalimetall-, z. B. Mg-Carbonate, enthalten, bestehend aus wss. Suspensionen von fein verteiltem Ferrosilicium, sind spezif. schwerer als die leichteren Bestandteile der Erze. Ihre Viscosität nimmt aber rasch zu unter Zers. des Ferrosiliciums. Es ist daher erforderlich, ihnen genügend Erdalkalimetallionen zuzuführen in einer Form, in der sie mit CO_2 oder Bicarbonaten reagieren können, z. B. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. (A. P. 2 385 079 vom 17/11. 1942, ausg. 18/9. 1945.) 802.6363

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: **Robert B. Booth**, Springdale, und **Earl C. Herkenhoff**, Stamford, Conn., V. St. A., Eisenerzaufbereitung. Zum Flotieren von Hämatit, Magnetit, Martit, Limonit, Siderit oder Goethit werden der z. T. entschlämten Trübe als Sammler sulfoniertes natürliches oder synthet. Tallöl mit einem Zusatz einer Säure bzw. des Salzes einer Säure, deren Dissoziationskonstante über 10^{-7} beträgt, zugegeben. Als solche Zusätze kommen H_2SO_4 , nicht-sulfoniertes Tallöl, Glycerinöl oder KW-stoff-Öl in Betracht, bes. ein Gemisch aus Tallöl u. Cocosöl, ferner stark saure Salze, wie Na-Chlorsulfonat, K-Bisulfat oder Na-Silicofluorid. Bei sehr hoch sulfoniertem Tallöl kann der Säurezusatz gelegentlich weggelassen. — Es werden reiche Fe-Konzentrate erhalten. (A. P. 2 385 054 vom 11/8. 1943, ausg. 18/9. 1945.) 835.6363

Erie Mining Co., übert. von: **Fred D. De Vaney**, Hibbing, Minn., V. St. A., Schaumflotation saurer Eisenerze, deren SiO_2 -Gangart mittels hochmol. aliphat. Aminverb. als Kation-sammler herausflotiert wird. Zur Beschleunigung dieser SiO_2 -Flotation wird der

zweckmäßig sauren Trübe (pH 5—7) 0,4—1,6 lbs./ton (0,2—0,7 kg/t) Alkali- oder Erdalkalisulfid, bes. Na₂S, oder ein Na-, K-, Ca- bzw. Ba-Polysulfid zugesetzt. — 30—40%ig. Verkürzung der Flotationszeit. (A. P. 2 410 021 vom 26/4. 1944, ausg. 29/10. 1946.)

835.6363

Emulsol Corp., übert. von: Frank J. Chan, Chicago, Ill., V. St. A., *Schaumflotation von Erzen*, bes. Mn- u. Mg-Erzen mit quarziger Gangart. Hochwertige Konzentrate bes. oxyd. Erze werden erzielt durch Zusatz eines hochmol. aliph. u. von entsprechenden Amiden freien Carbonsäureesters eines prim. oder sek. Hydroxyacylamins zu den üblichen sammelnden, schaubildenden, drückenden, emulsionsbildenden, verteilenden oder aktivierenden Mitteln. Der Reagenzienverbrauch kann durch Zugabe von nichtion. Substanzen, bes. der Capryl- u. Pelargonsäureglycerin- oder -diäthylenglykolester, sowie von kation. wirksamen Substanzen, z. B. Verb. des fünfwertigen N, S, P oder As, wesentlich herabgesetzt werden. (A. P. 2 389 763 vom 24/4. 1941, ausg. 27/11. 1945.)

835.6363

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: Roy Alderson, Stamford, Conn., V. St. A. *Zweistufige Flotation von Ilmenit*. In der ersten Stufe wird durch einen kation. wirksamen Sammler der Hauptteil der Silicate u. der SiO₂ entfernt, während in der zweiten Stufe mittels eines anion. wirksamen Sammlers der Ilmenit flотиert wird. Zu diesem Zwecke wird das Erz zunächst weitgehend entschlämmt. Als Kationssammler der ersten Flotationsstufe kommen quaternäre NH₄-Verb., höhere aliph. Amine bzw. deren Salze oder Reaktionsprod. der Polyamine mit höheren aliph. Carbonsäuren in Betracht, als Schäumer für beide Stufen Pineöl, Kresolsäure oder eine Mischung höherer Alkohole mit 7—8 C-Atomen. Die Ilmenit-haltigen Rückstände der ersten Silicatlotation werden in der zweiten Stufe, bei armen Erzen unter Einschaltung einer Vorflotation, nach Zusatz von Oleinsäure, Cocosölfettsäure oder Tallöl als Anionsammler auf ein Konzentrat mit mindestens 50% TiO₂ flотиert, das schließlich gefiltert u. getrocknet wird. (A. P. 2 387 856 vom 26/5. 1942, ausg. 30/10. 1945.)

835.6363

Levi S. Longenecker, Mount Lebanon, Pa., V. St. A., *Brennstoffeinführung bei metallurgischen Herdöfen*. Um die Schmelzdauer, z. B. bei der Stahlherst., zu verkürzen, werden tragbare Brennereinheiten zur Unterstützung der üblichen Brenner herangezogen. Diese Hilfsbrenner werden an den seitlichen Beschickungsöffnungen des Ofens eingesetzt u. mit ihrer Flamme unmittelbar gegen die Beschickung des Ofens gerichtet. (A. P. 2 182 498 vom 23/9. 1937, ausg. 5/12. 1939.)

802.6371

Veitscher Magnesitwerke A. G., Deutschland, *Auskleidung für Drehrohren*. Die Auskleidung besteht aus dünnen (30—40 mm starken) Platten aus feuerfesten Steinen mit hohem Wärmeausdehnungskoeff., die untereinander durch einen Mörtel verbunden sind, welcher 50—70% Magnesiapulver (Körnung 0—0,15 mm), 10—25% Schamottepulver (0—17 mm), 10—25% Fe-Pulver (0—2 mm) enthält. Die Verb. zwischen diesen Platten u. dem eisernen Ofenmantel wird durch eine Mörtellage hergestellt, die zu je 50% aus Magnesiapulver (0—0,15 mm) u. Schamottepulver (0—1,7 mm) besteht. Beide Mörtelmischungen werden mit Wasserglas angemacht. — Die Ofenauskleidung ist sehr hitzebeständig u. haltbar. (F. P. 895 875 vom 25/6. 1943, ausg. 6/2. 1945. D. Prior. 26/6. 1942.)

835.6371

Max Lengersdorff, Deutschland, *Formmasse, besonders für Stahlguß*. Die ganze Masse oder mindestens ihre über 2 mm starken Körner bestehen aus Kies; die kleineren Körner können aus Rohquarzit bestehen; ferner kann Schamotte vorhanden sein. — Die Kieskörner u. die kleinen Quarzitkörner sind temperaturunempfindlich hinsichtlich Volumenveränderungen, Strukturänderungen u. Reißens. (F. P. 905 159 vom 20/6. 1944, ausg. 27/11. 1945. D. Prior. 30/12. 1942.)

801.6383

Hugo Möwius, Deutschland, *Formsand*. Zum Wiederverwendbarmachen des Sandes werden ihm zerkleinerte, hitzebeständige Mineralien, wie Quarz oder Quarzit, zugesetzt. Z. B. wird 1 Teil Quarzit 2 Teilen gesiebtem Altsand bzw. Alt- u. Frischsand zugesetzt. (F. P. 898 355 vom 29/9. 1943, ausg. 20/4. 1945. D. Prior. 5/10. 1942.)

801.6383

„Deback“ Deutsche Backmittel-Gesellschaft Quaschnig & Co., Deutschland, *Bindemittel für Kernsande*. Holzmehl, Korkmehl, Kaolin-, Tonpulver oder dgl. werden mit einem Stärkezusatz, sowie mit wasserlös. oder quellenden Cellulosederiv., z. B. mit Celluloseäthern, -oxyäthern, carboxylierten Celluloseäthern oder ihren Salzen zu einer teigigen M. gemischt, die getrocknet, verfestigt u. zerkleinert wird. Beispiel: 10 kg Kleie, 40 kg Roggenmehl u. 6 kg Melasse werden mit 80 kg einer 2%igen wss. Celluloseglykolatlg. zu einem Teig geknetet. Dieser wird zu einer festen M. getrocknet, die gepulvert im Verhältnis 2:100 mit grünem Kernsand vermischt wird. — Die mit diesem Bindemittel hergestellten Kerne sind sehr fest. (F. P. 894 089 vom 19/4. 1943, ausg. 13/12. 1944. D. Prior. 27/6. 1942.)

835.6383

Charles E. Crawford, Cos Cob, Conn., V. St. A., *Kernöl*, enthaltend den aus Rohölen nach Abtrennung der flüchtigen Bestandteile u. der Schmiermittel verbleibenden Rückstand (*naphthenic extract*), verdünnt mit einem Petroleumlösungsm., in dem ein Trocknungsbeschleuniger, z. B. Fe-Naphthenat, Co- oder Mn-Linoleat gelöst ist. Um den im Kernsand gebildeten Zementfilm geschmeidig zu machen, empfiehlt sich der Zusatz eines Weichmachers, z. B. entwässertes Ricinusöl, trocknendes Pflanzenöl, halbtrocknendes Sardinen- oder Menhadenöl, Phthalate (Dibutylphthalat) oder Phosphate (Tri-kresylphosphat). Ein bes. geeignetes Kernöl hat folgende Zus.: 35,3 (Vol.-%) Rohölrückstand, 11,8 entwässertes Ricinusöl, 52,3 Petroleumnaphtha, 0,5 Fe-Naphthenat u. 0,1 Fenchelholzöl. — Das Kernöl hat eine große Benetzungsfähigkeit u. ergibt sehr feste Kerne. Seine Beständigkeit gegenüber W. bzw. Luftfeuchtigkeit macht es bes. geeignet für Kerne, die nicht unmittelbar nach ihrer Herst. benutzt werden sollen. (A. P. 2 328 622 vom 1/5. 1942, ausg. 7/9. 1943.) 835.6383

William J. Hough, Chicago, Ill., V. St. A., *Kernöl* als Bindemittel für Kernsandmassen enthält einen Ester aus mehrwertigem Alkohol u. einem aus der Sulfatbehandlung von Kiefernholz entstandenen organ. Säuregemisch (Tallöl) u. hat z. B. folgende Zus.: 20 (Gewichts-%) dieses Esters, 50% Sojabohnenöl oder ein anderes halbtrocknendes natürliches pflanzliches, tier. oder synthet. Öl (Leinöl, behandeltes Fischöl), 15% Harz, verestertes bzw. ein anderes natürliches oder synthet. Harz u. 15% eines Verdünnungsmittels, wie Kerosin oder Leichtöl. — Mit diesem Kernöl geformte Gußkerne trocknen schnell, haben eine große Festigkeit u. kleben nicht an den erstarrten Gußstücken. (A. P. 2 270 947 vom 12/4. 1940, ausg. 27/1. 1942.) 835.6383

Theron P. Remy, Los Angeles, Calif., V. St. A., *Kernöl* als Bindemittel für Kernsande, besteht zu 20—50% aus einem trocknenden Öl (z. B. Leinöl) u. zu 80—50% aus polymerisierten festen KW-stoffen (z. B. polymerisiertes Olefin), die in einem mit dem trocknenden Öl verträglichen Lösungsm. gelöst sind. — Das Kernöl besitzt gute Benetzungseigg., verkürzt die Trocknungszeit, erhöht die Kernfestigkeit u. entwickelt beim Gießen der Metalle nur schwache u. unschädliche Gase. (A. P. 2 274 618 vom 28/9. 1938, ausg. 24/2. 1942.) 835.6383

Armour and Co., Chicago, Ill., übert. von: **Madison L. Sheely**, Des Plaines, Ill., V. St. A. *Kernöl* als Bindemittel für Kernsandmassen besteht aus einem Fischöl-Fettsäure-Gemisch mit mindestens 40% Fettsäureradikalen (C₂₂) in einer Konz., die größer ist als diejenige eines n. Fettsäuregemisches eines hydrolysierten Fischöles. Antioxydantien u. Trockenstoff, z. B. je 0,25% Diphenylamin u. Co-Resinat, können zugesetzt werden. — Bei wesentlich verkürzter Trocknungszeit wird eine größere Kernfestigkeit erzielt. (A. P. 2 272 483 vom 23/2. 1938, ausg. 10/2. 1942.) 835.6383

Hercules Powder Co., übert. von: **Joseph N. Borglin**, Wilmington, Del., V. St. A., *Kernöl*, das Bindemittel für Kerne der Metallgießerei, besteht aus polymerisiertem Kolophonium u. einem trocknenden Öl. Das Kolophonium wird aus verschied. Arten durch Behandlung mit Katalysatoren, wie BF₃, HF, AlCl₃, ZnCl₂ oder H₂SO₄ bereitet. Es können aber auch Säuren, wie Abietin-, Pimar-, Sapinsäure, die aus Kolophonium hergestellt werden, polymerisiert u. in gleicher Weise verwendet werden. Beispiel: 400 (Teile) mit H₂SO₄ polymerisierten Kolophoniums werden mit 400 Leinöl auf 235° erhitzt, wobei sie vollständig in Lsg. gehen. Nach Abkühlung der Lsg. auf 70° werden 200 Kerosin zugesetzt. 60 dieses Kernöls werden mit 3000 Sand u. 120 W. gemischt u. die Mischung zu Kernen geformt, die 1 Stde. bei 400° F (204° C) gebrannt werden. (A. P. 2 387 827 vom 9/2. 1942, ausg. 30/10. 1945.) 802.6383

Cortner M. Hardy, Henderson, Ky., übert. von: **William F. McKee**, Belleville, Ill., V. St. A., *Sandform*. Durch Auftragen einer Schichte, die aus einer Lsg. von Kiefernharz in einem flüchtigen Lösungsm. (bes. Alkohol) besteht, wird eine glatte, feste u. gasdurchlässige Oberfläche der Sandgußformen oder -kerne erzielt. Die z. B. aufgespritzte Lsg. wird entweder angezündet oder an der Luft getrocknet. Gegebenenfalls können ihr Silica-pulver, Bentonit, Graphit oder andere hitzebeständige Stoffe zugesetzt werden. (A. P. 2 273 326 vom 8/7. 1940, ausg. 17/2. 1942.) 835.6383

Borden Co., New York, übert. von: **Harold K. Salzberg** und **Walter B. Kinney**, Bainbridge, N. Y., V. St. A. *Schlichte für Sandgußformen*, bestehend aus einer Mischung von wasserlösl., in der Wärme härtendem synthet. Harz kondensat mit einer wss. Emulsion eines trocknenden Öles. Als Harzbestandteil wird ein synthet. Harnstoff-Formaldehyd- oder Phenol-Aldehyd-Harz verwendet, das in etwa 50% W. gelöst wird. Als trocknendes Öl kommen Leinöl, Chinaholzöl oder ein synthet. Alkydharz in Betracht, dem zweckmäßig 0,5—2% eines katalyt. Öltrockners, z. B. ein Pb-, Co- u./oder Mn-Salz einer Fett-, Naphthen- oder Harzsäure zugesetzt werden. Die aufzutreichende oder zu spritzende Schlichte dringt schnell, aber nicht tief in die Form- oder Kernwände ein, trocknet schnell u. bildet

eine sowohl bei Raum- als auch bei Trocknungstemp. harte u. glatte Oberfläche, die wegen ihrer leichten Zerbrechlichkeit nach dem Gießvorgang bes. für Formen zum Guß von Pb-, Al- oder Mg-Legierungen geeignet ist u. sich leicht von den Gußstücken ablöst. (A. P. 2 313 672 vom 6/8. 1941, ausg. 9/3. 1943.) 835.6383

Borden Co., New York, übert. von: Harold K. Salzberg und Walter B. Kinney, Bainbridge, N. Y., V. St. A. *Schlichte für Sandgußformen*. Durch Aufspritzen oder Aufstreichen einer wss. Lsg. eines Phenol-, Kresol- oder Xylenol-Formaldehyd-Harzcondensates auf die (z. B. aus Modellsand bestehende) Oberfläche einer aus grünem Sand hergestellten Form zum Guß von Metallen entsteht eine bei Raumtemp. an der Luft trocknende, hüllenartige u. harte Randzone. Die Schlichte dringt zwar schnell, jedoch nicht tief in die Formmasse ein, ist bei Trockentemp. warmfest u. erhöht die Zerbrechlichkeit der Formen nach dem Guß, so daß diese von den Gußstücken leicht entfernt werden können. Für bes. hitzebeständige Formen oder Kerne werden der Lsg. zerkleinerter Quarz, Glimmer, Graphit, Zirkon oder Ton beigemischt. (A. P. 2 313 674 vom 11/9. 1942, ausg. 9/3. 1943.) 835.6383

August Thyssen Hütte Aktiengesellschaft, Duisburg-Hamborn, übert. von: Gerhard Behrend, Duisburg-Ruhrort, *Auskleidung für Blockformen*. Kokillen zum Guß großer Stahlblöcke werden mit einer hitzebeständigen M. ausgekleidet, die aus chem., sowie hinsichtlich ihrer Kornzus. u. ihrer Wärmeausdehnungskoeff. voneinander verschied. feuerfesten Stoffen besteht. Beispiel: 75(%) Schamotte über 2 mm, 13 feuchter Ton unter 0,85 mm u. 12 Quarz unter 0,85 mm werden mit etwas W. oder einem härtenden Bindemittel, wie Dextrin oder Sulfitslg., gemischt. Die eingestampfte bzw. im Schleuderverf. oder als dünne Platten in die Kokille eingebrachte, gegebenenfalls durch Eisenbewehrung verstärkte M. wird gesintert u. ergibt eine gegen chem. u. mechan. Beanspruchung beim Gießvorgang hochfeste u. für mehrere Güsse verwendbare Auskleidung, die eine zu schnelle Abkühlung u. damit die Bldg. von Oberflächenfehlern der Blöcke verhindert. (A. P. 2 266 734 vom 21/4. 1939, ausg. 23/12. 1941. D. Prior. 9/7. 1937.) 835.6383

American Steel & Wire Co. of New Jersey, übert. von: Loren J. Westhaver, Worcester, Mass., V. St. A., *Überzug für Blockformen*. Zwecks Vermeidung von Oberflächenfehlern fallend vergossener Gußstücke wird die Blockform mit eiförmig aus zwei Schichten bestehenden Überzug versehen. Als untere Schicht dient eine aus Teer, Graphit, Melasse, Salzlauge oder wasserfreiem Borax gebildete Auflage, die das Haften der beim Gießen entstehenden Spritzer an der Form u. damit die Bldg. von durch Mattschweiße von Spritzern hervorgerufenen Schalen, von Angießfehlern, Splittern, Narben oder Falten auf den Gußstücken verhindert. Die obere Schicht des Überzuges besteht aus einem reduzierenden Metallanstrich, der bes. als Aluminiumfarbe oder als in Leinöl bzw. Terpentin angerührtes Ferromangan- oder Siliciumpulver aufgebracht wird u. die durch Oxydation bedingte Blasen-, Riß-, Fugen- oder Schuppenbildg. an der Gußoberfläche unterbindet. (A. P. 2 290 305 vom 3/2. 1940, ausg. 21/7. 1942.) 835.6383

Mahoning Paint & Oil Co., H. P. Dangherty, übert. von: Harold A. Kelly, Youngstown, O., V. St. A., *Überzugsmasse für Blockformen* zum Guß von Stahlblöcken. Die M. besteht aus je 0,5–4,5 (Gewichtsteilen) eines trocknenden Öles u. eines Harzes, 3–6 eines Verdünnungsmittels u. 1–15 eines Pigmentes. Als trocknendes Öl wird ein pflanzliches (Leinöl, Chinaholz-, Ricinus- oder Perillaöl) oder ein tier. Öl (z. B. Fischöl) verwendet, als Harze kommen neben Naturharzen bes. synthet. Harze aus Kokereien oder Erdölraffinerien, ferner Glyptal-, Vinylacetat- oder Formaldehydharze in Betracht. Als Verdünnungsmittel werden Roh- oder Leuchtpetroleum, daneben auch Terpentin benutzt, u. als Pigment Al-Pulver (bes. zum Guß unruhiger Massenstähle), ferner Pech, Graphit oder Sägemehl. Beispiel: 0,75 (Gewichtsteile) Leinöl, 3,5 Paracumaronharz, 4 Rohpetroleum u. 2 Al-Pulver. Die verschied. Bestandteile werden zu einer Fl. miteinander vermischt u. ergeben eine Lsg. oder Suspension, die auf die Kokillenwandung aufgetragen wird u. beim Eingießen des Stahles ganz oder z. T. oxydiert unter Bldg. einer die Oberfläche des Gußstückes u. der Kokille schützenden Gasschicht. (A. P. 2 289 709 vom 21/5. 1941, ausg. 14/7. 1942.) 835.6383

Carson-Saeks, Inc., übert. von: Richard M. Carson und Reuben R. Saeks, Dayton, O., V. St. A., *Formpulver*. Als Einstaubmittel zur Verhütung des Klebens von wasser- oder ölbenetztem Formsand am Modell oder Kernkasten wird Schwefelpulver unter 200 Maschen Korngröße benutzt. Diesem wird zwecks Aufhebung des Haftvermögens der einzelnen Schwefelteilchen untereinander u. zur Beseitigung des bei der Verarbeitung lästigen Geruches ein in W. oder Kernöl unlösl., jedoch in Alkohol lösl. Mittel zugesetzt, das auf den Schwefelteilchen einen Filmüberzug bildet, u. zwar werden in je 10 lbs. Schwefelpulver 0,4 g dieses Mittels in alkohol. Lsg. eingerührt. Das Gewicht dieses Formpuders kann durch Beimischen eines feinerkleinerten schwereren Stoffes, z. B. Kalkspat, erhöht werden. (A. P. 2 327 173 vom 25/6. 1942, ausg. 17/8. 1943.) 835.6383

Pacific Lumber Co., San Francisco, Calif., übert. von: **Harry F. Lewis**, Appleton, Wis., V. St. A., *Herstellung eines Puders zum Bestäuben von Gußformen*. Rothholzspäne oder -sägemehl, bes. von der Wurzel der kaliforn. Kiefer (*Sequoia sempervirens*) werden in einem Digester etwa 10—12 Sek. einem Dampfdruck von 600 lbs./sq.in. (~ 42 atü) ausgesetzt. Das nach dieser Behandlung aus dem Digester entfernte u. unter Normaldruck sofort zerfallende Gut wird zusammen mit dem Kondensat getrocknet. Es kann entweder zerkleinert oder in seiner faserigen Beschaffenheit als wegen seines hohen Geh. an Harzen, Tannin u. Phlobaphenen hochwertiger Formpuder benutzt werden, der durch Zusatz u. homogenes Vermischen von 3—10, vorzugsweise 5% extrahiertem Nadelholztee eine weitere Verbesserung erfährt. — Der Puder ist sehr fließfähig u. bes. für kompliziert gestaltete Gußformen geeignet. (A. P. 2 392 162 vom 12/7. 1940, ausg. 1/1. 1946.) 835.6383

Arthur D. Little, Inc., Cambridge, Mass., übert. von: **Julian M. Avery**, Greenwich, Conn., V. St. A., *Hochofenbetrieb*. Die Pressung des Gebläsewindes wird durch einen Hilfskompressor verstärkt u. dadurch der Ofen unter einem etwa $1\frac{1}{4}$ at betragenden Gasdruck an der Gicht gehalten. Dieser Überdruck wird in einer Expansionsmaschine, die eine Verbrennungskraftmaschine ersetzen kann, ausgenutzt u. dient damit hilfsweise zum Antrieb der Gebläsemaschinen (Kompressor u. Hilfskompressor), die mit Elektromotoren gekuppelt sind, die nach Bedarf ein- u. ausgeschaltet werden können. Zeichnungen. (A. P. 2 192 885 vom 10/3. 1938, ausg. 12/3. 1940.) 802.6401

Soc. Industrielle et Commerciale des Aciers et Métaux Durs, *Herstellung von schwefelarmem Roheisen*. Einem Möller mit einem Verhältnis $\text{CaO} + \text{MgO} : \text{SiO}_2 = 1,1—1,5$ wird soviel Al_2O_3 zugesetzt, daß sich eine Schlacke bildet mit 30—37 (%) SiO_2 , 14—23 Al_2O_3 , 42—48 CaO u. 4—6 MgO . Als Al_2O_3 -Träger wird zweckmäßig Rotschlamm aus der Al-Herst. verwendet, der mit Kalk eingebunden ist. Auf diesem Wege kann man S-arme Roheisensorten aller Art herstellen, bes. Mn-haltiges Roheisen mit hohem Mn-Ausbringen. Die Schlacke hat gute hydraul. Eigenschaften. (F. P. 900 848 vom 29/12. 1943, ausg. 10/7. 1945. D. Prior. 8/12. 1942.) 802.6401

August Thyssen-Hütte A. G., Deutschland, *Entkohlung manganreicher Schmelzen im Konverter*. Mn-reiches Roheisen, wie Spiegeleisen oder Ferromangan, wird im bas. Konverter durch Windfrischen entkohlt u. unmittelbar Mn-reicher Stahl hergestellt dadurch, daß in dem Bade eine so hohe Temp. aufrechterhalten wird, daß der C vorzugsweise verbrennt. Zu diesem Zweck enthält das Spiegeleisen einen hohen Geh. an Si, z. B. 1—3%; ferner wird der Konverter vorgewärmt, die Verwendung von Kalk beschränkt u. der Mn-Geh. so erhöht, daß ein Teil des Mn verbrennen kann. Schließlich kann der Wind mit O_2 angereichert werden. Beispiel: Roheisen mit 21 (%) Mn, 5 C u. 1 Si wird nach Zusatz von 4% Kalk verblasen, bis der C-Geh. auf 0,5 gesunken ist. Der Mn-Geh. betrug dann 13,4. Das Endprod. war ein harter austenit. Stahl, der gegossen u. bearbeitet werden konnte. (F. P. 905 138 vom 19/6. 1944, ausg. 26/11. 1945. D. Prior. 19/3. 1943.) 802.6409

Standard Lime and Stone Co., Baltimore, Md., übert. von: **Lewis Willard Chantler**, Charles Town, W. Va., V. St. A., *Flußmittel für das basische Stahlerzeugungsverfahren* werden hergestellt aus gebranntem hochwertigem Kalkstein, der gelöscht u. in ein feines $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Pulver umgewandelt ist. Dieses Pulver wird mit ca. 5% Zucker gemischt u. die Mischung zu harten, ovalen Kugeln im Gewicht von ca. 113 g gepreßt, die dicht u. wetterbeständig sind. Werden sie dem Metallbad im Hochofen zugesetzt, so zerfallen sie sofort unter Gasentwicklung. Der CaO wird von der Schlacke aufgelöst. An Stelle von Zucker kann auch pulverförmiges Fe_2O_3 verwendet werden. (A. P. 2 279 617 vom 10/7. 1940, ausg. 14/4. 1942.) 802.6409

Soc. An. John Cockerill, Belgien, *Herstellung von Thomasstahl*. Der Geh. an N im Stahl wird auf 0,004—0,01% herabgesetzt durch Zufügen von Walzensinter in einer Menge von ca. 3% d. s. Gewichts der Charge. (F. P. 894 094 vom 19/4. 1943, ausg. 13/12. 1944. Belg. Pr or. 13/3. 1943.) 802.6409

Thomas Pawelczyk, Deutschland, *Herstellung von Stahl von hoher mechanischer Widerstandsfähigkeit*. Die Desoxydation des Stahls wird mit Hilfe einer Al-Si-Ca-Legierung zusammen mit metall. Al durchgeführt, wobei diese Stoffe in solcher Menge verwendet werden, daß sich im Bade 0,01—0,3% Al-Nitrid bilden. (F. P. 904 951 vom 9/6. 1944, ausg. 21/11. 1945.) 802.6409

L. A. Young Spring & Wire Corp., Detroit, Mich., V. St. A., übert. von: **Hubert B. Hathaway**, Windsor, Ontario, Canada, *Wärmebehandlung von Stahlfedern*. Die aus einem Stahldraht mit 0,5—0,7% C gebogenen u. abgeschnittenen Federn, z. B. Spiralfedern, werden einzeln einer kurzen Anlaßbehandlung unterzogen, indem jede Feder unter Spannung als elektr. Widerstand in einen Wechselstromkreis geschaltet, innerhalb weniger als 3 Sek. auf 450—525° F (232—274° C) direkt elektr. erhitzt u. dann entspannt

an der Luft abgekühlt wird. Eine Spiralfeder von z. B. 100 mm Länge wird auf 90 mm zusammengedrückt u. hat nach ihrer Wärmebehandlung im entspannten Zustand eine Länge von 95 mm. Die auf diese Weise behandelten Federn zeichnen sich durch besondere Freiheit von Eigenspannungen, durch ihre Rostbeständigkeit u. lange Lebensdauer aus. (A. P. 2 261 878 vom 11/9. 1939, ausg. 4/11. 1941.) 835.6409

Union Carbide and Carbon Corp., New York, übert. von: **Herbert H. Moss**, Brooklyn, und **Joseph R. Dawson**, Flushing, N. Y., V. St. A., *Wärmebehandlung autogen bearbeiteter Stähle*. Lufthärtende C-Stähle, Si-Formstähle u. gewisse Ni-, Cr-, Mn- oder V-legierte Stähle, die nach autogen. Schneid- oder Schweißbearbeitung an den behandelten Stellen sehr hart u. schwer bearbeitbar geworden sind, werden zwecks Enthärtung u. Wiederherst. der Bearbeitbarkeit an diesen Stellen mittels autogener Brenner über ihrer krit. Temp. geglüht u. unter der weiteren Einw. der allmählich zu dämpfenden Brennerflamme langsam abgekühlt, gegebenenfalls bis auf eine Temp., von der eine das Gefüge u. die physikal. Eigg. des Stahles nicht ungünstig beeinflussende Luft- oder Wasserabschreckung möglich ist. (A. P. 2 194 909 vom 29/11. 1933, ausg. 26/3. 1940.) 835.6409

—, *Warmbehandlung von kalt zu ziehendem Draht*, wobei der Stahldraht zur Erzielung eines grobkörnigen Gefüges je nach seinem Kohlenstoffgehalt u. Querschnitt schnell auf Temp. von 800—1300° erhitzt u. dann in Blei-, Salz-, Öl-, Tran-, sauren oder alkal. Bädern auf Temp. zwischen 0 u. 720° abgekühlt wird, dad. gek., daß der Draht zunächst rasch auf Temp. von 720—1050° abgekühlt, bei diesen Temp. eine Zeitlang gehalten u. alsdann auf Temp. von 0—720° gebracht wird. Zwischen den Kaltziehvorgängen wird die Warmbehandlung ein oder mehrere Male wiederholt. — Schemazeichnung. (D. R. P. 750 290 Kl. 18c vom 8/9. 1934, ausg. 4/1. 1945.) 808.6409

Carnegie-Illinois Steel Corp., New Jersey, übert. von: **James R. McElhaney**, Vandergrift, Pa., V. St. A., *Wärmebehandlung beizbrüchiger Stahldrähte und -bänder*. Durch Wasserstoffaufnahme beim Beizen brüchig gewordene Stahldrähte oder -bänder werden zwecks Beseitigung der Beizbrüchigkeit u. Erzielung einer optimalen Zähigkeit innerhalb eines Temperaturbereiches, der von 200° F (110° C) über Raumtemp. bis 200° F unter Raumtemp. reicht, mehrmals um etwa 100° F. (60° C) abwechselnd erwärmt u. abgekühlt. Diese Behandlung kann im heißem u. kaltem W. oder in entsprechenden Sodalsgg., gegebenenfalls auch unter Zuhilfenahme eines aus Aceton u. Trockeneis (festem CO₂) bestehenden Kältebades durchgeführt werden. (A. P. 2 299 639 vom 2/4. 1941, ausg. 20/10. 1942.) 835.6409

Rustless Iron and Steel Corp., übert. von: **Fredrick Kenneth Bloom**, Baltimore, Md., V. St. A., *Vergüten von nichtrostenden Stahlwerkstücken*, z. B. von Stäben und Drähten aus einem Stahl mit 12—17% Cr, 0,08—0,5% C u. gegebenenfalls 1,5—2% Ni zwecks Erzielung einer hohen Elastizitätsgrenze bei großer Zerreißeigigkeit u. Härte. Die Werkstücke werden von 1750—1950° F (954—1065° C) abgeschreckt, dann bis zu 15% ig. Querschnittsverminderung kaltgezogen, bei 400—1100° F (204—593° C), vorzugsweise bei 600—930° F (315—500° C) angelassen u. schließlich auf Raumtemp. abgekühlt. (A. P. 2 266 952 vom 26/12. 1939, ausg. 23/12. 1941.) 835.6411

McCrosky Tool Corp., übert. von: **Frank P. Miller** und **Walter A. Reese**, Meadville, Pa., V. St. A., *Vergüten von Schnellarbeitsstählen*. Werkzeuge aus Schnellarbeitsstahl werden zuerst auf 1500—1650° F (815—900° C), dann schnell auf 2200—2450° F (1204—1343° C) erhitzt. Hierauf werden die Werkzeuge in einem Salzbad einer kombinierten Abkühl- u. Anlaßbehandlung unterworfen, indem sie in einem Korb in das Salzbad eingesetzt werden, dessen Temp. zunächst 975—1000° F (524—538° C) beträgt u. nach Abkühlung der Werkzeuge auf die Anlaßtemp. von 1025—1050° F (552—566° C) erhöht wird. An Stelle dieser durchgehenden Kühl- u. Anlaßbehandlung kann auch eine unterbrochene Behandlung der Werkzeuge im Salzbad vorgenommen werden, indem der Korb mit den Werkzeugen kurzzeitig aus dem Bad herausgehoben wird, bis diese auf 700 bis 900° F (371—482° C) abgekühlt sind, worauf sie wieder in das Bad eingetaucht u. auf Anlaßtemp. gebracht werden. Dieser Vorgang wird vorteilhafterweise dreimal wiederholt, so daß vier solcher je etwa 1-std. Einzelbehandlungen eine einzige ununterbrochene Kühl- u. Anlaßbehandlung ersetzen. Die Werkzeuge werden schließlich aus dem Salzbad, einem neutralen Chlorid-Carbonat-Cyanid-Gemisch, entfernt, auf Raumtemp. abgekühlt u. in heißem W. oder in verd. Essigsäure von den anhaftenden Salzresten befreit. — Sie besitzen nach dieser Behandlung eine sehr hohe Schnittleistung u. Härte (Rockwell C 65—67). (A. P. 2 268 053 vom 16/6. 1939, auszg. 30/12. 1941.) 835.6411

Rustless Iron and Steel Corp., Delaware, übert. von: **Henry S. Schaufus**, Baltimore, Md., V. St. A., *Warmbehandlung von Stahl*. Zur Erzielung guter Kaltbearbeitungseigg. werden Platten, Bleche, Stäbe oder Drähte aus ferrit. u. martensit. rostsicheren Stählen

mit 10—35% Cr u. bis 0,3% C unmittelbar nach einem Kaltzug von 3—15%, vorzugsweise 10%, bei 1400—1800° F (760—982° C) gegläht bzw. blankgegläht. Die folgende Abkühlung auf Raumtemp. kann je nach den Abmessungen der Werkstücke an der Luft, in Öl oder W. vorgenommen werden. Bei ähnlichen Werkstücken aus austenit, rostfreien Stählen mit 10—35% Cr, 6—35% Ni u. bis 0,2% C, die auch noch Al, Si, Mo, Cu, W, V, Ti oder Nb enthalten können, werden die gleichen Eigg. durch einen Kaltzug von 3—12%, vorzugsweise 5%, Abnahme mit anschließender Glühung bei 1800—2200° F (980—1200° C) erzielt. (A. P. 2 278 494 vom 31/10. 1938 u. A. P. 2 278 495 vom 23/2. 1940, beide ausg. 7/4. 1942.) 835.6411

Tuff-Hard Corp., übert. von: **Frederick A. Endress**, Detroit, Mich., V. St. A., *Wärmebehandlung von Schnellarbeitsstählen*, die W oder ein ähnliches Element enthalten und durch Anlassen eine sek. Härtezunahme erfahren, zwecks Erzielung großer Zähigkeit u. Härte. Der Stahl wird in ca. 30 Min. auf eine Temp. zwischen 1000° F (538° C) u. Ac₃ vorgewärmt u. auf dieser Temp. 30 Min. bis 4 Stdn. gehalten. Hierauf wird er in ca. 15 Min. auf annähernd 1550° F (843° C) erhitzt u. innerhalb 50 Sek. bis 1½ Min. schnell auf die Härtetemp. von 2150—2450° F (1176—1343° C) gebracht. Anschließend wird der Stahl zuerst innerhalb 5—15 Sek. bis auf 900° F (480° C) u. danach innerhalb 15 Sek. bis 2 Min. auf ca. 400° F (200° C) abgeschreckt. Auf dieser Temp. wird der Stahl einige Zeit gehalten, um dann mehrmals in jeweils 15 Min. auf ungefähr 525° F (275° C) angelassen zu werden. Nach einer Haltezeit von 5—30 Min. wird eine zweite Anlaßbehandlung in ca. 45 Min. auf 975—1125° F (525—550° C) durchgeführt u. diese Temp. 10 Min. bis 2 Stdn. beibehalten, bevor der Stahl an der Luft auf Raumtemp. abgekühlt wird. (A. P. 2 364 893 vom 18/12. 1940, ausg. 12/12. 1944.) 835.6411

Oberhütten Vereinigte Oberschlesische Hüttenwerke A.-G., Deutschland, *Wärmebehandlung von Schnellarbeitsstählen* mit z. B. 0,45(%) C, 0,3 Mn, 0,2 Si, 4,15 Cr, 11,3 Co u. 4,22 V. Die Stähle werden nach ihrer Warmverformung (Walzen, Schmieden) homogenisierend gegläht u. ohne Zwischenkühlung abgeschreckt. — Die Schneidhaltigkeit der Stähle wird wesentlich erhöht. (F. P. 897 765 vom 2/9. 1943, ausg. 30/3. 1945. D. Prior. 31/7. 1942.) 832.6411

General Electric Co., New York, übert. von: **Weston Morrill**, Pittsfield, Mass., V. St. A., *Warmbehandlung von Transformatorenblechen*. Zwecks Erhöhung der Permeabilität u. Verminderung der Wattleistungen wird Si-Stahl im Temperaturbereich von +20° bis -30° gewalzt, bei ca. 1100° in reduzierender Atmosphäre normalisiert, danach nochmals einige Min. bei ca. 800° in einer stark oxydierenden oder einige Stdn. bei ca. 850° in einer schwach oxydierenden Atmosphäre gegläht. (A. P. 2 270 762 vom 31/1. 1939, ausg. 20/1. 1942.) 835.6411

General Electric Co., New York, übert. von: **William E. Ruder** und **Benjamin M. Smith**, Schenectady, N. Y., V. St. A., *Warmbehandlung von Transformatorenblech*. Kaltgewalztes Si-Stahlband mit 3—4% Si wird bei 850—900° C gegläht, vorzugsweise in nichtoxydierender Atmosphäre, u. langsam auf Raumtemp. abgekühlt. Hierauf wird es, ebenfalls in einem Schutzgas (z. B. Wasserstoff), nochmals erhitzt auf eine Temp. von ca. 50—100° C über dem magnet. Umwandlungspunkt, wobei es gleichzeitig der Einw. eines magnet. Gleich- oder Wechselstromfeldes von 60—300 Oersted ausgesetzt wird. Diese Magnetisierung wird beibehalten, bis das Stahlband bei der anschließenden langsamen Abkühlung eine Temp. von ca. 250° C erreicht hat. (A. P. 2 307 605 vom 21/9. 1938, ausg. 5/1. 1943.) 835.6411

Fides Ges. für die Verwaltung und Verwertung von gewerblichen Schutzrechten m. b. H., übert. von: **Paul Schuhmacher**, Berlin, *Leicht bearbeitbare, magnetisierbare Werkstücke* mit geringer Koerzitivkraft für Ringkerne von Relais, Kopfhörern oder Lautsprechern werden hergestellt aus einem schwer bearbeitbaren Grundkörper von hoher magnet. Permeabilität, z. B. aus einer Fe-Si-Al-Legierung mit 8—12 (%) Si, 4—8 Al, Rest Fe, u. einem leicht bearbeitbaren Deckel ebenfalls von hoher Permeabilität. Dieser Deckel wird gegossen oder vorzugsweise gesintert bei Temp. unter 1000°, z. B. 900°, aus einer Legierung mit z. B. 50 Fe u. 50 Ni. Das Formstück wird auf den Grundkörper aufgesetzt u. das Ganze dann bei Temp. über 1000°, z. B. 1200—1300°, gesintert. Beim Abkühlen wird durch Schrumpfung des Deckels eine feste Verb. mit dem Grundkörper hergestellt. — Zeichnungen. (A. P. 2 224 934 vom 11/2. 1939, ausg. 17/12. 1940.) 802.6411

Bell Telephone Laboratories, Inc., New York, übert. von: **Richard M. Bozorth**, Short Hills, und **Howell J. Williams**, Chatham, N. Y., V. St. A., *Behandlung einer Eisen-Aluminium-Magnetallegierung*. Zwecks Verbesserung der magnet. Eigg. wird der Stahl mit 2—10% Al vor dem Glühen zwischen 600 u. 1425° C (zweckmäßig in einer Wasserstoffatmosphäre) in Richtung seines magnet. Feldes kaltgewalzt u. in Querrichtung hierzu nachgewalzt. (A. P. 2 300 336 vom 7/8. 1940, ausg. 27/10. 1942.) 835.6411

Fides Gesellschaft für die Verwaltung und Verwertung von gewerblichen Schutzrechten mit beschränkter Haftung, Deutschland, *Verwendung von Eisen-Aluminium-Legierungen* mit 2—6, vorzugsweise 4—5% Al für Dynamo-, Elektromotoren- u. Transformatorbleche für Starkstrom. Der letzte Walzstich soll ein Kaltwalzstich sein mit einer Abnahme von 40—90%; dann werden die Bleche bei 800—1000°, vorzugsweise bei 850—950°, gegläht. — Hohe Induktionswerte, leicht walzbar. (F. P. 894 840 vom 21/5. 1943, ausg. 8/1. 1945. D. Prior. 13/2. 1942.) 801.6411

Vanadium Corp. of America, übert. von: **Henry T. Chandler**, New York, N. Y., V. St. A., *Stahl mit gleichmäßig guten physikalischen Eigenschaften* wird hergestellt durch Zusatz einer Legierung, die sich mit mindestens einem Teil des N- u. O-Geh. des Stahls verbindet u. die N- u. O-Geh. dadurch unwirksam macht. Die Zusatzlegierung enthält immer Zr, Ti oder U oder eine Verb. dieser Elemente wegen ihrer N-bindenden Eig. u. ein oder mehrere Elemente, die eine große Affinität zum O haben, wie Ca, Ba, Sr, Mg u. Al. Zweckmäßig wird noch ein carbidbildendes Element wie V, W, Mo u. Cr zugesetzt, auch kann die Legierung noch Elemente enthalten, die D., Löslichkeit u. F. beeinflussen. Beispiel: Der nicht behandelte Stahl enthielt: 0,41(%) C, 1,75 Mn, 0,23 Si, 0,029 P, 0,018 S, 0,026 Al, 0,0062 akt. N. Nach der Behandlung enthielt der Stahl: 0,42 C, 1,76 Mn, 0,03 V, 0,03 Ti, 0,05 Al, 0,0016 akt. N. Der größere Teil des N-Geh. ist also in inerte, unlösl. Nitride übergeführt worden. Die Legierung kann z. B. folgende Gehh. aufweisen: 10—40 Ti, 2—50 Al, 2—14 Zr u. 5—20 Mn. — Schaubilder. (A. P. 2 370 289 vom 18/7. 1940, ausg. 27/2. 1945.) 802.6411

Soc. Industrielle et Commerciale des Aciers et Métaux Durs, Frankreich, *Gegen sehr niedrige Temperaturen beständige Stähle*. Die Kerbschlagzähigkeit von legierten u. unlegierten Stählen bei sehr niedrigen Temp., z. B. denen der fl. Luft, wird erhöht durch einen S-Geh. von 0,08—1, vorzugsweise bis 0,35%. Die Stähle können außerdem bis 20% eines oder mehrerer der Elemente Ni, Mn, Cr, Mo, W, V, Ti, Ta, Nb u. Al enthalten. Sie können ferner durch eine Warmbehandlung vergütet u. mit Al stark desoxydiert sein. (F. P. 902 875 vom 22/3. 1944, ausg. 14/9. 1945. D. Prior. 13/11. 1942.) 802.6411

* **Morrison Railway Supply Corp.**, übert. von: **Raymond L. Morrison**, Buffalo, N. Y., V. St. A., *Legierung*. Zum Schweißen von *Manganstahl* verwendet man eine Legierung, die aus 5—20(%) Mn, 1—5 Cu, 0,1—2 C, 0,1—2 Si u. Rest Fe besteht. (A. P. 2 310 308 vom 25/4. 1940, ausg. 9/2. 1943.) 813.6411

* **Titanium Alloy Mfg. Co. und Cecil E. Every**, *Eisen- oder Stahllegierung*, enthaltend 0,06—0,12(%) C, 0,08—0,2 P, 0,4—0,7 Ti, 0,1—0,3 Si, 0,3—1,5 Mn u. 0,1—1,2 Cu. Die Menge Ti soll mehr als das 3,5fache der C-Menge betragen. Diese Legierung ist korrosionsbeständig u. sehr dehnbar. (E. P. 558 146, ausg. 23/12. 1943.) 820.6411

Pangborn Corp., Hagerstown, Md., übert. von: **Oscar E. Harder** und **James T. Gow**, Columbus, O., V. St. A., *Gegen Schleifwirkung widerstandsfähige Legierungen* enthalten außer Fe noch 2,75—4(%) C, 10—28 Cr, 0,5—1 Si, 0,25—2,5 Mn bis 7 Mo u. 0,05—0,25 N, wobei höhere N-Gehh. höheren Cr-Gehh. entsprechen. Die Legierungen werden in erster Linie zur Herst. von gegossenen Propellerflügeln für Zentrifugalblasmaaschinen verwendet, die dem Verschleiß oder der Erosionswrkg. eines Schleifmittels ausgesetzt sind. Sehr gute Ergebnisse wurden erzielt mit Fe-Legierungen mit 3,58 C, 0,11 N, 20 Cr, 0,75 Si, 0,5 Mn u. 2,9 Mo bzw. mit 3,63 C, 0,06 N, 15 Cr, 0,75 Si, 0,5 Mn u. 6 Mo. Legierungen mit vorwiegend ferrit. Gefüge erfahren beim Verschleiß keine Härtezunahme, aber austenit. Legierungen werden mindestens teilweise durch die Kaltbeanspruchung in martensit. umgewandelt. (A. P. 2 355 726 vom 12/6. 1942, ausg. 15/8. 1944.) 802.6411

Sheffield Steel Corp., übert. von: **Charles W. Hagenbuch** und **Frederick A. McCoy**, Kansas City, Mo., V. St. A., *Mahlkugeln* für Kugelmöhlen werden hergestellt aus einem Stahl mit 0,6—1,1(%) C, 0,3—1,1 Mn, 0,1—0,8 Mo, bis 0,3 Si oder Al, Rest Fe u. ganz geringe Gehh. an Verunreinigungen. Wenn die Kugeln rost- oder korrosionsbeständig sein sollen, kann 0,2—0,3 Cu zugesetzt werden; höhere Cu-Gehh. erhöhen außerdem die Festigkeit des Materials. Für Kugeln von 1/2 in. Durchmesser ist folgende Zus. bes. geeignet: 0,7 C, 0,6 Mn, nicht über 0,25 Si, 0,2 Mo, nicht weniger als 98 Fe, 0,25 Verunreinigungen. Je größer der Durchmesser der Kugeln ist, desto höher soll auch der C-Geh. sein. Die Kugeln werden wegen der größeren Homogenität zweckmäßiger geschmiedet als gegossen. Nach der Formgebung werden die Kugeln auf ca. 1450° F (790° C) erhitzt u. dann auf ca. 200° F (95° C) abgeschreckt u. an der Luft auf Raumtemp. in ca. 1 Min. abgekühlt. Das Abschreckmittel beeinflusst die Höhe des C-Geh.; Salzwasser erfordert den niedrigsten, Öl den höchsten C-Gehalt. 1/2-in.-Kugeln enthalten z. B. bei Ölhärtung 0,75—0,85 C, bei Wasserhärtung 0,65—0,75 C u. bei Salzwasser 0,6—0,7 C. Auch die Härtungstemp.

ist verschieden, je nach dem Abschreckmittel; bei $\frac{1}{2}$ -in.-Kugeln beträgt sie für Salzlsg. 1425—1450° F (774—788° C), für W. 1450—1550° F (783—816° C) u. für Öl 1500—1550° F (816—843° C). Die Härtetemp. steigt mit dem Durchmesser ebenso wie die Abschreckdauer. Eine 5-in.-Kugel erfordert eine um 125—175° F (ca. 70—95° C) höhere Temp. u. 110 Sek. in W., während die $\frac{1}{2}$ -in.-Kugel nur 5 Sek. erfordert. Das Gefüge der gehärteten Kugel besteht aus einer Außenschicht von hartem, sehr feinkörnigem Martensit u. einem größeren Kern aus Troosit u. Sorbit. Eine $\frac{1}{2}$ -in.-Kugel hat eine durchgehende Härte von 65 Rockwell-C oder 720 Brinell; eine 1-in.-Kugel von 66 Rockwell-C oder 750 Brinell. (A. P. 2 182 805 vom 15/12. 1937, ausg. 12/12. 1939.) 802.6411

Wilford C. Harris, Reiffton, Pa., V. St. A., *Legierung für Stahlwalzen*. Nach dem A. P. 2 336 246 enthält die Stahllegierung 0,3—0,6 (%) C, 0,6—1,25 Mn, 0,3—0,6 Si, bis 0,06 S oder P, 0,5—2 Cu u. 0,2—0,6 Mo. Die hieraus hergestellten Walzen werden auf 1600—1700° F (871—927° C) erhitzt u. dann abgekühlt (zum Normalisieren), daraufhin wieder erhitzt auf 1000° F (538° C) u. so viele Stdn. auf dieser Temp. gehalten, wie der Durchmesser an Zoll beträgt, damit die Wärme die gesamte M. durchdringt. Dadurch werden die Walzen sehr widerstandsfähig gegen raschen Temperaturwechsel, so daß Oberflächenrisse sich nicht bilden. In dem A. P. 2 336 247 ist ein Stahl für Stahlwalzen beschrieben mit 0,35—2 C, 0,6—1,25 Mn, 0,3—0,6 Si, 0,06 S oder P, 0,4—1 Cr, 0,5—2 Cu u. 0,2—0,6 Mo, der in derselben Weise warmbehandelt wird u. im wesentlichen gleiche Eig. besitzt. (A. PP. 2 336 246 u. 2 336 247 vom 6/12. 1941, ausg. 7/12. 1943.) 802.6411

John W. Davis, Tarentum, Pa., und **Ray McBrian**, Denver, Col., V. St. A., *Legiertes Schmiedeeisen* für Stehbolzen u. Maschinenbolzen mit erhöhter Zugfestigkeit bei Raumtemp. u. bei Temp. bis zu ca. 900° F (482° C) enthält 0,1—1, vorzugsweise 0,25—0,5% Mo. Die Streckgrenze bei 900° F ist 5—8000 lbs./sq. in. (3,5—5,6 kg/qmm) größer als die von Gegenständen aus dem üblichen veredelten Schmiedeeisen. Beim Puddeln wird das Mo durch MoO₃-Brikette in das Eisen eingeführt. (A. P. 2 286 198 vom 19/9. 1940, ausg. 16/6. 1942.) 802.6411

Jacob Trantin jr., Youngstown, O., V. St. A., *Verschleißfeste Guflegierung* enthält 0,75—2 (%) C, 0,4—1 Mn, 0,4—3 Si, 5—30 Cr u. 5—15 Cu. Ein Mo-Geh. bis 3,5 erhöht die Härte, ein Ni-Geh. bis 5 die Zähigkeit u. ein V-Geh. bis 1 die Düninflüssigkeit. An Stelle oder zusammen mit Mo u. Ni können bis 3,5 Co, bis 5 Al u. bis 3,5 W zugesetzt werden. Die Legierungen sind hochverschleißfest, frei von Schuppenbild. u. eignen sich bes. für Führungen bei Warmwalzwerken. Der Stahl enthält z. B. 1,15 C, 0,45 Mn, 1,61 Si, 14,56 Cr, 7,34 Cu, 0,4 Mo u. 0,035 V. Die Temp. wird nach dem Gießen auf mindestens 1850° F (1010° C) erhöht und dann der Stahl in Öl abgeschreckt. Die Brinell-Härte beträgt über 350, ohne daß die Kerschlagzähigkeit sich in unerwünschter Weise ändert. (A. P. 2 270 483 vom 26/10. 1940, ausg. 20/1. 1942.) 802.6411

Jacob Trantin jr., Youngstown, O., V. St. A., *Verschleißfeste Guflegierung*. Das A. P. 2 272 534 betrifft eine Stahllegierung mit 0,2—2 (%) C, 5—30 Cr, 5—15 Cu, 1—10 Co u. 0,1—3 Mo. Bes. geeignet ist ein Stahl mit 1 C, 15 Cr, 7,5 Cu, 5 Co u. 0,75 Mo. Ferner können noch 0,4—1 Mn u. 0,3—1 V vorhanden sein. Co u. Mo stehen in einem solchen Verhältnis zueinander, daß einem hohen Co-Geh. ein niedriger Mo-Geh. entspricht, u. umgekehrt. Die Legierungen sind äußerst zäh u. verschleißfest. Das A. P. 2 280 179 betrifft eine ebenfalls sehr verschleißfeste Stahllegierung mit 0,2—1 C, 1—5 Cr, 1—10 Cu, 1—10 Co, 3—10 Mo, 0,4—2,5 Si u. 0,4—1 Mn. Beispiel: 0,3 C, 3,5 Cr, 3 Co, 5 Mo, 1,5 Cu, 1 Si, 0,5 Mn. Außerdem kann 0,3—1 V vorhanden sein. Die Legierungen eignen sich bes. zur Herst. von Lochdornen für nahtlose Rohre. (A. PP. 2 272 534 vom 5/11. 1941, ausg. 10/2. 1942 u. 2 280 179 vom 20/12. 1941, ausg. 21/4. 1942.) 802.6411

Jacob Trantin jr., Youngstown, O., V. St. A., *Chrom-Nickel-Kupfer-Stahl* enthält 0,6—1 (%) C, 0,75—3 Si, 20—30 Cr, 9—15 Ni u. 3—10 Cu. Bes. geeignet ist ein Stahl mit 0,65 C, 1 Si, 25 Cr, 12 Ni u. 3,5 Cu. Der Stahl kann noch 0,4—1 Mn u. 0,3—1 V enthalten. Er ist sehr verschleißfest u. bes. geeignet für Führungen an Warmwalzwerken für Stab-, Band- u. Profilstähle u. zu Stopfen u. Führungen beim Walzen nahtloser Rohre. (A. P. 2 263 020 vom 30/1. 1941, ausg. 18/11. 1941.) 802.6411

General Electric Co., New York, übert. von: **Arthur W. Wheeler**, Alplaus, N. Y., V. St. A., *Vergüten von Nickel-Chrom-Wolfram-Stählen*. Zwecks Erhöhung ihrer Schlagfestigkeit u. Verwendung als Werkstoff für Turbinenbolzen werden Stähle mit bis 0,15 (%) C, 0,5 Ni, 13 Cr u. ca. 2,6 W ungefähr 8 Stdn. bei 1100—1200° C geglüht, abgeschreckt u. ca. 4 Stdn. auf 600—700° C erhitzt. (A. P. 2 349 319 vom 1/4. 1942, ausg. 23/5. 1944.) 835.6411

Soc. Industrielle et Commerciale des Aciers et Métaux Durs, S. I. C. A. M. E. T. A. L., Frankreich, *Schnelldrehstahl* enthält 0,5—1,5 (%) C, 0,5—12 Cr, 0,5—5 V, 1—22 W u.

0,4—1,5 (bes. 0,7—1,2) Al; ferner können vorhanden sein bis 20 Co u./oder bis 10 Mo u./oder bis 3 Nb, Ni, Ta, Ti u./oder U. Der Stahl wird im Cyanbad nitriert u. besitzt große Oberflächenhärte u. verbesserte Schneideigenschaften. (F. P. 901 435 vom 21/1. 1944. ausg. 26/7. 1945. D. Prior. 13/2. 1943.) 801.6411

Charles J Schafer, Baltimore, Md., V. St. A., *Legierung hoher Härte und Festigkeit für Dreh- und Schneidwerkzeuge* oder ärztliche u. zahnärztliche Instrumente, besteht aus 10—40 (%) Zr, 4—28 Nb + Ta (vorzugsweise 3—20 Nb u. 1—8 Ta), Rest Fe. Außerdem kann die Legierung, deren Herst. durch Gießen erfolgt, noch bis zu 15 Ti u. bis zu 25 W enthalten. Für Schneidwerkzeuge kommen z. B. Legierungen mit ca. 30 Zr, 12 Nb, 2,5 Ta, 7,5 Ti u. 48 Fe in Frage. Eine magnet. Legierung hoher Härte u. Festigkeit besteht aus 25 Zr, 6 Nb, 1 Ta, 15 Al u. 53 Fe. In Fällen, in denen höchste Härte erforderlich ist, ersetzt man einen Teil des Fe durch 2—25 Ti-Nitrid oder Ti-B-Carbid. Die Legierungen laufen nicht an u. besitzen hohen Widerstand gegen Korrosion, bes. gegen Säureangriff. Sie sind gut schweißbar sowie schmied- u. hämmerbar. (A. P. 2 339 357 vom 5/6. 1942. ausg. 18/1. 1944.) 818.6411

Deutsche Edeltahlwerke A. G., Deutschland, *Automatenstahl*, der für die Verchromung geeignet ist, enthält bis 0,5 (%) C, 0,2—2 (vorzugsweise 0,35—2) Si, 0,05—2 Zr u. 0,08—0,4 S, z. B. 0,11 C, 0,8 Si, 0,45 Zr u. 0,19 S. Der Stahl dient zur Herst. von Schrauben, Bolzen u. dergleichen. Nach dem Zusatzpatent 53 337 kann Zr durch 0,2 bis 2,5 Ti ersetzt werden, wodurch eine bessere Korrosionsbeständigkeit erzielt wird. (F. PP. 894 858 vom 20/3. 1944. ausg. 9/1. 1945. D. Prior. 23/5. 1942 u. 53 337 [Zus.-Pat.] vom 15/2. 1944. ausg. 16/10. 1945. D. Prior. 17/2. 1943.) 802.6411

Inland Steel Co., Chicago, Ill., übert. von: **John Hunter Nead**, Hammond, Ind., V. St. A., *Bleihaltiger Stahl* wird hergestellt durch Einführung des fein zerkleinerten Pb in den fl. Stahl während des Eingießens in die Kokille. Zweckmäßig werden Pb-Verbb. oder -Legierungen verwendet, z. B. Pb—Sn mit 60 (%) Pb u. 40 Sn oder Pb—Cu—Sn mit 32 Pb, 66 Cu u. 2 Sn oder PbO oder Pb₃(PO₄)₂ oder Pb—Sn (1,5 Sn) oder Pb—Ca (0,6 Ca) oder Pb—Bi (3 Bi) oder Pb—As (1,1 As) oder Pb—Cd (0,5 Cd u. 1,6 Cd) oder Pb—Te (3,1 Te) oder Pb—Sb (1,7 Sb) oder Pb—Li (0,1 Li) oder Pb—Zn (0,3 Zn u. 0,9 Zn) oder Pb—Na (0,3 Na) oder Pb—Mg (0,3 Mg) oder Pb—Mn—Fe (20 Pb, 46 Mn, 33 Fe) oder PbS·FeS (64 Pb, 13 Fe, 17 S). Die entstehenden giftigen Gase u. Dämpfe werden durch einen Luftstrom abgeleitet u. unschädlich gemacht. — Zeichnungen. (A. P. 2 197 259 vom 2/5. 1938. ausg. 16/4. 1940.) 802.6411

New Jersey Zinc Co., New York, N. Y., übert. von: **John S. Naratil**, Palmerton, Pa., V. St. A., *Körnen von Beschickungen für Sinterapparate*, bes. von Zn-Erzen mit Pb- u. Cd-Verunreinigungen, die beim Sintern entfernt werden sollen. Die angefeuchteten feinen Erze werden zwischen Walzen zu Flocken verpreßt, die man unter Zusatz von W. durch Rollen, z. B. in einer Drehtrommel, zu Kugeln formt. Die Sinterdauer wird um 10—25% abgekürzt. (A. P. 2 391 588 vom 14/7. 1943. ausg. 25/12. 1945.) 818.6427

Heinrich Pieper, Hattingen, Deutschland, *Aufarbeitung von zinkhaltigem Hochofenflugstaub*. Der Flugstaub wird mit einer schwach sauren Beizablage zu einer Paste angerührt, die bei n. Druck, gegebenenfalls unter Zusatz von Wasserdampf, 1—2 Stdn. auf etwa 350° erhitzt wird. Gegen Schluß der Behandlung leitet man bei 300—450° Luft durch die M., um FeCl₃ vollständig zu zersetzen. Nach dem Mahlen des Gutes werden die Chloride (Alkalichloride, ZnCl₂, geringe Mengen PbCl₂ u. MnCl₂) mit W. ausgelaugt. Aus der Lsg. kann man elektrolyt. Zn gewinnen oder sie auf Zn-Salze verarbeiten. Aus dem Fe-Oxyd-reichen Rückstand, der noch Zn u. Pb enthalten kann, stellt man Rostschutzfarben auf Fe-, Zn- u. Pb-Oxyd-Grundlage her, oder man benutzt ihn zum Färben von Zement. Falls Beizablage nicht zur Verfügung steht, kann man die Paste auch mit einer Fl. herstellen, die durch Behandlung von Gichtstaub mit HCl erhalten wurde. An Stelle von Chloridlaugen kann man auch Sulfatlaugen verwenden. (A. P. 2 305 829 vom 16/1. 1939. ausg. 22/12. 1942. D. Prior. 26/2. 1938.) 818.6427

Bethlehem Steel Co., übert. von: **Richard M. Wick**, Allentown, Pa., V. St. A., *Elektrolytische Zinkabscheidung*. Das Zn wird abgeschieden aus einer Lsg., die im Liter 150 bis 300 g H₂SO₄ u. 50—100 g Zn enthält, u. zwar bei kathod. Stromdichten zwischen 750 u. 5000 Amp/sq. ft. (81 u. 538 Amp/qdm) u. einer Temp. von mindestens 49°, z. B. zwischen 60 u. 102°. Durch das Arbeiten mit derartigen Stromdichten, auch bei der Herst. von Zn-Überzügen, gelingt es, höhere Stromausbeuten zu erzielen. (A. P. 2 392 075 vom 12/11. 1941. ausg. 1/1. 1946.) 834.6427

Hudson Bay Mining and Smelting Co., Ltd., Winnipeg, übert. von: **Dinsmare Laurence Griffith** und **Luther Glenn Hendrickson**, Flin Flon, Manitoba, Can., *Reinigung von Elektrolyten*, bes. von Zn-haltigen Lsgg. von der Erzlaugung, durch Ausfällung von Verunreini-

gungen mittels Zn-Staub. Vor der Verwendung wird der Zn-Staub mit Cu u. In überzogen. Zur Herst. des Überzugs trägt man den Staub in eine neutrale Lsg. von Cu- u. In-Sulfat ein. Es wird eine weitergehende Fällung von Verunreinigungen, bes. von Co, als bei nur mit Cu überzogenem Zn-Staub erreicht. (A. P. 2 405 302 vom 26/8. 1943, ausg. 6/8. 1946.) 818.6427

* **British Aluminium Co. Ltd.** und **James T. Richmond**, *Lote für Aluminium*. Die Lote auf Zn-Grundlage enthalten 5—12% Cd mit entweder 2—4% Mg oder 20—30% Sn. Sie eignen sich zur unmittelbaren Verwendung bei Al u. legieren sich mit der Al-Oberfläche (E. P. 572 415, ausg. 8/10. 1945.) 802.6427

American Smelting and Refining Co., New York, N. Y., übert. von: **Jesse O. Betteerton**, **Yurii E. Lebedeff**, **Metuchen**, und **Arthur E. Hall**, **Perth Amboy**, N. J., V. St. A., *Gewinnung von Zinn* aus komplexen Erzen, Konzentraten, Flugstaub oder zinnhaltigem Stein. Die feinverteilten Ausgangsstoffe werden mit einer wss. Lsg. eines Ätzalkalis u. Alkalisulfides zu einem Schlamm verrührt, der auf 1 Teil zinnhaltiges Gut 0,2 Teile Ätzalkali u. 0,4 Teile Alkalisulfid enthält. Nach dem Trocknen wird die M. $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stde. auf 370—480° erhitzt, um Sn in wasserlös. Verb. überzuführen, die man auslaugt. Aus der Lsg. fällt man Sn elektrolyt. oder mit Ca(OH)₂. In beiden Fällen dient die entzintete Lsg. zur Laugung frischen Gutes. Vor der Elektrolyse kühlt man die Lsg. zur Auskristallisation der Hauptmenge des Na₂S ab u. zementiert aus der Mutterlauge As u. Sb mittels Sn. (A. P. 2 329 816 vom 16/12. 1939, ausg. 21/9. 1943.) 818.6429

Pittsburgh Plate Glass Co., Allegheny County, Pa., übert. von: **Irving E. Muskat**, **Akron**, O., V. St. A., *Chlorierung von Zinnerzen*, bes. geringwertigen Erzen mit 10% Sn u. darunter, die Verunreinigungen, wie As, Sb, Pb, Cu u. S enthalten können, in einem kontinuierlich betriebenen schachtförmigen Ofen ohne Außenbeheizung. Durch die durchlässige (brikettierte) u. mit einem vorzugsweise festen C-haltigen Reduktionsmittel gemischte Beschickung wird ein gasförmiges Chlorierungsmittel (Cl₂ oder auch HCl) mit einer solchen Geschwindigkeit geleitet, daß zum mindesten in einem Teil der Reaktionszone eine Temp. von > 500, vorzugsweise 800—1250° erreicht wird. Die Reaktionszone in dem > 30, vorzugsweise ca. 60 cm tiefen Beschickungsbett soll ca. 15 cm unter der Oberfläche liegen. Zur Temperaturregelung u. Herbeiführung einer fraktionierten Chlorierung (Rückhalt der Verb. von Fe u. a. Verunreinigungen) wird außerdem Luft (ca. 3% des eingeführten Cl₂) in die Beschickung geblasen. Sn wird als Chlorür u. Chlorid verflüchtigt. Um ein Verstopfen der Leitungen für die Chloriddämpfe durch abgeschiedenes FeCl₃ zu verhüten, schlägt man unmittelbar nach dem Austritt der Dämpfe aus dem Ofen das FeCl₃ nieder. Dabei gehen 15—30% des SnCl₄ mit in das Kondensat. (A. P. 2 345 210 vom 27/12. 1940, ausg. 28/3. 1944.) 818.6429

James R. Stack, **Pittsburgh**, Pa., V. St. A., *Gewinnung von Zinn*. Sn-haltige Erze oder Konzentrate, bes. bolivian., oder Röstgut oder andere Ausgangsstoffe, die Sn in unlösl. Form (SnO₂) u. gegebenenfalls Fe enthalten, werden mit einem Erdalkalioxyd, -hydroxyd oder -carbonat zwecks Stannatbildg. auf 950—1400° erhitzt, worauf man Sn, Fe u. a. Verunreinigungen mit HCl löst. In der Lsg. werden Pb, Cu, As, Sb u. Bi durch Zementation mit Sn oder anderen geeigneten Metallen (Fe, Ni) oder auch chem. Reduktionsmitteln gefällt. Die gereinigte Lsg. wird als Katholyt in einer Zelle mit verd. H₂SO₄ als Anolyt u. unlösl. Pb-Anode elektrolysiert. Zur Erzielung eines festhaftenden Nd. an der Kathode setzt man dem Katholyten geringe Mengen eines lösl. Cu-Salzes u. Leim zu. Aus dem Kathodenzinn kann dann das Cu durch Einrühren von S in das geschmolzene Metall entfernt werden. Zur Regenerierung der HCl fällt man aus dem verbrauchten Katholyt Ca als Sulfat u. trennt die HCl von dem verbleibenden FeSO₄ durch Abdampfen. An Stelle von HCl kann man zur Stannatlaugung auch H₂SO₄, HF, Bor- oder Kieselfluorwasserstoffsäure oder gewisse organ. Säuren benutzen. (A. P. 2 319 887 vom 28/6. 1940, ausg. 25/3. 1943.) 818.6429

Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada, Ltd., übert. von: **Robert Lepsoe** und **Edward L. Jones**, *Trennung von Eisen und Zinn*. Fe-haltiges Sn wird auf eine Temp. oberhalb des F. des Sn, aber unterhalb der Temp., bei der Fe in einem Ausmaß von mehr als 0,01% in dem Sn lösl. ist, erhitzt. Dann wird die Schmelze filtriert. (Can. P. 436 746, ausg. 3/9. 1946.) 802.6429

Albert Hanak, **Elkins Park**, Pa., V. St. A., *Trennung von leichter und schwerer schmelzenden Metallen in Metallabfällen* durch Ausschmelzen des leichter schmelzbaren Metalls. Die Abfälle werden in einem mit Innenrippen versehenen Trommelofen in dauernder Bewegung gehalten. Durch entsprechende Anordnung der Rippen wird das geschmolzene Metall (Sn, Pb u. ihre Legierungen) sofort an eine Sieböffnung im Ofenmantel geleitet, durch die es abfließt. Auch bei verwickelt gestalteten Abfällen (Kühler, Lagerkörper) u. bei feinen Spänen wird eine saubere Trennung der Metalle erreicht. (A. P. 2 393 467 vom 15/10. 1942, ausg. 22/1. 1946.) 818.6429

American Metal Co., Ltd., New York, N. Y., übert. von: **Max F. W. Heberlein**, Rahway, und **Nevin R. Bierly**, Avenal, N. J., V. St. A., *Entfernung von Arsen aus antimonhaltigem, möglichst zinnfreiem Blei*. Unter Fernhaltung der Luft wird die unreine Pb-Schmelze mit einem Ätzalkali, vorzugsweise NaOH, bei 540—590° innig verrührt. Ohne nennenswerte Änderung des Sb-Geh. wird das As von dem Ätzalkali aufgenommen. Beispiel: 7740 lbs. (3510 kg) Werkblei mit 0,36(%) As u. 6,16 Sb wurden bei 540° mit 80 lbs. (36 kg) NaOH (2,8 kg auf 1 kg As) 2 Stdn. lang innig verrührt. Zum Abschluß der Luft wurde der Kessel mit einem Blech bedeckt. Nach der 1. Stde. war der As-Geh. auf 0,07, nach der 2. auf 0,03 gesunken. Der Sb-Geh. im Pb betrug 5,81. 114 lbs. (50 kg) NaOH-Schlacke mit 22,1 As, 0,49 Sb u. 0,51 Pb waren angefallen. (A. P. 2 335 758 vom 5/3. 1942, ausg. 30/11. 1943.) 818.6431

International Smelting & Refining Co., New York, N. Y., übert. von: **William Wallace Shropshire**, Chicago, und **Amson L. Frohman**, Calumet City, Ill., V. St. A., *Einführung sehr geringer Mengen (0,06%) von Kupfer oder anderen höher schmelzenden Stoffen, wie Nickel, Tellur oder Silber, in Blei*. In das durch Rührer oder dgl. bewegte Pb-Bad taucht ein unten offener Behälter ein, der mit einem schmelzfl. Elektrolyten gefüllt ist. Der Elektrolyt wird von dem Pb-Bad getragen. In den Elektrolyt taucht eine aus dem einzulegenden Metall bestehende Anode ein. Die Kathode bildet das Pb-Bad. Das an dem Pb-Bad-Spiegel abgeschiedene Elektrolytmetall wird vom Pb bei einer Temp. aufgenommen, die weit unter dem F. des Zusatzmetalls liegt, u. im gesamten Bad gleichmäßig verteilt. Für den Elektrolyten kommen Salze von Metallen in Frage, die dem Legierungsmetall gegenüber elektropositiv sind (bei Cu z. B. Pb-Salze). Die Bildungswärme aus der Verb. des Legierungsmetalls mit dem Säurerest des Elektrolytsalzes (z. B. CuCl₂) darf nicht größer sein als die der Verb. aus Pb u. diesem Säurerest (PbCl₂). Beim Zulegieren von Cu kommt z. B. ein Elektrolyt aus 70(%) PbCl₂, 20 ZnCl₂ u. 10 NaCl in Frage (A. P. 2 341 244 vom 11/7. 1939, ausg. 8/2. 1944.) 818.6431

J. Stone & Co., Ltd., Deptford, übert. von: **Alfred J. Murphy** Petts Wood und **Geoffrey T. Callis**, Pinner, England, *Entfernung von Zink und Blei aus Kupferlegierungen*. Die zu entfernenden Metalle werden durch Behandlung der Schmelze mit SnCl₂ in Chloride übergeführt, während das freigesetzte Sn von der Legierung aufgenommen wird. Zur Einführung des SnCl₂ taucht man in die Schmelze ein oben geschlossenes Rohr ein, das mit dem Mittel gefüllt ist u. unten einen Stopfen aus loser Asbestwolle oder dgl. besitzt, so daß das verdampfte SnCl₂ hindurchtreten kann. Die erzeugte Dampfmenge wird durch die Eintauchtiefe geregelt. (A. P. 2 384 256 vom 17/6. 1943, ausg. 4/9. 1945. E. Prior. 17/6. 1943.) 818.6433

Beryllium Corp., New York, N. Y., übert. von: **Matthew J. Donachie**, Holyoke, Mass., V. St. A., *Oberflächenhärtung von kalterarbeitbaren und vergübbaren Kupfer-Beryllium-Legierungen*. Zur Erzeugung eines heterogenen Gefüges (β -Bestandteile, die in zusammengeballter kugelförmiger Form in der α -Grundmasse verteilt sind) werden die Legierungen bei 480—590° wärmebehandelt u. dann die Oberfläche so lange auf eine Temp. von 760 bis 1080° erhitzt, bis das heterogene Gefüge bis zu einer gewünschten Tiefe in reines α -Gefüge umgewandelt ist, worauf abgeschreckt u. bei 320—400° zur Herbeiführung einer Ausscheidungshärtung angelassen wird. Die Werkstoffe eignen sich bes. zur Herst. nicht-funkender Werkzeuge mit harter Oberfläche u. zähem Kern sowie für Zahn-, Schnecken- u. Stirnräder, Backen von Schraubenschlüsseln, Muttern u. Bolzen u. dgl. (A. P. 2 380 506 vom 3/7. 1943, ausg. 31/7. 1945.) 818.6433

New Jersey Zinc Co., New York, N. Y., übert. von: **Gerald H. Edmunds**, Palmerton, Pa., V. St. A., *Messing*. Wird Messing mit 60—85% Cu, Rest Zn mit 0,9—1,3 Si legiert u. von einer Glüh-temp. zwischen 725 u. 870° durch H₂O oder einen kalten Luftstrom abgeschreckt, so erhöht sich sein Widerstand gegen Alterungsrißbildg. beträchtlich. Nach dem Abschrecken besteht die Legierung aus α -Messingkörnern mit einem Mikrogefügebestandteil an den Korngrenzen, der sich bei einstäündigem Erwärmen auf 375° zers. in eine Mehrzahl anderer Mikrobestandteile, die härter sind als α - u. β -Messing. Im Gegensatz zu dem üblichen Messing tritt bei dem Si-haltigen Messing beim Glühen bei höheren Temp. nur ein geringes Kornwachstum auf. Der Widerstand gegen Alterungsrißbildg. ist ca. 10 mal so groß wie bei dem Si-freien Messing. Das Material eignet sich bes. zur Herst. von Kartuschen. — Schau- u. Gefügebilder. (A. P. 2 394 673 vom 11/2. 1943, ausg. 12/2. 1946.) 208.6433

Lunkenheimer Co., übert. von: **Frederick H. Hehemann**, Cincinnati, O., V. St. A., *Messinglegierung für Strangpreßteile* besteht aus 2,5—3(%) Si, 0,05—2,5 Pb, 15—29 Zn u. 70—80 Cu. Die in Automaten bearbeitbare Legierung besitzt hohen Widerstand gegen Verschleiß sowie hohe Zugfestigkeit u. Streckgrenze u. ist frei von Richtungeigenschaften. Ihr Gefüge wird gebildet aus zusammenhängenden α -Kristallen, in die in der Längs-

richtung einzelne Stränge aus β -Bestandteilen eingebettet sind. Sie dient hauptsächlich zum Strangpressen von Stangen, aus denen Ventilspindeln gefertigt werden sollen. Die Herst. kann auch durch Gießen oder Walzen erfolgen. (A. P. 2 315 700 vom 12/4. 1941, ausg. 6/4. 1943.) 818.6433

Chase Brass & Copper Co., Inc., übert. von: **Maurice L. Wood**, Waterbury, Conn., V. St. A., Herstellung von aluminiumhaltigen Sondermessungen hoher Festigkeit. Zur Erzeugung von Al_2O_3 -freien Legierungen mit 70–90 (%) Cu, 0,5–3 Al, Rest Zn aus Altmetallen schm. man diese in einem Induktionsofen in einer Atmosphäre von O_2 - u. S-freiem H_2 oder einem H enthaltenden Gas, z. B. Propan, u. erhitzt das Bad einige Min. auf ca. 1260°, so daß sich über der Badoberfläche ein Schleier von Zn-Dampf bildet. Al_2O_3 u. a. Oxide werden zu Metall red. u. können keine schädigende Wrkg. in der Legierung ausüben, die sich bes. zur Herst. hochbeanspruchter Rohre eignet. (A. P. 2 368 339 vom 20/6. 1944, ausg. 30/1. 1945.) 818.6433

New Jersey Zinc Co., New York, N. Y., übert. von: **John L. Rodda**, Palmerton, Pa., V. St. A., Kupferlegierung besteht aus 15–37,5 (%) Zn, 7,5–30 Mn, 0,005–2 Be, Rest Cu (mindestens jedoch 50). Infolge ihres Be-Geh. zeichnet sich die Legierung durch bes. günstige physikal. Eigg. aus. Außerdem ist sie gegen Seewasser, verd. Säuren u. Alkalien widerstandsfähiger als die üblichen Messinge u. Bronzen. Sie ist gut gießbar u. wie Neusilber verformbar. (A. P. 2 408 342 vom 20/7. 1944, ausg. 24/9. 1946.) 818.6433

Chicago Development Co., Chicago, Ill., übert. von: **Cresap M. Moss**, Salt Lake City, Utah, V. St. A., Kupferlegierung besteht aus 7–9, vorzugsweise 7,5–8 (%) Al, 1–10, vorzugsweise 1–6 Mn in Form von Elektrolytmetall mit einer Reinheit von > 99,9, Rest Cu. Ein Fe-Geh. soll < 0,05 betragen. Oxide von Al u. Si dürfen nicht zugegen sein. An Stelle von Elektrolytmangan kann man auch andere Mn-Sorten entsprechender Reinheit verwenden, z. B. im Vakuum dest. Metall. Bei einer Dehnung von > 30 besitzt die in Sand gegossene Legierung eine Zugfestigkeit von > 14 kg/qmm, eine Legierung mit 2 Al u. 8 Mn z. B. eine Dehnung von 40 u. eine Zugfestigkeit von 42 kg/qmm. (A. P. 2 324 528 vom 15/8. 1941, ausg. 20/7. 1943.) 818.6433

International Nickel Co., Inc., New York, übert. von: **Frank Hudson**, Battledown, Cheltenham, England, Kupferlegierung besteht aus 3–6 (%) Ni, 3–6 Al, 0,5–2,5 Mn, 5–30 Zn, Rest Cu. Die Legierung mit feinkörnigem α - β -Gefüge zeichnet sich aus durch hohen Widerstand gegen Erosion u. Tropfenschlag sowie gute Gieß- u. Schweißbarkeit. Sie eignet sich bes. für Schiffspropeller u. a. Gegenstände, die mit rasch strömendem W. oder anderen Fll. in Berührung kommen. (A. P. 2 400 234 vom 3/7. 1942, ausg. 14/5. 1946.) 818.6433

Chase Brass & Copper Co., Inc., übert. von: **Henry L. Burghoff**, Waterbury, und **Donald K. Crampton**, Marion, Conn., V. St. A., Vergütbare Kupferlegierung mit 0,3–2 (%) Ni, 0,04–0,4 P, 0,1–1 Te, Rest > 95 Cu. Die Legierung besitzt hohe Verschleißfestigkeit u. hohen Widerstand gegen Korrosion u. Oxydation sowie hohe Federkraft, die auch nach längerer Belastung nicht absinkt, so daß nach Wegfall der Last die frühere Lage wieder eingenommen wird. Sie eignet sich bes. zur Herst. von Drähten u. Stäben durch Strangpressen oder Kaltziehen sowie für Schmiedestücke u. Rohre zum Fortleiten von Fll., ferner Rohrverbindungsstücke u. a. Metallwaren. Außerdem kann man sie für elektr. Kontakte u. Schalter verwenden. (A. P. 2 309 103 vom 5/8. 1941, ausg. 26/1. 1943.) 818.6433

* **Mond Nickel Co. Ltd.** und **Frank Hudson**, Erosionsbeständige Legierungen. Die Legierungen enthalten 3–6% Ni, 3,1–6 Al, 5–30 Zn, 0,5–2,5 Mn, 0–4 Fe u. 0–1 Sn, Rest Cu. Das Verhältnis der Legierungsbestandteile zueinander muß so geregelt werden, daß ein α - β -Gefüge entsteht. Die Legierungen werden verwendet für Propeller u. Zentrifugalpumpenteile. (E. P. 572 472, ausg. 10/10. 1945.) 802.6433

Chicago Development Co., Chicago, Ill., übert. von: **Reginald S. Dean** und **Clarence T. Anderson**, Salt Lake City, Utah, V. St. A., Kupferlegierung mit 2–25 (%) Mn, 2–20 Cr, 2–25 Fe, Rest 70–90 Cu. Die gegen Atmosphärien u. Salzlsgg. widerstandsfähige Legierung, zu deren Herst. nur Elektrolytmetalle, bes. Elektrolytmangan, mit einer Reinheit von > 99,0, vorzugsweise ca. 99,9, verwendet werden sollen, dient als Ersatz für Ni, Neusilber, Monelmetall u. a. Ni-reiche Legierungen, vor denen sie den Vorteil besserer Kalthärteigg. u. größeren Spielraums der elektr. Widerstandswerte aufweist. Sie wird hauptsächlich verwendet für Federn, Sperräder oder -klinken, elektr. Widerstandsdrähte, Kondensatorrohre u. a. Gegenstände, die gegen Dampf widerstandsfähig sein müssen, sowie für dekorative Zwecke. (A. P. 2 315 507 vom 1/10. 1941, ausg. 6/4. 1943.) 818.6433

P. R. Mallory & Co., Inc., übert. von: **Franz R. Hensel** und **Earl I. Larsen**, Indianapolis, Ind., V. St. A., Kupfer-Blei-Legierung für Gleitlager besteht aus 1–35 (%) Pb,

0,1—10 U u./oder Th, Rest Cu. Die Legierung zeichnet sich durch hohe Wärmeleitfähigkeit u. gute Gleiteigg. aus. (A. P. 2 381 497 vom 4/2. 1942, ausg. 7/8. 1945.) 818.6433

Westinghouse Electric & Mfg. Co., East Pittsburgh, Pa., übert. von: **Joseph Lempert**, Bloomfield, N. J., V. St. A., *Silberhaltige Kupferlegierung* für Löt- bzw. Hartlötzwecke. Die Legierung mit einem F. zwischen 779 u. 1083° enthält Ag in untereutekt. Menge (bis 8%), vorzugsweise ca. 6%. Das Schmelzintervall dieser Legierung liegt zwischen 980 u. 1025°. Das Lot ist bes. geeignet zur Verb. von Teilen aus Cu oder Stahl mit der in der Hauptsache aus Fe, Ni u. Co bestehenden Legierung „Kovar“, die, da sie etwa den gleichen Ausdehnungskoeff. wie Glas besitzt, als Einschmelzlegierung für Elektronenröhren oder dgl. dient. Bei Verwendung von Eutektikum enthaltenden Loten wurden Undichtigkeiten beobachtet, die man auf die Wanderung des Eutektikums beim Erhitzen der unter Unterdruck stehenden Verb. zurückführte. Außerdem übte das erstarrte Eutektikum bei Kontraktion der Einschmelzlegierung eine Keilwrkg. an den Korngrenzen aus, was ebenfalls zu Undichtigkeiten führte. Diese Nachteile werden bei den kein Eutektikum enthaltenden Loten vermieden. (A. P. 2 330 062 vom 24/9. 1941, ausg. 27/9. 1943.)

818.6433

* **Mallory Metallurgical Products Ltd.**, *Elektrische Kontakte* bestehen aus mindestens 50, vorzugsweise 90% eines hochleitfähigen Metalls, wie Cu, Ag oder Au, u. der Rest aus einem Oxyd des Be, Mg, Ca, Sr oder Ba mit einem F. über 1800°. (E. P. 576 566, ausg. 10/4. 1946.) 802.6433

Haynes Stellite Co., übert. von: **Joseph H. Brennan**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Nickellegierung* mit 10—40(%) Mn, 4—25 Fe sowie Cu als Verunreinigung in Mengen von < 0,15. Infolge des geringen Cu-Geh. sind die Legierungen, die auch noch bis 10 W, bis 1 Cr, ca. 0,3 V, bis 3 Mn, bis 1 Si u. bis 1 C enthalten können, besser warm verarbeitbar als solche mit höheren Cu-Gehalten. (A. P. 2 315 497 vom 24/9. 1940, ausg. 6/4. 1943.)

818.6435

Edmund Steinbock, übert. von: **Robert Neiman**, Louisville, Ky., V. St. A., *Dentallegierung*, die in Formen mit Gips als Bindemittel vergießbar ist, besteht aus 18—40(%) Co, 18—28 Cr, 4—12 Mo, 19—40 Ni, 1—10 Cu, 0,2—1 Si, 0,1—1 Mn u. 0,1—1 C. Vor der Verarbeitung soll die Legierung einen C-Geh. von < 0,2 aufweisen, da eine C-Aufnahme beim Schmelzen in der Acetylen-O₂-Flamme nicht zu vermeiden ist. Man schm. zunächst mit neutraler Flamme, die nur einen kurzen oder keinen Kegel aus reduzierendem Gas besitzt. Später verlängert man die Reduktionszone, um Oxydfilme von der Badoberfläche zu entfernen. Die Behandlungsdauer ist dabei jedoch möglichst abzukürzen, um eine zu starke C-Aufnahme zu vermeiden. Die Wrkg. der einzelnen Legierungsbestandteile sowie die Schmelz- u. Gießmaßnahmen werden ausführlich erörtert. Die Legierung vereinigt hohe Zugfestigkeit, Härte u. Elastizität mit gutem Korrosionsverhalten. Außerdem ist sie gut schmelz- u. gießbar. (A. P. 2 309 136 vom 4/5. 1940, ausg. 26/1. 1943.) 818.6435

Dow Chemical Co., Midland, Mich., übert. von: **Charles G. Maier**, Oakland, Calif., V. St. A., *Gewinnung von Chrom* durch Red. von violetterm CrCl₃, das durch leichter flüchtige Chloride von Al, Mg u. Fe verunreinigt sein kann, mit im Gegenstrom geführtem H₂. Die Hauptmenge des Reduktionsgases wird dem Ofen an einer Stelle entnommen, an der die Red. des CrCl₃ zu CrCl₂ in der Hauptsache vollzogen ist u. der HCl-Geh. im Gas ca. 3,12% beträgt. Der Rest der Gase verläßt den Ofen an der Einführungsstelle des CrCl₃ mit > 25, vorzugsweise ca. 45% HCl. Die Temp. der Beschickung zwischen den beiden Gasentnahmestellen soll 300—600° betragen. Infolge des hohen HCl-Geh. des Reduktionsgases werden die Chloride von Fe, Mg u. Mn in der 1. Ofenzone verflüchtigt. Nur das an der Zwischenstelle entnommene Gas wird der Reinigungsanlage zugeführt, in der HCl an Aktivkohle gebunden wird. Wegen der geringen zu entfernenden HCl-Mengen wird diese nur wenig belastet. (A. P. 2 341 844 vom 27/4. 1940, ausg. 15/2. 1944.) 818.6437

Haynes Stellite Co., übert. von: **Charles O. Burgess** und **William D. Forgeng**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Metallschneidwerkzeug* mit bes. hoher Verschleißfestigkeit besteht aus 50—65(%) Cr, 5—20 Co, 4—20 Ni, 0,05—5 Si, 1,5—3 C, je bis 5 mindestens eines der Elemente W, Mo, Nb, Ta, Ti, V oder Zr in einer Gesamtmenge von < 10, einschließlich des Si-Geh., Rest, mindestens jedoch 15, Fe. Außerdem können bis zu 10 Mn vorhanden sein. Die Legierungen werden entweder im Gußzustand oder nach einer bei 550—850° während 5 Min. bis 20 Stdn. durchgeführten Wärmebehandlung (die hohe Glühtemp. entspricht der geringen Erhitzungsdauer) benutzt. Sie sind bei über 900° schmelzbar. Nach einem Abschrecken von über 900° sind sie in beschränktem Ausmaß kalt verformbar. Bei höherer Schneidleistung als die üblichen Schneldrehstähle besitzen die aus den Legierungen hergestellten Werkzeuge längere Lebensdauer. Sie sind ferner brauchbar als harter u. verschleißfester Überzug für Werkzeuge u. Maschinenteile. Im A. P. 2 334 246

sind Legierungen vorgesehen mit 45—65 Cr, 5—20 Co, 4—20 Ni, 0,05—5 Si, 0,05—5 B, 1,5—3 C, Rest Fe, mindestens jedoch 15. (A. PP. 2 334 245 u. 2 334 246 vom 30/7. 1940, ausg. 16/11. 1943.) 818.6437

Elfego Riveroll, Hermosa Beach, Calif., V. St. A., *Reduktion von Manganerzen*, in denen Mn als Oxyd in einer höheren Oxydationsstufe als MnO vorliegt, vorzugsweise von Pyrolusit, Hausmannit oder Manganit. In einer 1. Stufe werden die Erze zwecks Trocknung u. Vorerhitzung, vorzugsweise in einem Drehofen, durch unmittelbare Berührung mit Heizgasen auf 400—900°, vorzugsweise 650—800°, erhitzt. Das heiße Erz wird dann in einer 2. Stufe in einem schachtförmigen, von außen beheizten Ofen oder einer Retorte mit heißen, reduzierenden Gasen (KW-stoffe, bes. Naturgas) behandelt, die eine Temp. besitzen, die 100—150° über der Beschickungstemp. von 400—900° liegt. Dabei findet eine teilweise Spaltung des KW-stoffes statt. C schlägt sich auf der Beschickung nieder u. dient später als Reduktionsmittel. In der 2. Stufe wird das Mn teilweise zu Metall, teilweise zu Oxyden red., die in der Oxydationsstufe unter Mn₃O₄ liegen. Durch die Behandlung in der 1. Stufe werden die Erzteilechen aufgespalten u. der Gasbehandlung in der 2. Stufe leichter zugänglich gemacht. Außerdem wird durch die Vorerhitzung ein Anbacken der Beschickung an den Ofenwänden verhütet. Das vorred. Gut wird in einer 3. Stufe in einem elektr. Lichtbogen- oder Induktionsofen bei 1500—1650° unter Zuschlag von Verschlackungsmitteln (CaO), festen Reduktionsmitteln u. gegebenenfalls Legierungszusätzen (Fe) auf Mn oder Ferromangan u. Schlacke verschmolzen. Als Reduktionsmittel genügt in manchen Fällen der auf der Beschickung in der 2. Verfahrensstufe niederschlagene C. (A. P. 2 310 258 vom 11/8. 1941, ausg. 9/2. 1943.) 818.6437

Chicago Development Co., Chicago, Ill., übert. von: **Paul M. Ambrose**, College Park, Md., *Reinigung von manganhaltigen Lösungen* für die elektrolyt. Gewinnung. Zur Entfernung geringer Mengen von Ni, Co, Cu u. Zn setzt man dem Katholyten bei einem p_H von 7—8 ein lösl. Sulfid, z. B. (NH₄)₂S, BaS, oder auch H₂S u. einen inerten festen Stoff mit großer Oberfläche zu, z. B. akt. Holzkohle, u. läßt die Lsg. vor dem Filtrieren eine Zeitlang stehen (10 Min. bis mehrere Stdn.). Die Fl., die mindestens 15 g Mn/Liter in Form von MnSO₄ enthalten soll, wird bei einer anod. Stromdichte von 16—20 Amp/sq.ft. (1,7—2,2 Amp/qdem) elektrolysiert. Es wird ein Mn bes. hoher Reinheit erhalten. (A. P. 2 347 451 vom 31/5. 1939, ausg. 25/4. 1944.) 818.6437

Electro Manganese Corp., Minneapolis, Minn., übert. von: **Harold L. Chamberlain**, Knoxville, Tenn., V. St. A., *Manganelektrolyse*. Die Kathode besteht aus einem polierten Blech aus einer Fe-Legierung aus 17—19 (%) Cr, 11—13 Ni, 2—3 Mn, Rest Fe, dem durch Kaltwalzen eine solche Elastizität erteilt wurde, daß es nach einer Biegung zur Entfernung des Mn-Nd. in seine ursprüngliche Lage, ohne sich zu werfen, zurückgeht. Die Vorbehandlung des Bleches, die Mn-Entfernung u. die Maßnahmen zur Wiederverwendbarmachung der Kathode werden eingehend beschrieben. (A. P. 2 325 660 vom 2/1. 1941, ausg. 3/8. 1943.) 818.6437

Electro Manganese Corp., übert. von: **Karl M. Leute**, Minneapolis, Minn., V. St. A., *Manganelektrolyse*, bei der eine MnSO₄ u. (NH₄)₂SO₄ enthaltende Lsg. mit Diaphragma elektrolysiert u. der Anolyt zur Ergänzung des Mn-Geh. auf Mn-Erz zur Einw. gebracht wird. Zur Entfernung von Fe setzt man dem Anolyten, der nach der Laugung des Mn-Erzes ein p_H von 2—5 angenommen hat, Katholyt bis zu einem p_H von 5,5—6 zu u. bläst dann Luft ein. Nach Entfernung des Fe-Nd. setzt man (NH₄)₂S zu u. bringt Co u. Ni als Sulfide durch Zugabe weiterer Mengen an Katholyt bis zu einem p_H von 7,2—7,6 zur Fällung. Die verbleibende Lsg. wird dem Katholyten zugesetzt. (A. P. 2 334 210 vom 22/3. 1931, ausg. 16/11. 1943.) 818.6437

Electro Manganese Corp., übert. von: **Karl M. Leute**, Minneapolis, Minn., **Charles L. Mantell**, Manhasset, N. Y., und **William L. Hammerquist**, Knoxville, Tenn., V. St. A., *Elektrolytische Mangangewinnung*. Zur Erzielung einer ausreichenden Mn-Abscheidung aus MnSO₄-(NH₄)₂SO₄-Bädern über lange Betriebszeiten durch Aufrechterhaltung eines geeigneten Kathodenpotentials bei gleichbleibender Spannung in allen Zellen werden der Mn-Geh. im Katholyten, p_H u. Temp. in Katholyten u. Anolyten dauernd auf einer bestimmten Höhe gehalten. Außerdem werden aus beiden die Verunreinigungen ständig durch Filtration entfernt. Die Kontrolle des Mn-Geh. im Katholyten, aus dem 0,35—2 g Mn/Liter in der Min. abgeschieden werden, geschieht dadurch, daß man von dem ständig umgepumpten u. dabei gefilterten u. auf gleichbleibender Temp. gehaltenen Anolyten einen Teil abzweigt u. zur Laugung von Mn-Erz (MnCO₃) benutzt. Nach Abscheidung von Fe, Co, As u. Ni wird die Lsg. mit entarntem Katholyten vereinigt u. dem Kathodenraum zugeführt. Ein Teil des Katholyten wird zur Einstellung des p_H im Anolyten benutzt. Es werden angestrebt: im Katholyten 25—50 g Mn/Liter bei einem maximalen Konzentrationsunterschied von 15 g Mn/Liter zwischen zu- u. abgeführtem Katholyten; p_H:

6,2—8,0; maximaler Unterschied: 1,5. Analyt: p_H zwischen 1,0 u. 2,0; maximaler Unterschied ca. 1,0. Die Temp. der Laugen wird auf ca. 32° gehalten. (A. P. 2 361 143 vom 28/12. 1940, ausg. 24/10. 1944.) 818.6437

Chicago Development Co., Chicago, Ill., übert. von: **Reginald S. Dean**, Washington, D. C., und **Clarence T. Anderson**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Mangan-Nickel-Legierung* mit 75—95 (%) Mn, vorzugsweise in Form von Elektrolytmangan hoher Reinheit, u. Ni als Rest. Die Legierung wird durch Abschrecken von einer Temp. zwischen 800° u. ihrem F. u. Anlassen bei über 500° vergütet. Vor dem Anlassen kann sie kalt verformt werden. Sie besitzt gleichzeitig hohe Härte u. Geschmeidigkeit. Ihre Dehnung liegt bei 45% bei einer Zugfestigkeit von 52,7 kg/qmm. Durch Abschrecken von 900° u. Anlassen bei 450° erhält man Werkstoffe mit hoher Schwingungsdämpfungskapazität. (A. P. 2 339 252 vom 6/11. 1939, ausg. 18/1. 1944.) 818.6437

Aluminum Co. of America, Pittsburgh, Pa., übert. von: **Paul C. Beck**, Bay Village, O., V. St. A., *Wärmebehandlung von Gußblöcken aus vergütbaren Aluminiumlegierungen* vor der Warmverformung bei 300—450°. Die aus der Form genommenen Blöcke werden, bevor sie auf ca. 370° abgekühlt sind, in einen Wärmofen gebracht u. hier 5—40 Stdn. bei 315—430° gehalten. Bei der Rekrystallisation der verformten Legierung wird ein gleichmäßiges Gefüge erhalten, das in allen Richtungen gleiche Festigkeit aufweist. (A. P. 2 381 714 vom 3/4. 1942, ausg. 7/8. 1945.) 818.6443

Max Stern, New Gardens, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Rohren, Stangen und anderen Profilstücken aus Abfällen, besonders Bohr- oder Drehspänen, von Aluminium oder Aluminiumlegierungen*. Die Abfälle werden bei ca. 300° unter einem Druck von 5 bis 13 kg/qmm gepreßt. Dabei werden die Oxydfilme auf den Abfallteilchen zerrissen u. neue metall. Berührungsf lächen zwischen den Teilchen geschaffen. Die heißen Preßstücke werden in den Aufnehmer einer Strangpresse gebracht u. bei 350—450° u. einem Druck von 28—63 kg/qmm verpreßt. Das Vorpresen kann auch unmittelbar in der Strangpresse vorgenommen werden. (A. P. 2 391 752 vom 30/5. 1942, ausg. 25/12. 1945.) 818.6443

North Carolina Magnesium Development Corp., Asheville, übert. von: **Fritz Hansgirk**, Black Mountain, N. C., V. St. A., *Gewinnung von Magnesium* durch therm. Red. in einer Retorte aus einem feuerfesten keram. Stoff (hochgebrannter Magnesit oder ZrO_2), die von einem gegen Wärme isolierenden Stoff u. einem äußeren vakuumdichten Stahlmantel umgeben ist u. durch in der Retortenwand liegende elektr. Widerstände (Stäbe aus hochlegiertem Cr-Stahl, SiC oder auch C) beheizt wird. Die Kondensation der Mg-Dämpfe nimmt man in einer zylindr. Stahlglocke vor, die mit ihrem offenen Ende auf der Retorte aufruhrt u. die, nach Entfernung aus dem Ofen, als Einschmelzgefäß für das kondensierte Mg dient. Die Retorte ermöglicht auch die Ausführung der bei Temp. zwischen 1100 u. 1200° verlaufenden Red. von MgO mit Si oder Ferrosilicium, für die man bisher nur kleine starkwandige Retorten aus hochlegiertem Cr-Ni-Stahl benutzte. (A. P. 2 383 856 vom 31/12. 1943, ausg. 28/8. 1945.) 818.6445

Ford Motor Co., Dearborn, übert. von: **Henry Ford** und **Archibald C. Auinn**, Dearborn, und **Elbert Edwin Ensign**, Ypsilanti, Mich., V. St. A., *Gewinnung von Magnesium*. Eine brikettierte innige Mischung aus fein verteilter oxyd. Mg-Verb., Kohle u. einem kristallinen Stoff (Carbonat), der erst unter den Reaktionsbedingungen in der Retorte CO_2 entwickelt, wird bei einem Druck von über 1 mm Hg-Säule auf 1150—1370° erhitzt, so daß die Mg-Verb. dissoziiert. Der frei gesetzte O_2 reagiert mit dem C der Mischung unter Bldg. von CO u. geringen Mengen CO_2 . Gleichzeitig wird das Carbonat zersetzt. Die entwickelte CO_2 spült die Mg-Dämpfe fort, was eine Beschleunigung der Dissoziation bedingt. Das Verf. ermöglicht das Arbeiten bei niedrigeren Temp. u. höheren Drucken. Außerdem wird Mg in regulärer Form abgeschieden. Als Mg-Verbb. kommen in Frage: MgO, $MgCO_3$, Dolomit, als carbonat. Zuschläge $CaCO_3$, $MgCO_3$. (A. P. 2 382 047 vom 16/2. 1942, ausg. 14/8. 1945.) 818.6445

Standard Oil Development Co., übert. von: **Henry J. Ogorzalie**, Baton Rouge, La., V. St. A., *Gewinnung von Magnesium* durch carbotherm. Reduktion. Das Trocknen bzw. Calcinieren, die Vorerhitzung des Reduktionskokeses u. die Rk. der heißen, fein verteilten Komponenten geschieht, während sich die Stoffe durch Zugabe von Luft oder inerten Gasen in fließfähigem Zustand befinden. Hierzu wirbelt man die Stoffe in einer zyklonartigen Vorr. auf u. befördert das auf den kon. Boden niederfallende Gut mit einem Gastrom weiter, während man den Staub oben ableitet. Zum Calcinieren erhitzt man die Stoffe mit einer Gasflamme auf ca. 500°, zur Vorerhitzung des Koks pulvers auf 500 bis 700° bläst man Luft in die Vorr., um einen Teil des Kokes zu verbrennen, während im Reaktionsraum die erforderliche Temp. durch äußere Widerstandserhitzung erzeugt wird. Die Gasmenge zur Erzeugung des Fließzustandes beträgt bei feinem Gut (100—200

Maschen) ca. 0,02—0,7 cu.ft./lb. (15—55 Liter/kg). Dabei wird mit einer Geschwindigkeit von 0,5—6 ft./sec. (15—185 cm/sec) gearbeitet. (A. P. 2 393 704 vom 26/6. 1943, ausg. 29/1. 1946.) 818.6445

North Carolina Magnesium Development Corp., Asheville, übert. von: **Fritz J. Hansgirk**, Black Mountain, N. C., V. St. A., *Gewinnung von Magnesium* aus dem bei der carbotherm. Red. erhaltenen Mg-Staub. Der Staub wird bei einer Temp., bei der die auf den Mg-Teilchen abgeschiedene Kohle plast. wird, unter gleitender Bewegung vorgepreßt, indem man ihn bei 300—360° zwischen Stahlwalzen hindurchlaufen läßt, die sich mit verschiedener Umfangsgeschwindigkeit drehen. Aus der zusammenhängenden M. werden Tabletten gepreßt, aus denen in der Retorte Mg ohne Flugstaubldg. verdampft. (A. P. 2 367 020 vom 29/5. 1944, ausg. 9/1. 1945.) 818.6445

Ford Motor Co., übert. von: **Russell H. McCarroll**, **Joseph S. Laird**, Dearborn, und **Frank G. Shaub**, Detroit, Mich., V. St. A., *Gewinnung von Magnesium* durch carbotherm. Reduktion. Die aus einer innigen Mischung aus MgO u. C bestehende, an den einen Pol einer Stromquelle angeschlossene, Beschickung wird ständig von unten her in einen Lichtbogenofen gepreßt, in den von oben her eine mit dem anderen Pol verbundene Elektrode hineinragt u. das obere Ende des Beschickungsstranges zum Schmelzen bringt. Das Mg wird dabei red. u. verdampft. Mg-Dämpfe, CO u. Beschickungsrückstände werden mit einem N₂-Strom aus dem Ofen in einen Abschreckkonus geleitet, in welchem die Dämpfe mit einem Öl, vorzugsweise einem Leichtmineralöl, abgeschreckt werden. Der Suspension aus Mg-Staub u. Schlacke in Öl wird nach Abtrennung der Gase (CO, N₂, H₂, CH₄ usw.) u. nach Absieben der größeren Schlacketeilchen in Zentrifugen, Eindickern od. dgl. die Hauptmenge des Mg-Staubes in Form eines dickfl. Schlammes entzogen, aus dem man nach Trocknung reines Mg durch Dest. gewinnt. Das dünnfl. Öl, das noch geringe Mengen Mg-Staub enthält, wird erneut benutzt. Die Mg-Teilchen wirken beim Abschrecken als Kondensationskeime. Gegenüber dem Abschrecken mit H₂ besteht der Vorteil, daß man mit geringeren Mengen auskommt. Außerdem ist die Regenerierung einfacher. (A. PP. 2 330 724 u. 2 330 751 vom 24/7. 1941, ausg. 29/8. 1943.) 818.6445

Anglo California Bank of San Francisco, San Francisco, übert. von: **Fritz Hansgirk**, San Mateo, Calif., V. St. A., *Raffination von Magnesium*, bes. von bei der carbotherm. Red. erhaltenem Mg-Staub. Der schwer schmelzbare Staub wird in einer senkrechten rohrförmigen Retorte mit einem aufgesetzten Kondensator bei einem Druck von < 2, vorzugsweise ca. 1 mm Hg-Säule sublimiert, Retorte u. Kondensator werden zur Aufhebung des Außendrucks in einem evakuierten Behälter eingeschlossen. Um ein mechan. Mitreißen von Verunreinigungen aus der vorzugsweise brikkettierten Beschickung durch die Mg-Dämpfe zu verhüten, sammelt man die Dämpfe in einem zentralen Einsatz in der Retorte, der z. B. aus einer Anzahl übereinander gesetzter trichterförmiger Teile gebildet wird, deren weite Öffnungen nach unten gerichtet sind, u. bemißt die Größe der Eintrittsöffnungen u. den Innenquerschnitt des Einsatzes so, daß die Dämpfe eine Geschwindigkeit von 4,5 m/sec. nicht überschreiten können. Dadurch, daß die Beschickung nur einen schmalen ringförmigen Raum an der Retortenwand einnehmen kann, wird gleichzeitig auch die Wärmeübertragung verbessert. Aus dem Einsatz gelangen die Dämpfe in den Kondensator, wo sie auf einem für sich herausnehmbaren zylindr. Blech aus Stahl oder auf der kon. nach oben sich erweiternden Kondensatorwand niedergeschlagen werden. Zur Erleichterung des Ablöses des niedergeschlagenen Mg überzieht man die Kondensatorwand mit Graphit. In der Verflüchtigungseinrichtung kann das Vakuum dadurch erzeugt werden, daß man eine Füllung aus Luft, N₂, CO, Cl₂ oder einem anderen mit Mg reagierenden Gas in der luftdicht abgeschlossenen Vorr. mit dem anfänglich entwickelten Mg-Dampf in Rk. treten läßt. (A. PP. 2 309 643 vom 26/2. 1941, 2 309 644 vom 9/4. 1941 u. 2 310 188 vom 22/9. 1941, alle ausg. 2/2. 1943. Japan. Prior. 24/12. 1938.) 818.6445

Dow Chemical Co., übert. von: **Roy C. Kirk**, Midland, Mich., V. St. A., *Gewinnung von Magnesium* durch therm. Red. von MgO mit C in Ggw. von CaO, Al₂O₃ u. SiO₂. Die Charge wird so zusammengesetzt, daß höchstens 20% an Destillationsrückstand anfallen, u. daß dieser 52—98,5 (%) CaO, 0,1—48 SiO₂ u. 0,1—30 Al₂O₃ enthält. Der Rückstand ist pulverförmig u. kann leicht aus der Retorte mittels Schneckenförderers entfernt werden. (A. P. 2 380 449 vom 2/5. 1942, ausg. 31/7. 1945.) 818.6445

Ford Motor Co., Dearborn, übert. von: **Elbert E. Ensign**, **Ypsilanti**, und **Frank G. Shaub**, Detroit, Mich., V. St. A., *Gewinnung von Magnesium* durch Red. von Mg-haltigen Stoffen mit C oder Si bei hohen Vakuen in Metallretorten. Es werden Retorten aus möglichst reinem Eisen, z. B. mit 0,01 (%) C, 0,005 P, 0,025 S, 0,015 Mn (Rest Fe), oder Flußstahl verwendet, die in einem Schmelzbad aus Na-Silicat oder BaCl₂ oder CaCl₂ erhitzt werden. Die Retorten halten Temp. von über 1150° bei Drucken von < 0,1 mm Hg-Säule aus. (A. P. 2 390 698 vom 12/8. 1942, ausg. 11/12. 1945.) 818.6445

Marine Magnesium Products Corp., South San Francisco, übert. von: **Fritz Hansgirg**, San Mateo, Calif., V. St. A., *Gewinnung von Magnesium* durch Red. von MgO mit CaC₂. Es wurde festgestellt, daß schon sehr kleine Feuchtigkeitsmengen den vollständigen Ablauf der Rk. verhindern u. den Anfall eines unreinen Metalls bedingen. Zum Ausschluß von Feuchtigkeit in der Retorte wird die Mg-Verb. [Mg(OH)₂, MgCO₃] bei verhältnismäßig hoher Temp. (900—1000°) gebrannt. Außerdem nimmt man das Mahlen des frisch hergestellten CaC₂ u. des MgO, ferner die Mischung beider sowie das Brikkettieren der Mischung in einer inerten, trockenen Atmosphäre (N₂, H₂) vor. Die Reduktionsrückstände können zur CaC₂-Herst. herangezogen werden. (A. P. 2 382 713 vom 12/7. 1941, ausg. 14/8. 1945.) 818.6445

Surface Combustion Corp., Toledo, O., übert. von: **John J. Turin**, West Newton, Mass., und **Arthur W. Peters**, Toledo, O., V. St. A., *Gewinnung von Magnesium durch thermische Reduktion mit Ferrosilicium*. Um die Red. bei höheren Temp. durchführen zu können, was zur Beschleunigung der Rk. wünschenswert ist, sich aber nicht in von außen beheizten Metallretorten ermöglichen läßt, arbeitet man in einem mit Einbauten aus feuerfestem keram. Stoff, z. B. SiC, versehenen Ofenraum, der vorher durch Heizgase auf ca. 1500° erhitzt wurde u. der nach Einbringen der vorerhitzten brikkettierten Beschickung evakuiert wird. Die Kondensation des Mg nimmt man an einem zentralen Einsatz in einer Kammer über dem Reduktionsraum vor, in der vorher die Beschickung vorerhitzt wurde. Ein Niederschlagen von Mg-Dampf an den Wänden der Kammer wird durch Erhitzung mittels elektr. Widerstände verhindert. (A. P. 2 404 328 vom 3/11. 1944, ausg. 16/7. 1946.) 818.6445

Sven E. Hybinette und **Francis C. Cary**, Wilmington, Del., V. St. A., *Gewinnung von Metallen durch Verflüchtigung, besonders von Magnesium durch Reduktion mit Ferrosilicium*. Die brikkettierte Beschickung wird auf die Grundplatte eines Ofens gestapelt u. durch eine aufgesetzte gekühlte Glocke vakuumdicht abgeschlossen. Die erforderliche Temp. wird durch elektr. Widerstände erzeugt (dünne Stahlbänder), die in die Brikette eingebettet sind. Um das Abströmen der Metaldämpfe aus den Briketten zu erleichtern, wird jede Brikettschicht durch Zwischenstücke getrennt. Die Dämpfe werden an der Haube niedergeschlagen. Das Verf. ist auch zur Gewinnung von Zn, Al, Mn, Alkalimetallen u. a. Metallen geeignet, die beim F. des Widerstandsmaterials ausreichenden Dampfdruck besitzen. Ferner können Stoffe durch Verflüchtigung der Verunreinigungen gereinigt werden, z. B. Bauxit von Fe durch Zuschlag von NaCl u. Verdampfung von Fe als Chlorid. (A. P. 2 412 582 vom 9/10. 1942, ausg. 17/12. 1946.) 818.6445

Electric Steel Foundry, Portland, Oreg., übert. von: **Daniel R. Babbitt** und **Edward T. Hewitt**, San Francisco, Calif., V. St. A., *Gewinnung von Metallen, besonders von Magnesium*, durch Red. mit Ferrosilicium bei stark vermindertem Druck in Metallretorten. Um ein Zusammenfallen der Retorten bei Erhitzung auf die hohe Reaktionstemp. zu vermeiden, kleidet man sie mit Formsteinen aus einem keram. Stoff hoher Feuerfestigkeit aus. Die Auskleidung dient als Stütze für die Metallretorte. Sie ist an der Außenfläche mit einzelnen breiten Rillen (zweckmäßig in Schraubenlinie) versehen, in die der Metallmantel bei der Erhitzung eingedrückt wird. Die Stellen dienen zum Ausgleich der Ausdehnung bei der Wiedererhitzung des Mantels. (A. P. 2 392 450 vom 6/12. 1943, ausg. 8/1. 1946.) 818.6445

Ford Motor Co., Dearborn, übert. von: **John A. Foster**, Detroit, und **Elbert E. Ensign**, Ypsilanti, Mich., V. St. A., *Gewinnung von Magnesium*. Die Red. mit Ferrosilicium wird durchgeführt in Retorten, die aus einer Ni—Cr-Legierung bestehen u. in einem Ofen durch eine Glasschmelze auf Reduktionstemp. erhitzt werden. Einzelne schadhaft gewordene Retorten werden durch neue Retorten dadurch ersetzt, daß man die alte Retorte mit der Ersatzretorte aus dem Ofen hinausdrückt. (A. P. 2 372 946 vom 11/8. 1943, ausg. 3/4. 1945.) 818.6445

Dominion Magnesium Ltd., Toronto, übert. von: **Leslie Victor Whiton** und **Hugh McLaurin Weld**, Haley, Ontario, Can., *Magnesiumgewinnung* durch Red. von MgO-haltigen Stoffen mit Ferrosilicium in einer Menge, die 110—130% der theoret. erforderlichen Menge entspricht. Durch die erhöhte Ferrosiliciummenge wird die Wärmeübertragung der Charge verbessert u. außerdem die Red. beschleunigt. (A. P. 2 370 898 vom 27/10. 1943, ausg. 6/3. 1945. Can. Prior. 18/10. 1943.) 818.6445

Permanente Metals Corp., übert. von: **Murray D. Givrin**, Manteca, und **Leo Alfred Dentone**, Stockton, Calif., V. St. A., *Gewinnung von Magnesium* durch Red. mit Ferrosilicium, Al oder anderen Stoffen, die bei der Red. keine gasförmigen Prodd. entwickeln. Um eine Einstrahlung von Wärme aus dem Reduktionsraum in den unmittelbar an die röhrenförmige Retorte anschließenden Kondensator zu unterbinden, trennt man beide Räume durch eine Zwischenwand aus einem schlecht wärmeleitenden Stoff, z. B. Schamotte.

Magnesit oder C, in der für den Durchtritt der Mg-Dämpfe schräge Kanäle angebracht sind, (A. P. 2 399 180 vom 18/8. 1943, ausg. 30/4. 1946.) 818.6445

Dow Chemical Co., übert. von: Charles E. Nelson und Graydon E. Holdeman, Midland, Mich., V. St. A., *Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Magnesium-Gußlegierungen*. In die auf Gießtemp. (unter 870°) gehaltene Schmelze wird CO oder CO₂ eingeblasen. Die Behandlungsdauer soll 5—30 Min. betragen, wobei jedoch eine Verdickung der Schmelze vermieden werden muß. Es wird eine ähnliche Wrkg. wie bei der bekannten Überhitzungsmeth. erzielt, doch kann man im Gegensatz zu dieser beim neuen Verf. auch größere Schmelzemengen behandeln. (A. P. 2 380 863 vom 26/9. 1942, ausg. 31/7. 1945.) 818.6445

Chicago Development Co., Chicago, Ill., übert. von: Cresap Moss, Salt Lake City, Utah, V. St. A., *Magnesiumlegierung* besteht aus 2—10 (%) Mn (Elektrolyt-Mn), 1—10 Ni, Rest Mg. Für besondere Zwecke kommen noch geringe B-Zusätze in Frage. Die Legierung zeichnet sich durch gute Eigg. nach dem Strangpressen, bes. durch hohe Festigkeit bei erhöhter Temp. aus. Sie eignet sich für Kolben, Zylinder, Zylinderköpfe für Flugmotore. (A. P. 2 370 320 vom 26/6. 1942, ausg. 27/2. 1945.) 818.6445

Dow Chemical Co., übert. von: John C. McDonald, Midland, Mich., V. St. A., *Magnesiumlegierung* besteht aus 0,1—10% Th, Rest Mg. Die Legierung läßt sich sowohl leicht kalt zu Blechen auswalzen, die sich, ohne zu reißen, über scharfe Kanten biegen u. ohne Schwierigkeiten weiter verformen lassen, als auch gut gießen u. strangpressen. Sie zeichnet sich durch hohe Streckgrenze u. Zugfestigkeit aus. (A. P. 2 371 531 vom 30/9. 1942, ausg. 13/3. 1945.) 818.6445

Dow Chemical Co., übert. von: Gerhard Ansel, Midland, Mich., V. St. A., *Kaltwalzen von Blechen aus Magnesium oder Magnesiumlegierungen* mit einer Dickenverminderung von mindestens 20%. Es wird mit durch Sandstrahlen, Ätzen oder Grobschleifen aufgerauhten Walzen gearbeitet, so daß der Reibungswiderstand zwischen Blech u. Walze erheblich größer ist als bei Verwendung polierter Stahlwalzen. Dieser Effekt kann auch dadurch erreicht werden, daß man auf ca. 260° erhitztes Mg-Blech ohne Schmiermittel walzt, bis die Walzen mit Mg in einer Dicke von ca. 0,13—0,65 mm überzogen sind. Bei hohen Abwalzgraden werden rißfreie Bleche erhalten, die sich durch hohe Festigkeit u. Geschwindigkeit auszeichnen. (A. P. 2 378 679 vom 30/3. 1942, ausg. 19/6. 1945.) 818.6445

Dow Chemical Co., Midland, übert. von: Donald W. Watters, Mount Pleasant, Mich., V. St. A., *Tiefziehen von Blechen aus Magnesiumlegierungen*. Zur Steigerung des Verformungsgrades ohne Erhöhung des Ausschusses u. ohne Verschlechterung der physikal. Eigg. nimmt man das Ziehen bei Temp. zwischen 200 u. 370° vor u. kühlt das Blech unmittelbar nach der Verformung auf unter 90° ab. (A. P. 2 396 218 vom 7/10. 1942, ausg. 5/3. 1946.) 818.6445

Dow Chemical Co., übert. von: Herbert W. Schmidt, Midland, Mich., V. St. A., *Kaltverarbeitung von Rohren aus Magnesium oder Magnesiumlegierungen*, bes. zur zeitweiligen Verrohrung von Erdölbohrlöchern. Zur Steigerung der Druckfestigkeit der Rohre ohne erhebliche Verminderung der Geschwindigkeit läßt man auf die Außenfläche der Rohre radiale Kräfte einwirken, die eine geringe Verminderung des Rohrdurchmessers (um ca. 2—7%) herbeiführen. Man zieht die vorzugsweise stranggepreßten Rohre bei Raumtemp. durch eine Düse ohne Verwendung eines Dornes. (A. P. 2 378 729 vom 17/12. 1941, ausg. 19/6. 1945.) 818.6445

U. S. Government, übert. von: Frank D. Lamb, Hyattsville, und Lloyd Banning, Berwyn, Md., V. St. A. *Aufbereitung von Beryllium-Erzen*, bes. solchen mit pegmatit. Gangart, die zusammen mit Feldspat, Clevelandit, Quarz, Glimmer, Turmalin, Granat, Pyrrhotit, Spodumen, Zirkon, Pyrit, Kassiterit, Lithiophilut u. Purpurit vorkommen, sowie von Chrysoberyll, Helvin u. Phenakit. Diese werden zunächst bis auf 60 Maschen zerkleinert. Das entschlämte Feinerz wird dann 10—30 Min. in W. mit einem Zusatz von 1—5 lbs./ton Erz (0,5—2,3 kg/t) Ätzkali oder -natron verrührt zu einer Trübe, die mit Glykol-, Wein-, Citronen-, bes. Milchsäure oder durch Wasserbehandlung neutralisiert bzw. schwach alkal. gemacht (p_H 6,5—8) u. flotiert wird. Als Schäumer werden 0,01—1, bes. 0,05—0,5 lb./ton Erz (0,004—0,45 bzw. 0,02—0,2 kg/t) niedere Alkylglykolester, eine Mischung von verzweigt-kettigen höheren synthet. Alkoholen, bes. das synthet. Mittel „Emulsol X-1“, ein NH₄-Salz der Lauryläthylenglykolsulfonsäure verwendet. Der Fettsäurezusatz der Trübe beträgt 0,1—1, vorzugsweise 0,1—0,5 lb./ton Erz (0,05—0,45 bzw. 0,05—0,22 kg/t) Capryl-, Laurin-, Olein- oder Stearinsäure. — Von Be-Erzen mit 0,6—1,7% BeO (4—12% Be) werden bei einem Ausbringen von 60—75% Konzentrate mit 75—94% Be bzw. 10—13% BeO gewonnen. Eine in gleicher Weise durchgeführte alkal. Nachbehandlung u. Flotation der Schlämme ergibt etwa 50% des in ihnen enthaltenen Be. (A. P. 2 385 819 vom 13/9. 1943, ausg. 2/10. 1945.) 835.6447

Brush Beryllium Co., Cleveland, übert. von: **Charles B. Sawyer**, Cleveland Heights, und **Bengt Kjellgren**, Rocky River, O., V. St. A., *Gewinnung von Beryllium* durch Elektrolyse von geschmolzenen Chloriden. Aus einer Salzschnmelze, die > 30, vorzugsweise 40 bis 50% BeCl₂ u. eine eutekt. Mischung aus NaCl, KCl u. LiCl als Rest enthält, wird Be an Mutterblechen aus Al oder Be bei 290—500° niedergeschlagen. Infolge der angewendeten höheren Temp. erhält man einen zusammenhängenden Be-Nd., der sich von den Mutterblechen leicht in Blech- bzw. Plattenform ablösen läßt. Die kathod. Stromdichte beträgt 0,1—4 Amp/qcm. Zur Vermeidung von Knospenbildg. an den Kanten der Kathodenbleche soll die anod. Stromdichte ca. 25% höher liegen. Zweckmäßig beginnt man mit sehr kleinen Stromdichten, wodurch das Be sehr feinkörnig niedergeschlagen wird u. dann höhere Stromdichten zuläßt, als ohne diese Vorbehandlung möglich wären. (A. P. 2 311 257 vom 2/8. 1939, ausg. 16/2. 1943.) 818.6447

Brush Beryllium Co., Cleveland, übert. von: **Bengt R. F. Kjellgren**, University Heights, O., V. St. A., *Gewinnung von Beryllium* durch Red. von BeF₂ oder NH₄F·BeF₂ oder ihren Mischungen mit Mg. Die Rk. wird mit einer zur vollständigen Red. der Be-Verbb. nicht ausreichenden Menge an Mg bei einer Temp. durchgeführt, bei der das Mg, nicht aber das red. Be geschmolzen ist, worauf man die Temp. bis über den F. des Be steigert, um das Metall unter der fl. Mg-Be-Fluoridschlacke zu sammeln. Es wird zweckmäßig ein Be-Fluoridüberschuß von 0,45—1,33 Mol (bezogen auf das Mol verbrauchtes Mg) angewendet. Aus der Schlacke wird MgF₂ durch Auslaugen wiedergewonnen. (A. P. 2 381 291 vom 18/9. 1941, ausg. 7/8. 1945.) 818.6447

Sunshine Mining Co., übert. von: **William Church Holmes**, Kellogg, Id., V. St. A., *Elektrolytische Antimonergewinnung* aus sulfid. Erzen, z. B. Ag-haltigen Fahlerzen. Fahlerzkonzentrate werden mit einer Alkalisulfidlg. gelaugt, wobei Sb in eine Lsg. übergeht, aus der es nach Zementation der geringen gelösten Ag-Mengen mittels Sb im Kathodenraum der Zelle bei ca. 50° abgeschieden wird. Der Anolyt besteht aus einer Ätzalkalilösung. Im Laufe der Elektrolyse bilden sich in Anolyt u. Katholyt Alkalisulfate, die im Anolyten durch Ausfrieren, im Katholyten durch Ausfällung mit BaS entfernt werden. Aus dem BaSO₄-Nd. wird durch Red. mit C u. Auslaugen BaS wieder gewonnen. Der gereinigte Katholyt wird dann auf frisches Sb-Erz zur Einw. gebracht. Aus dem Laugungsrückstand werden Cu u. Ag gewonnen. Das Verf. ist auch anwendbar auf die Gewinnung von Hg, As u. Sn. (A. P. 2 331 395 vom 10/10. 1940, ausg. 12/10. 1943.) 818.6449

Parker Pen Co., übert. von: **Milton Robert Pickus**, Jonesville, Wis., V. St. A., *Rutheniumlegierung* für Schreibfederspitzen besteht aus > 85 (%) Ru u. > 2 Pt oder einem anderen Pt-Metall als Rest. Die Legierung wird zweckmäßig durch Pressen unter hohem Druck u. Sintern bei 1620—1650° hergestellt, um zu verhindern, daß sich größere Mengen Ru in dem Pt lösen, was eine spröde Legierung ergibt. (A. P. 2 328 580 vom 19/12. 1941, ausg. 7/9. 1943.) 818.6467

Paul Kemp, Wien, *Trennung von Legierungen* durch Seigern unter Druck. Der fl. Anteil wird aus der auf Seigertemp. erhitzten Legierung bei einem Druck von > 500 at ausgepreßt. Zweckmäßig arbeitet man mit einer Presse, in der die Legierung gegen eine poröse oder siebartig durchlöcherete Wand gedrückt wird, durch die der fl. Anteil austreten kann. Zur Entlastung der Presse kann man zunächst in üblicher Weise auf einem schrägen Herd oder in einer Schleudervorr. seigern u. nur die Rückstände in der angegebenen Weise behandeln. Das Verf. läßt eine außerordentlich weitgehende Trennung der Bestandteile zu. Beispiel: eine Sn-Legierung mit 52 (%) Sn, 21 Sb, 11 Cu, 16 Pb wurde durch Pressen bei 180—190° u. 1500 at in 35 Mischzinn (fl. Anteil) mit 54,5 Sn, 3,5 Sb, 0,2 Cu, 41,8 Pb u. 65 zur Lagermetallherst. geeignetem Spiegelmetall (Preßrückstand) mit 50,5 Sn, 30,4 Sb, 16,9 Cu u. 2 Pb zerlegt. (A. P. 2 207 461 vom 12/10. 1938, ausg. 9/7. 1940. D. Prior. 25/10. 1937.) 818.6471

Alfred Tôves, Maschinen- und Armaturen-Fabrik, Kommandit-Gesellschaft, Deutschland, *Kolbenringe aus bei hoher Temperatur gesintertem Metallpulver*. Die aus Fe-Pulver hergestellten Ringe werden zementiert u. dann an ihren Gleitflächen entkohlht, um eine für die Reibungseigg. zu starke Aufkohlung wieder rückgängig zu machen. Zur Entkohlung können die Ringe in oxydierender Atmosphäre mittels eines Lötrohres oder kurzzeitig im Ofen erhitzt werden. (F. P. 905 344 vom 23/6. 1944, ausg. 30/11. 1945. D. Prior. 27/3. 1943.) 801.6475

Alfred Tôves, Maschinen- und Armaturen-Fabrik, Kommandit-Gesellschaft, Deutschland, *Kolbenring aus Sintermetall für Brennkraftmaschinen*. Der aus agglomeriertem Metallpulver hergestellte Ring wird in einem Zementationsbad aufgekohlt u. dann abgeschreckt; gegebenenfalls kann ein Anlassen folgen. Der Ring hat gute elast. Eigenschaften. (F. P. 902 292 vom 1/3. 1944, ausg. 23/8. 1945. D. Prior. 18/12. 1942.) 801.6475

Borg-Warner Corp., Chicago, Ill., übert. von: **Ernest F. Davis**, Muncie, Ind., V. St. A., *Zementieren von Hohlkörpern aus Stahl*. Jeweils mehrere Hohlkörper, z. B. Naben von Zahnrädern, werden so aufeinandergesetzt, daß ein geschlossener Hohlraum entsteht, der mit einer Mischung aus 80—25% Eisen- u. 20—75% Eisenoxydpulver gefüllt wird. Die so vorbereiteten Hohlkörperstapel werden zum Aufkohlen der äußeren Werkstückteile in einem Einsatzofen geglüht. Die mit der Eisen-Eisenoxydpulvermischung in Berührung stehenden Innenteile der Werkstücke bleiben von dem Kohlungsmittel unbeeinflusst, da dieses mit dem Eisenoxyd unter Bldg. von CO u. CO₂ reagiert u. dadurch unwirksam gemacht wird. (A. P. 2 275 133 vom 2/1. 1940, ausg. 3/3. 1942.) 835.6493

Briggs & Stratton Corp., übert. von: **Oscar F. Gottlieb**, Milwaukee, Wis., V. St. A., *Härtebad für zementierte Stähle*. Für die Schlußhärtung von in einem cyanidhaltigen Zementationsschmelzbad aufgekohnten Stahlwerkstücken wird als Härtefl. W. mit einem NaOH-Geh. bis zu 2% u. eine über dem W. stehende Ölschicht benutzt, deren Stärke den Abmessungen der zu härtenden Werkstücke entspricht. Beim Eintauchen in das Härtebad kommen die Werkstücke zuerst in die Ölschicht u. erfahren hier eine weniger schroffe, schonendere Abkühlung als in dem darunterliegenden Wasserbad, in dem durch die starke Dampfbdg. die an den Werkstücken haftenden Cyanidkrusten abgelöst werden, wodurch eine gleichmäßige Oberflächenhärtung erzielt wird. Der NaOH-Geh. des W. bewirkt eine blanke cadmiumartige Färbung u. Erhöhung der Rostbeständigkeit der Stahloberfläche. (A. P. 2 304 451 vom 14/2. 1941, ausg. 8/12. 1942.) 835.6493

Gulf Research & Development Co., Pittsburgh, Pa., übert. von: **Clifford G. zur Horst**, Hampton Township, Allegheny County, **Blaine B. Wescott**, Churchill, und **Leslie W. Vollmer**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Abschrecken von Metallen* mittels eines Mineralöles, das mindestens 5 (Gew.-%) eines asphalt-, wachs- oder harzartigen KW-stoff-Rückstandes aus der Behandlung von Rohöl mit fl. Propan oder 3—20 eingedicktes Pflanzenöl, z. B. warmbehandeltes Holzöl, oder mindestens 1 öllösl. polymeres Terpenharz enthält. — Diese Zusätze wirken als Härtungsbeschleuniger, ohne die spannungsmildernden Eigg. des Härteöls ungünstig zu beeinflussen. (A. P. 2 327 383, 2 327 976 und 3 327 977 vom 12/1. 1942, ausg. 24/8. 1943.) 835.6493

Oberhütten Vereinigte Oberschlesische Hüttenwerke A.-G., Deutschland, *Vergüten von Baustählen*. Unmittelbar nach ihrer Warmverformung werden die Stähle von einer bei A₃ oder etwas darüber liegenden Temp. in einem Wasser-, Öl- oder Salzbad nur soweit abgeschreckt, daß sie beim Verlassen des Bades noch eine ausreichende eigene Anlaßwärme enthalten. — Diese kombinierte Abschreck- u. Anlaßbehandlung ergibt eine wesentliche Verbesserung der physikal. Eigenschaften. (F. P. 899 186 vom 27/10. 1943, ausg. 23/5. 1945. D. Prior. 2/11. 1942.) 835.6493

Albert A. Frey, Wheeling, W. Va., V. St. A., *Hitzebeständiger Überzug für Stahlbleche*. Zur Verhinderung des Klebens beim Glühen der Bleche werden diese mit einem filmartigen Überzug versehen, der als aus 5 Vol.-% einer wss. Suspension von Talkpulver (H₂O · 3MgO · 4SiO₂) u. 1 Vol.-% einer gesätt. wss. Lsg. eines organ. Mg-Salzes, z. B. von Mg-Acetat bestehende Fl. aufgetragen u. bei Temp. bis 200° getrocknet wird. Das bei Glühtemp. (bis 1200°) durch Zers. des Mg-Acetats sich bildende MgO wird nach Beendigung der Glühbehandlung zusammen mit den losen Talkresten durch Abbürsten der Blechoberfläche entfernt. (A. P. 2 308 070 vom 22/11. 1940, ausg. 12/1. 1943.) 835.6493

G. Apel, Zinklegierungen. Patentsammlung, geordnet nach Legierungssystemen. T. 2. (Lfg. 1). Berlin: Verl. Chemie. 1943. gr. 8° = Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Neubearb. Aufl., Anh. 2, 1. (2 Sb.—9 Si.) (S. 994—1590). DM 100,—.

Lucio F. Mondolfo, Metallurgy of Aluminium Alloys. New York: John Wiley and Sons. 1943. (351 S. m. Fig.) \$ 4,50.

IX. Organische Industrie.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Thermische Chlorierung von Methan (I) und von Methylchlorid (II) in Gasphase*, dad. gek., daß die Rk. in Ggw. von geringen Mengen O₂ als Katalysator bei Temp. oberhalb ca. 300° im Falle von I u. oberhalb ca. 250° im Falle von II durchgeführt wird. — Z. B. setzt man in einem mit RASCHIG-Ringen gefüllten Reaktionsraum von 600 m³ in der Sde. 60 Liter II u. 12—15 Liter Cl₂ in Ggw. von 0,16 Liter O₂ bei 330° um. 98—98,5%ig. Umsetzung von Cl₂. (F. P. 906 140 vom 28/7. 1944, ausg. 24/12. 1945. D. Prior. 29/7. 1943.) 832.424

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Stabilisierende und korrosionsverhütende Zusätze zu Halogenkohlenwasserstoffen, wie CCl₄, Trichloräthylen (I) und Tetrachloräthan (II)*, bestehend aus geringen Mengen an aliph. Monocarbonsäuren mit 1—4 C.

Atomen u./oder ihren Anhydriden. — Z. B. gibt man zu feuchtem CCl_4 0,02 Gewichts-% Ameisensäure (II); zu 1 feuchtem I 2 Tropfen II; zu einem Gemisch von 85% CCl_4 u. 15% Chl. 1% Essigsäureanhydrid; zu III 0,5% Propionsäureanhydrid u. 0,1% II usw. In ähnlicher Weise kann man Di- oder Perchloräthylen stabilisieren. (F. P. 897 853 vom 7/9. 1943, ausg. 4/4. 1945. D. Priorr. 24/4. 1941 u. 31/10. 1942.) 832.424

Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für Elektrochemische Industrie m. b. H. (Erfinder: Erich Schaeffer), Deutschland, Chlorierung von Acetylen (I) in Gasphase, gek. durch die Anwendung von vermindertem Druck, z. B. 200—400 mm Hg. Je nach der Menge an Cl_2 bilden sich verschied. Chlorierungsprod., z. B. Di- u. Tetrachloräthylen. Man arbeitet im allg. bei 50—250°; bei noch höheren Temp. entstehen unter HCl-Abspaltung Trichloräthylen (II), Perchloräthylen, Hexachloräthan usw. Mit Überschuß an I entstehen höhermol. Chlor-KW-stoffe, bes. solche mit 4 C-Atomen. Als Reaktionsbeschleuniger wirken Aktivkohle, Metallsalze usw.; Katalysatoren können dem Reaktionsgemisch beigemischt werden. Bestrahlung mit natürlichem, künstlichem Licht oder chem. wirksamen Teilen des Spektr. begünstigt die Rk.; der Reaktionsbehälter kann mit der Vermengung u. den Wärmeaustausch fördernden Körpern, wie RASCHIG-Ringen, angefüllt sein. — Z. B. leitet man gleiche Voll. an I u. Cl_2 bei 450° u. 250 mm Hg durch eine Reaktionszone. 55 g Cl_2 reagieren stündlich mit 20 g I unter Bldg. von 30 g HCl. Es bilden sich hochmol. Chlor-KW-stoffe, die zwischen 90 u. 230° sieden. — Ein Gemisch von 43 cm³ I u. 80 cm³ Cl_2 (gemessen unter n. Druck) wird bei 400 mm Hg in einem mit RASCHIG-Ringen gefüllten Rohr hergestellt u. dann bei 50° u. Bestrahlung mit Tageslicht durch ein Rohr von 100 cm³ Inhalt geleitet. Man gewinnt pro Stde. 32 g Tetrachloräthan (98%ig), bei höheren Temp. II usw. (F. P. 898 316 vom 27/9. 1943, ausg. 19/4. 1945. D. Prior. 10/10. 1942.) 832.424

Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für Elektrochemische Industrie G. m. b. H. (Erfinder: Helmut Müller und Erich Schaefer), Deutschland, Herstellung von Eisenchloridkatalysatoren, bes. für die Chlorierung von Acetylen zu Tetrachloräthan. Man geht aus von granuliertem FeCl_2 . Dieses wird bei 200—300° in Ggw. eines inerten Gas- oder Dampfstromes erhitzt. Z. B. wird Stickstoff oder Tetrachloräthandampf durchgeleitet. Dabei wird das FeCl_2 in Form eines braunen Nebels mitgerissen, welcher auf gekühlten Flächen abgeschieden wird. Das auf diese Weise umgeformte u. abgetrennte FeCl_2 ist bes. wirksam u. liefert z. B. sehr lange haltbare Dispersionen. Es ist katalyt. sehr aktiv. (F. P. 891 612 vom 1/3. 1943, ausg. 13/3. 1944. D. Prior. 11/5. 1942.) 808.424

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von 1,1-Diaryl-2,2-dichloräthanen. Das rohe Chlorierungsprod. von A., das bei Temp. bis 30°, gegebenenfalls in Ggw. eines Katalysators, hergestellt wurde; oder von Äthyläthern, wie Diäthyl- oder Äthylmethyläther; oder von Acet- oder Paraldehyd wird, vorzugsweise in Ggw. eines Kondensationsmittels, mit einem arom. KW-stoff (Bzl., Toluol, ihren Halogen-, Oxy-, Alkoxy-, Nitroderiv. usw.) umgesetzt. — Z. B. mischt man 65 g der Fl. (D. 1,335), die beim Einleiten von Cl_2 in A. bei 20—30° bis zur Sättigung entsteht, mit 50 g Chlorbenzol, gießt das Gemisch tropfenweise unter Rühren in 250 ccm konz. H_2SO_4 , erwärmt, wenn die Temp. zu sinken beginnt, 1 Stde. auf 50—60°, trennt die Krystalle ab u. wäscht sie mit W., dann mit A.: 1,1-Di-(p-chlorphenyl)-2,2-dichloräthan, F. 103—106°. Aus dem Filtrat 1,1-Di-(o-chlorphenyl)-2,2-dichloräthan u. 1-(o-Chlorphenyl)-1-(p-chlorphenyl)-2,2-dichloräthan. — Weitere Beispiele. (F. P. 902 871 vom 22/3. 1944, ausg. 14/9. 1945. D. Prior. 22/1. 1943.) 832.424

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, 1,4-Dichlorbutan und 4,4'-Dichloräthyläther. Das Verf. des Hauptpatents (Einw. von konz. HCl auf Tetrahydrofuran in Ggw. von konz. H_2SO_4 oder Katalysatoren) wird dadurch abgeändert, daß andere cycl. Oxyde als Ausgangsstoffe benutzt werden. Z. B. erhitzt man Tetrahydrofuran mit einer durch Einleiten von gasförmigem HCl in 50%ig. H_2SO_4 erhältlichen Säure 4 Stdn. auf 160°. Es entsteht ein Gemisch von 76% 1,5-Dichlorpentan (Kp. 73—75°) u. geringen Mengen 5,5'-Dichloräthyläther. In ähnlicher Weise wird Dimethyltetrahydrofuran in 73% 1,4-Dichlor-1,4-dimethylbutan (Kp. 170—172°) übergeführt. (F. P. 52 495 vom 2/10. 1942, ausg. 16/4. 1945. D. Prior. 20/10. 1941. Zusatz zu F. P. 879 343; G. 1943. II. 2339.) 809.424

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Vinylchlorid (I). Gemische von Acetylen (II) u. einem Dichloräthan werden bei ca. 280—400° über großoberflächige Katalysatoren geleitet. Das Dichloräthan wird zweckmäßig im Überschuß verwendet u. die dann sich bildende überschüssige HCl in der gleichen oder einer besonderen Vorr. gleichfalls mit II zu I umgesetzt. — Z. B. leitet man 200 g/Stde. 1,2-Dichloräthan u. 40 g/Stde. II bei 350—400° über 1,5 Liter eines Kontaktes, der sich aus mit 8% HgCl_2 imprägnierter Aktivkohle zusammensetzt. Ausbeute: 195 g I. — Ein ähnliches Ergebnis mit 1,1-Dichloräthan. (F. P. 894 546 vom 10/5. 1943, ausg. 27/12. 1944. D. Prior. 25/5. 1940.) 832.425

Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für Elektrochemische Industrie G. m. b. H., Deutschland, *Vinylchlorid aus Acetylen und Chlorwasserstoff*. Die Ausbeute an Vinylchlorid (I) wird wesentlich erhöht, wenn man dem Katalysator Metallstücke, die fast ebenso groß sind wie die Katalysatorteilchen, zumischt. Für diesen Zweck brauchbare Metalle sind u. a. Cu, Ag, Fe, Cr oder Si. — In einem 1,4 Liter fassenden Behälter, der Aktivkohle enthält, die mit Hg oder Hg-Salzen imprägniert worden ist, erhält man aus gleichen Raumteilen Acetylen u. HCl-Gas bei der höchstzulässigen Temp. von 160° eine Ausbeute an I, die 120 g in der Stde. nicht überschreitet. Wenn man jedoch dem Katalysator in einer Menge von 50 Vol.-% Cu-Stücke zumischt, kann unter denselben Reaktionsbedingungen eine stündliche Ausbeute von 180—200 g I erzielt werden. (F. P. 893 096 vom 2/4. 1943, ausg. 30/5. 1944. D. Prior. 7/5. 1942.) 813.425

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Polychlorverbindungen der Äthylenreihe aus Tetrachloräthan (I)*, dad. gek., daß I bei 300—600° über schwach bas. Metallhydroxyde oder -oxyde geleitet wird. Hierbei wird I zunächst in Äthyldichlorid (II) u. Cl₂ gespalten. Das freie Cl₂ wirkt dann auf II unter Bldg. von Perchloräthylen (IV) ein; außerdem entsteht Trichloräthylen (III). Die besten Ausbeuten werden mit schwach bas., mehrwertigen Metallhydroxyden, z. B. von Al, Fe, Ga, Co, Cu, Ni u. ihren Gemischen erhalten. Eine geringe Menge frei werdende HCl muß laufend in wasserfreie Chloride übergeführt werden. Die Ausbeuten an chlorierten Äthylenen betragen dann 90—95% der Theorie; die Katalysatoren werden von Zeit zu Zeit mit Wasserdampf regeneriert. — Man fällt z. B. die Hydroxyde aus einer wss. Lsg. von 1000 g AlCl₃ u. 500 g FeCl₃ mit der berechneten Menge NH₃, befreit den Nd. von NH₄Cl mit W., zerkleinert u. trocknet ihn. Über 1 Liter des Katalysators werden in der Stde. bei 400° 1000 g symm. I geleitet, wobei sich 740 g Chlorderiv. des Äthylens (5% trans-Dichloräthylen, 12% cis-Dichloräthylen, 40% III u. 43% IV) bilden. (F. P. 895 224 vom 5/6. 1943, ausg. 18/1. 1945. D. Prior. 5/6. 1942.) 832.424

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Perchloräthylen (I)*, gegebenenfalls neben Trichloräthylen (II), durch Einw. von Cl₂ auf Tetrachloräthan (III) oder durch Erhitzen von Pentachloräthan (IV), dad. gek., daß man die Rkk. in einem leeren, d. h. keine großoberflächigen Stoffe, wie Porzellan-, Glasstücke, Silicagel, Aktivkohle usw., enthaltenden Reaktionsraum durchführt. Die Temp. soll ca. zwischen 350 u. 700° liegen. — Z. B. wird durch ein Quarzrohr von etwa 250 cm Inhalt stündlich eine Gemisch von 200 g verdampftem III u. 85 g Cl₂ bei 450—500° geleitet. Das Reaktionsprod. besteht zu 85% aus I neben geringen Mengen an II, III, IV u. weniger flüchtigen Produkten. — Verwendet man weniger als die zur Umwandlung von III in I erforderliche Menge Cl₂, z. B. $\frac{3}{4}$ oder die Hälfte dieser Menge, so bildet sich ein Gemisch aus I u. II. Außer I können auch andere, mehrfach chlorierte Äthane mitverwendet werden: 150 g eines Gemisches von III (70%) u. 1.1.2-Trichloräthan (30%) ergeben mit 93 g Cl₂ 82% I, 6% II, 4% III u. IV u. 8% weniger flüchtige Bestandteile. — Aus 200 g III u. 60 g Cl₂ 53% I, 35% II, usw. (F. P. 901 883 vom 10/2. 1944, ausg. 8/8. 1945. D. Prior. 3/12. 1942.) 832.425

* E. I. du Pont de Nemours & Co. und Albert S. Carter, *Organische Chlor enthaltende Verbindungen*. 1.2-Dichlor-3-buten erhält man durch Erhitzen von ClCH₂CH₂CH₂Cl bei 100—300° in Ggw. eines Cu₂Cl₂, AlCl₃, FeCl₃, Cu- oder SiO₂-Katalysators. (E. P. 569 719, ausg. 6/6. 1945.) 813.425

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Alkoholen* durch Anlagerung von CO u. H₂ an Verb., die olefin. Doppelbindungen aufweisen, in Ggw. von Metallkatalysatoren der 8. Gruppe des Period. Syst. u. anschließende Hydrierung der zunächst entstehenden Oxoverb. mittels des gleichen Katalysators in getrennten Reaktionsräumen, dad. gek., daß man nach einer gewissen Zeit die Hydrierung in den ursprünglich für die Addition verwendeten Räumen u. die Addition in den anfangs der Hydrierung dienenden Räumen vornimmt. Die Abscheidungen (von Metallcarbonylen usw.), die sich an den Wänden der Reaktionszonen gebildet haben, verschwinden dann wieder. — Beispiel. (F. P. 905 650 vom 5/7. 1944, ausg. 10/12. 1945. D. Prior. 4/3. 1943.) 832.442

* Masatsugu Hara, *Reaktivieren des Katalysators für die Synthese von Methanol*. Der ZnO-H₂CrO₄-Katalysator wird, wenn seine Kontaktfläche inakt. geworden ist, dadurch reaktiviert, daß man ihn in einem drehbaren Zylinder mit Sprühdampf, der die inakt. Oberflächenschicht wegwäscht, behandelt u. dann gründlich trocknet. (Jap. P. 162 834, ausg. 14/3. 1944.) 813.443

South Manchurian Railway Co., *Butanol und höhere flüssige Kohlenwasserstoffe enthaltende Alkohole aus niedrigen Alkoholen und Calciumcarbid*. Wenn man entsprechende Mengen niedrigmol. Alkohole u. ein inertes Gas getrennt in einen Mineralölbrei von CaC₂ einführt u. unter einem Druck von 1—35 at auf 300—400° erhitzt, so werden C₄H₉OH u. höhere fl. KW-stoffe enthaltende Alkohole erhalten. (Jap. P. 163 153, ausg. 23/3. 1944.) 813.446

* E. I. du Pont de Nemours & Co., *Acetale*. Asymm. Acetale werden hergestellt, indem man in Ggw. eines sauren Katalysators ein Acetal oder Verbb., die unter den Reaktionsbedingungen ein Acetal bilden, mit einem oxy-substituierten Alkohol von der Formel $\text{XC}_n\text{H}_{2n}\text{OH}$, in der n eine ganze Zahl größer als 1 u. X eine Hydroxyl-, Alkoxy- oder Aryloxygruppe bedeuten, behandelt, den sauren Katalysator neutralisiert u. das asymm. Acetal aus dem Reaktionsgemisch abtrennt. Die Rk. wird wiederholt, indem man den neutralisierten Rückstand mit einer weiteren Menge des sauren Katalysators ansäuert, um im wesentlichen denselben Säuregrad wie während der ersten Rk. zu erhalten, indem man ferner weitere Mengen des Acetales u. des oxy-substituierten Alkoholes zusetzt u. die Rk. wiederholt. (E. P. 556 804, ausg. 22/10. 1943.) 812.473

Louis Renault, Frankreich (Seine), *Herstellung von Dichlordiäthylacetal*, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{Cl})_2$, durch Umsetzung von Acetylen mit Glykolchlorhydrin. Das Prod. wird während der Herst. nie über 50° erwärmt u. nach der Kondensation u. Neutralisation, jedoch vor der Auswaschung, mit einem oxydationsverhütenden Mittel, z. B. 0,5% Phenyl- β -naphthylamin, versetzt. Die Reinigung geschieht durch Verrühren mit lauwarmem W. u. Dekantieren. Das Prod. ist frei von Harzen u. sonstigen Verunreinigungen; eine Vakuumdest. erübrigt sich. Das Verf. eignet sich auch für die Herst. homologer u. analoger Acetale. — Beispiell. (F. P. 898 612 vom 6/10. 1943, ausg. 27/4. 1945.) 832.473

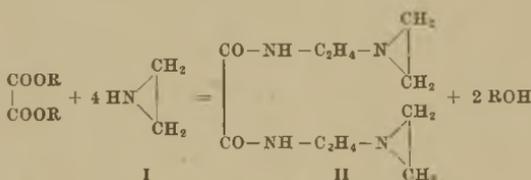
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Diacetylglykolen* durch Behandlung von Acetylenalkoholen, die noch ein an ein Acetylen-C-Atom gebundenes H-Atom enthalten, mit O_2 oder O_2 -haltigen Gasen in Ggw. von CuCl u. NH_4Cl , vorzugsweise in wss. Lsg., dad. gek., daß der Acetylenalkohol in das Reaktionsgemisch ohne Unterbrechung u. mit solcher Geschwindigkeit eingeführt wird, daß das Molekularverhältnis von Acetylenalkohol zu CuCl stets > 1 ist u. daß gegebenenfalls das Reaktionsprod. aus dem Gemisch ohne Unterbrechung abgetrennt wird. Es empfiehlt sich, die vom Reaktionsprod. befreite Katalysatorlsg. zur Entfernung unerwünschter Verunreinigungen von Zeit zu Zeit oder ohne Unterbrechung mit einem Adsorptionsmittel, wie Aktivkohle, zu behandeln. — Z. B. rührt man in O_2 -Atmosphäre unter Kühlung ein Gemisch von 36,5 (Teilen) CuCl , 120 NH_4Cl u. 440 einer wss., 14,2% ig. Propargylalkohollsg. u. fügt ununterbrochen eine 86,2% ig., wss. Lsg. von Propargylalkohol (I) derart zu, daß das Molekularverhältnis von I zu CuCl 3 : 1 beträgt. Das entstehende Hexadiin-2,4-diol-(1,6) (II) wird ohne Unterbrechung abfiltriert u. das Filtrat nach Behandlung mit Aktivkohle in die Rk. zurückgeleitet. Insgesamt werden 580 I-Lsg. zugesetzt. Gesamtausbeute an II: 436 Teile. — Weitere Ausgangsstoffe sind Butin-1-ol-(3), 3-Methylbutin-1-ol-(3) usw. (F. P. 906 142 vom 28/7. 1944, ausg. 24/12. 1945. D. Prior. 1/12. 1942.) 832.481

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Frankreich (Seine) (Erfinder: Maximilien Grünfeld und Juliette-Claude Courtet), *Derivate des 1.2.5-Pentantriols* erhält man durch Erhitzen von Tetrahydrofurfurylalkohol oder einem seiner Derivv. u. einem Carbonsäureanhydrid bei Siedetemp. u. bei gewöhnlichem Druck in Ggw. von 1—10% eines Katalysators, z. B. oberflächenakt. Substanzen (Bleicherden, wie Tonsil, Clarsil, Frankonit, Floridin oder Aktivkohlen) oder Mineralsäuren (H_2SO_4 , H_3PO_4 , Sulfonsäuren) oder Metallhalogeniden (FeCl_3 oder ZnCl_2). — Die erhaltenen Derivv. des 1.2.5-Pentantriols werden als Zusatzmittel für Cellulosederivv., Vinylharze, Naturharze usw. verwendet. — Man erhitzt 144 (kg) Tetrahydrofurfurylacetat (I), 215 95% ig. Essigsäureanhydrid (II) u. 9 Clarsil PC unter Rückfluß bis zum Sieden. Beträgt die Temp. 145°, so erhitzt man unter Rückfluß weiter, bis die Temp. allmählich um 10° gestiegen ist. Man dest. nun das nicht umgesetzte I u. II ab u. filtriert den Katalysator ab. Man erhält Pentantrioltriacetat (III) in 95% ig. Ausbeute. In ähnlicher Weise erhält man III unter Verwendung von ZnCl_2 als Katalysator. — Man erhitzt ein Gemisch von 375 (g) Tetrahydrofurfuryllaurat (IV) 142 II u. 7,5 ZnCl_2 12 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden, dest. das überschüssige II ab u. entfernt den ZnCl_2 -Rückstand durch Zugabe von Bzl. u. Filtrieren. Man treibt das Bzl. ab, entfernt das nicht umgesetzte IV durch Dest. u. erhält in guter Ausbeute das Diacetylaurat des 1.2.5-Pentantriols, Öl, K_p 215°. (F. P. 913 171 vom 13/5. 1941, ausg. 30/8. 1946.) 813.489

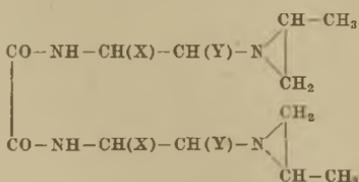
Bruno Böttcher, Deutschland, *Schwefelhaltige organische Verbindungen*. Man setzt KW-stoffe, ihre Derivv. oder Substitutionsprodd., die mehr als eine $-\text{CH}=\text{C}<$ -Gruppe enthalten, z. B. Dipenten oder Isopren, durch Erhitzen mit elementarem S oder S abgebenden Verbb. bei 175° überschreitenden Temp. um, wobei der S in solchen Mengen verwendet wird, daß auf jede im Ausgangsprod. vorhandene $-\text{CH}=\text{C}<$ -Gruppe 3 Atome S kommen. (F. P. 52 793 vom 12/3. 1943, ausg. 1/6. 1945. D. Prior. 29/4. 1942. Zusatz zu F. P. 871 802; C. 1942. II. 2205.) 813.521

* Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: Arthur E. Wilder Smith und Charles W. Scaife, *Organische Stickstoffverbindungen*. (CH₂NO₂)₂ (I), 2-Nitroäthanol u. O₂NCH₂·CH₂ONO₂ (II) erhält man durch Behandlung von NO₂ mit CH₂:CH₂ in Ggw. von O₂ unter 15°. — Unter Innehaltung einer Temp. von ca. 2° leitet man 7 Stdn. lang durch 4400 g reines, trockenes, fl. NO₂ einen feinen Strom von CH₂:CH₂ u. 15% (bezogen auf CH₂:CH₂) O₂, bis 276,7 Liter CH₂:CH₂ absorbiert worden sind. Das überschüssige NO₂ wird dann aus dem Reaktionsgemisch mit Luft abgeblasen u. wiedergewonnen. Das vom Gas befreite Gemisch wird in stark gekühlten CH₃OH eingetragen u. gerührt. 475 g festes I fällt dabei aus der Lsg. aus u. wird abfiltriert. Aus dem Filtrat entfernt man CH₃OH, behandelt das verbleibende Öl 4 Stdn. an der Vakuumpumpe u. extrahiert mit einem Gemisch von C₆H₆ u. H₂O. Neutralisiert man die wss. Schicht, extrahiert mit Ae., entfernt den Ae. u. dest. den Rückstand, so erhält man 142 g 2-Nitroäthanol. Nach der Beseitigung von C₆H₆ aus der C₆H₆-Schicht u. Dest. erhält man 262 g II. (E. P. 575 604, ausg. 26/2. 1946.) 813.523

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Acylierungsprodukten von N.N.-Äthylenäthylendiamin und seinen Homologen*. Man setzt monomere 1,2-Alkylenimine mit Oxalsäurealkylestern oder anderen Verb., die ein- oder mehrmals die Gruppe —CO—CO—OR (R = Alkyl) enthalten, in solchen Mengen um, daß auf jede Estergruppe mindestens 2 Moll. Alkylenimin treffen. An Verb. mit der genannten Gruppe kommen *Oxalsäureester, Brenztraubensäureester, Phenylglyoxylsäureester* (z. B. mit Methyl-, Äthyl-, Butylalkohol); *dann halberesterte Halbamide der Oxalsäure*, also Verb. der Zus. (X)(X)N—CO—CO—OR (X u. Y bezeichnen H-Atome, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl-, Aryl- oder heterocycl. Reste; die eine Carboxylgruppe kann also mit NH₃, Methyl-, Dimethyl-, Butyl-, Octadecylamin, Monolauröyläthylendiamin, Monostearöyläthylentriamin, Äthanolamin, Morpholin, Piperidin, Cyclohexyl-, Naphthyl-, Benzylamin, Anilin, Methyl-, Dodecylanilin, Toluidin, Amionpyridin usw. amidiert, die andere mit Methyl-, Äthyl-, Butyl-, Amylalkohol usw. verestert sein); ferner *Verb., in denen die Gruppe —CO—CO—OR an Aminogruppen von Di- u. Polyaminen, z. B. Äthylendiamin, Diäthylentriamin, 1,3-Diaminobutan, Hexamethylendiamin, Phenylendiamin, Toluylendiamin, Benzidin, Diaminodiphenylmethan oder Piperazin, gebunden ist*, in Betracht. — Die Rk., die schon bei n. Temp. abläuft, kann durch Erwärmen auf 50—60° beschleunigt u. in Ggw. von indifferenten Lösungsmitteln durchgeführt werden. Oxalsäureester u. Äthylenimin (I) setzen sich in nebenst. Weise um. Die farblosen Prodd. sind in organ. Fl., mitunter auch in W. lösl.; durch Polymerisation in der Wärme oder in Ggw. kleiner Mengen Säure werde sie wasserunlöslich. Mit überschüssiger Säure wird der in



den Verb. vorliegende 1,2-Alkyleniminring gesprengt, wobei, im Falle der Derivv. von I, sich die Gruppe —CO—CO—NH—C₂H₄—NH—C₂H₄—Acyl (Acyl ist der Rest der benutzten Säure) bildet. Die Verb. II führt also mit überschüssiger HCl zu dem Prod. CO—NH—C₂H₄—NH—C₂H₄—Cl der nebenst. Formel. Die neuen Prodd. können als *Textilbehandlungsmittel (Weichmachungsmittel, Hydrophobierungs-, Anmalisierungs-, Appretierungsmittel)* sowie als *Zwischenprodd. für die Herst. solcher Mittel u. von Farbstoffen* dienen. — Z. B. mischt man 100 (Teile) I bei 10—20° langsam mit 65 *Oxalsäureäthylester* (III), kühlt ab u. filtriert das farblose, leichtlösl. Produkt. — I kann mit *Oxalsäuredimethyl- oder -dipropylester* zu analogen Prodd. umgesetzt werden. — Aus 500 1,2-Propylenimin u.



226 III bei 40—50° in 100 einer 5% ig., alkoh. NaOH ein Prod. der nebenst. Zus., in der X eine Methylgruppe u. Y ein H-Atom (oder umgekehrt) bedeuten. — Man gibt in ein Gemisch von 516 I u. 100 A., in dem 5 NaOH gelöst sind, bei 40—50° 438 III, fügt nach beendeter Rk. noch einmal 310 der alkoh. NaOH zu u. erhält eine klare, haltbare Lsg. von *N.N.-Äthylenäthylendiaminoxamid*. — Aus 43 I u. 50 *Amidooxalsäureäthylester* eine klare Lsg., die beim Abkühlen einen *weißen Nd.* abscheidet. — Aus 116 *Brenztraubensäureäthylester* u. 86 I bei 35—40° ein *viscoses, gelbliches Produkt*. — Aus 100 der Verb. C₂H₅—O—CO—CO—NH—C₂H₄—NH—CO—CO—O—C₂H₅ u. 100 I ein in W. leicht, in organ. Lösungsmitteln wenig lösl. Produkt. (F. P. 905 681 vom 6/7. 1944, ausg. 11/12. 1945. D. Priorr. 21/5. 1941 u. 28/1. 1942.) 832.526

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Umwandlungsprodukten des Cyclohexanonoxims (I)*. Man erhält *Hexamethylen diammin (II)*, wenn man I in Dampf-Form gleichzeitig mit H₂ u. mindestens der äquimol. Menge NH₃ mit Hydrierungskatalysatoren, die nichtflüchtige Säuren, wie Kiesel-, Phosphor-, Titansäure oder V₂O₅, enthalten, bei Temp. von etwa 150—350° in Berührung bringt. Bes. geeignet sind auf Trägern niedergeschlagene Ni-, Co- oder Cu-Katalysatoren mit einem Geh. von ungefähr 10% an nichtflüchtiger Säure (bezogen auf die Menge Metall). — Über einen Katalysator, der durch Niederschlagen von 250 g Cu-Carbonat auf 1 Liter granuliertem Bimsstein unter Verwendung von 200 g 5%ig. Kieselsäuresol als Bindemittel, Trocknen u. Red. im H₂-Strom gewonnen wurde, leitet man in der Stde. 100 Liter H₂, 10 Liter NH₃ u. 8 g I-Dampf bei 190°. Bei der Fraktionierung des Reaktionsgemisches wird II neben unverändertem I gewonnen. (F. P. 896 330 vom 12/7. 1943, ausg. 19/2. 1945. D. Prior. 23/6. 1942.)

832.548

* **British Thomson-Houston Co. Ltd.,** *Organosiliconhalogenide* erhält man dadurch, daß man N₂ durch ein ein fl. KW-stoff-Halogenid enthaltendes Gefäß leitet, die Temp. im Gefäß so einstellt, daß man das gewünschte N/KW-stoff-Halogenid-Verhältnis in den austretenden Gasen erhält, das Gasgemisch dann über erhitztes Si führt u. die höherstd. Reaktionsprodd. kondensiert. — Nach E. P. 575 674 erhöht man die Ausbeute an Dimethylchlorosilan in den Reaktionsprodd., die man durch Erhitzen von Si mit CH₃Cl in Ggw. eines Cu-Katalysators erhält, dadurch, daß man eine äquimol. Menge H₂ mit dem CH₃Cl mischt, bevor das CH₃Cl mit dem Si behandelt wird. (E. PP. 575 673 u. 575 674, ausg. 28/2. 1946.)

813.573

* **E. I. du Pont de Nemours & Co.,** *Chlorierte Abkömmlinge des Äthylalkohols*. Man chloriert A. in kontinuierlichem, halbkontinuierlichem oder diskontinuierlichem Verf. unter Bestrahlung zunächst bei 30°, bis die D. auf 1,07 gestiegen ist, dann bei 50—60° u. schließlich bei 80—90°, bis die D. 1,51 erreicht hat, versetzt mit dem gleichen Vol. 95—96%ig. H₂SO₄ u. dest. bei 135°. Aus 98 g A. wird Chloral bei nochmaliger Fraktionierung in einer Menge von 100 g erhalten. (E. P. 581 431, ausg. 11/10. 1946.)

809.582

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Propionaldehyd*. Die katalyt. Dehydrierung von Propylalkohol in der Gasphase wird nur partiell vorgenommen u. der nichtangegriffene Teil in demselben Zeitmaß wie der gebildete Propylidendipropylacetaldehyd im geschlossenen Kreislauf geführt. Zweckmäßig wird dieses Gemisch vor der Dehydrierung über wasserabspaltende Katalysatoren geleitet. Z. B. leitet man stündlich 100 g Propylalkoholdampf durch ein auf 400° erhitztes u. mit auf Bimsstein niedergeschlagener Lithopone gefülltes Rohr, kondensiert das Gasgemisch, das 22% *Propionaldehyd*, 3,8% *Propylidendipropylacetal* u. 74% Propylalkohol enthält, trennt den ersteren durch Dest. ab, ersetzt ihn durch eine entsprechende Menge neuen Propylalkohol, führt das Gemisch durch eine mit CaO versehene Kolonne, verdampft u. leitet wieder in das Dehydrierungsrohr. Der Kreislauf kann 500 Stdn. fortgesetzt werden. Die Gesamtausbeute an Propionaldehyd beträgt 95%. (F. P. 899 463 vom 6/11. 1943, ausg. 31/5. 1945. D. Prior. 16/2. 1940.)

809.583

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Acrolein (I) enthaltenden Carbonylverbindungen*. *Propargylalkohol (II)* wird bei erhöhter Temp. (200—400°) über Katalysatoren (Hydrierungs-, Dehydrierungskatalysatoren, wie Cu, Al₂O₃) geleitet. Man arbeitet zweckmäßig in Gasphase u. gegebenenfalls in Ggw. von inerten Verdünnungsmitteln. Die Reaktionsprodd. enthalten je nach den Reaktionsbedingungen verschieden große Mengen an I u. außerdem höhere Carbonylverbindungen. — Z. B. leitet man durch ein 1 m langes Porzellanrohr, das mit 450 cem eines 20% Cu u. 1—2% Cr-Oxyd enthaltenden Silicagelkatalysators gefüllt ist, bei 400° pro Stde. die Dämpfe von 100 cem einer 25%ig.-wss. II-Lsg. u. kondensiert die abziehenden Dämpfe. Gelbe, wss. Lsg. mit der Carbonylzahl 110. — Durch Abwandlung der Reaktionsbedingungen kann man I in etwa 25%ig. Ausbeute gewinnen. (F. P. 903 625 vom 2/4. 1944, ausg. 10/10. 1945. D. Prior. 12/1. u. 14/8. 1943.)

832.584

Imperial Chemical Industries Ltd., John George Mackay Bremner und David Gwyn Jones, England, *Herstellung von Chloracrolein (I) und gegebenenfalls Äthylen (II)*. *5-Chlor-2,3-dihydropropan (III)* wird einer Pyrolyse bei 350—500°, bes. bei 400—450°, u. zweckmäßig in Ggw. eines inerten Verdünnungsmittels, wie N₂, unterworfen. Der Spaltraum wird mit Glas ausgekleidet u. mit Bimsstein- oder Quarzstücken gefüllt. Die Durchsatzgeschwindigkeit beträgt ca. 100 g III pro Liter Spaltraum u. pro Stde., das Molekularverhältnis zwischen N₂ u. III ist 2,5:1 bis 1:1. — Z. B. verdampft man 303 g III u. leitet stündlich 57 g des Dampfes u. 10 Liter N₂ durch eine Spaltzone von 700 cem (ein auf 400° geheiztes, mit Bimsstein gefülltes Rohr aus Pyrexglas). Die Reaktionsprodd. werden kondensiert, das Kondensat unter vermindertem Druck destilliert. 76,2 g I neben 169,8 g

unverändertem III; außerdem 17 Liter II. (F. P. 911 802 vom 25/6. 1945, ausg. 22/7. 1946. E. Priorr. 19/7. 1944 u. 16/7. 1945.) 832.584

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Aceton aus Acetylen. Für die Herst. von Aceton aus Acetylen erhält man hochakt., bes. widerstandsfähige Zinkoxydkatalysatoren durch Calciniere eines Zinkcarbonats, das man in Abwesenheit von Alkali durch Ausfällen aus Zn-Salz-Lsgg. mit Carbonationen in Ggw. von Ammoniumionen herstellt. — Eine Lsg. von 3,5 kg Zn-Nitrat in 5 Liter W. versetzt man unter Eiskühlung mit 6750 cm³ 10%ig. Ammoniak u. sätt. das Gemisch 16 Stdn. unter Rühren mit CO₂. Man filtriert den entstandenen Nd., wäscht mit W., trocknet bei 110° u. calciniert ihn bei 250°. 1000 g des Zn-Oxyd-Pulvers verknetet man mit 20 g Dextrin u. der erforderlichen Menge W. zu einer dichten M., die man auf ein Al-Blech ausstreicht, in Würfel von 8 mm Länge schneidet, bei 110° trocknet u. zur Entfernung des Dextrins in einem Luftstrom auf 400° erhitzt. — Durch einen Reaktionsofen, der diesen Katalysator enthält, schiebt man bei 360—470° ohne jede weitere Reinigung ein durch therm. Zers. von Methan mit O erhaltenes Gas, das 8% Acetylen-KW-stoffe mit 90% reinem Acetylen enthält. Zusammen mit je 1 m³ des Gases schiebt man 0,8 kg Wasserdampf durch den Ofen. Die Verweilzeit des Reaktionsgemisches im Zersetzungsofen beträgt 1 Sekunde. Man erhält so, bezogen auf das umgesetzte Acetylen, im Verlauf von 6 Min. Aceton in einer Ausbeute von 94%. Das aus dem Ofen austretende Gas enthält nur noch 0,25% Acetylen. Erst nach 4 bis 5 Wochen reaktiviert man den Katalysator, indem man ihn 1 oder 2 Tage lang mit N-verdünnter Luft behandelt. Er behält dabei seine ursprüngliche Form. — 4 weitere Beispiele beschreiben die Herst. gleichwertiger Katalysatoren. (F. P. 906 962 vom 2/9. 1943, ausg. 26/2. 1946. D. Priorr. 12/2. 1940.) 813.604

Jean Philippe Malvezin, Frankreich, Verfahren und Vorrichtung zur katalytischen Synthese und für chemische Umsetzungen, bes. zur Gewinnung von Aceton aus Essigsäure in Ggw. von Holzkohlepulver, welches mit einer Lsg. von Al- oder Fe-Acetat imprägniert worden ist. Das Verf. besteht darin, daß die Essigsäure in Dampfform u. der Katalysator in fein verteilter Pulverform in den Reaktionsraum einblasen wird. Die Umsetzung der Essigsäure in Aceton findet bei 350—400° in einer Ausbeute von 95% statt. (F. P. 908 186 vom 16/6. 1944, ausg. 2/4. 1946.) 808.604

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Verfahren zur Gewinnung von Aceton. Das aus Zers.-Prodd. von Holz, Torf, Braunkohle, Steinkohle u. anderen kohlenstoffhaltigen Substanzen durch Extraktion mit W. oder durch W.-Dampf-Dest. erhaltene rohe Aceton, das noch kleine Mengen an anderen Ketonen, an Alkoholen u. an schwer abcheidbaren KW-stoffen enthält, kann man dadurch reiner, daß man bei der Dest. des rohen Acetons in einer Kolonne das Aceton in fl. prakt. reiner Form einige Kolonnenböden, am vorteilhaftesten 5—8 Böden, unterhalb der Spitze der Kolonne abzieht. An der Spitze der Kolonne kann man dann noch ein an KW-stoffen reiches Aceton erhalten, das nach dem Verdünnen mit W. u. dem Abtrennen der KW-stoffe wieder zum Destillieren zurückgeführt wird. In der Kolonnenblase bleibt ein wss. Gemisch zurück, das von Aceton befreit aus höheren Ketonen, Alkoholen u. KW-stoffen besteht. — So wird bei der Reinigung eines bei der Braunkohlenhydrierung erhaltenen Rohacetons in einer Kolonne mit Glockenböden unterhalb der Kolonnenspitze ein prakt. reines Aceton mit einer D. 0,790 abgezogen, das nur 0,08% KW-stoffe enthält; an der Spitze der Kolonne erhält man ein Aceton, D. 0,759, mit 22,2% KW-stoffen, das wie oben beschrieben aufgearbeitet wird, u. am Boden der Kolonne zieht man einen acetoffreien Rückstand mit einer D. 0,847 ab, der aus höheren Ketonen, Alkoholen u. KW-stoffen besteht. (F. P. 899 217 vom 28/10 1943, ausg. 24/5. 1945. D. Priorr. 12/10 1942.) 813.604

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Oxymethylvinylketon [Buten-1-on-3-ol-(4)] (I) oder seinen in 1- u./oder 4-Stellung Alkylgruppen enthaltenden Homologen. Butin-2-diol-(1,4) (II) oder seine Homologen, wie Pentin-3-diol-(2,5) u. Hexin-3-diol-(2,5) (III), werden unterhalb 100° in fl. Phase vorsichtig mit sauren Verb. von Hg, Ag oder Cu gemischt u. die Wrkg. des Katalysators, falls man Lösungsmm., die mit I reagieren können, verwendet, unterbrochen, bevor eine solche Rk. eintreten kann. Geeignete Katalysatoren sind z. B. die Sulfate von Hg, Ag u. Cu; ferner HgO in Ggw. von H₂SO₄; Additionsverb. von HgO mit BF₃. Als Lösungsm. für die unter Wärmeentw. vor sich gehende Isomerisierung verwendet man Ester, Äther, W., Alkohole. Die Beteiligung der Lösungsmittel an der Umsetzung wird z. B. durch Neutralisierung nach beendeter Umlagerung, durch Kühlung des Gemisches oder durch laufendes Abddestillieren von I verhindert. Das Fortschreiten der Isomerisierung kann durch Überwachung der Carbonylzahl des Reaktionsgemisches verfolgt werden. — I ist eine stark riechende, sich leicht in festes, farbloses, durchscheinendes u. geruchloses Polymerisat umwandelnde Fl.

vom Kp.₁₀ 45°. — Z. B. gibt man zu der Lsg. von 100 (Teilen) II in 400 Äthylacetat unter Rühren am Rückfluß einen Katalysator, der durch Vermischen von 5 HgO, 5 der Additionsverb. von BF₃ u. Äthyläther, 5 Essigester u. 1.5 Chloressigsäure gewonnen wird, erwärmt auf 40°, stellt einen Unterdruck ein, daß der Essigester bei etwa 45° sd., kühlt nach 1 Stde. ab, neutralisiert mit Na₂CO₃ u. dest. im Vakuum. Ausbeute: 20 I. — Aus III 1.1-Dimethyloxymethylvinylketon, Kp.₂ 48. (F. P. 903 685 vom 26/4. 1944, ausg. 11/10. 1945. D. Priorr. 2/4. 1942 u. 21/9. 1943.) 832.610

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Carbonsäuren und ihre Ester* erhält man bereits bei Drucken von 100—200 at bei Temp. von 200—380°, vorteilhaft von 230 bis 300°, ohne die Bldg. hochmol. Nebenprodd. durch Umsetzen von Alkoholen oder Äthern mit CO, wenn man als Reaktionsbeschleuniger Metalle der 5. Gruppe des period. Syst. oder ihre Verb. verwendet. Geeignet ist z. B. Vanadium oder metall. Antimon, dann ihre Salze, bes. die Halogenide, Cyanide u. Sulfide. Bes. gute Ausbeuten werden erhalten, wenn man diese Metalle in Ggw. von Halogen oder von halogenierten Verb. oder Cyan- oder S-Verb. verwendet, z. B. in Ggw. von Alkyl- oder Arylhalogeniden oder von Metallhalogeniden. Der Ablauf der Rk. wird auch durch die Anwesenheit kleiner Mengen von Metallen begünstigt, die Carbonylverb. zu bilden vermögen; so arbeitet man vorteilhaft in Gefäßen aus Spezialstählen, die Ni enthalten. Als Ausgangsverb. können einu. mehrwertige prim., sek. oder tert. Alkohole u. ihre Äther, substituierte Alkohole, wie Aminoalkohole oder die Mono-Äther u. -Ester des Glykols, die Oxycarbonsäuren u. ihre Ester, die cycloaliph. u. heterocycl. sowie die araliph. Alkohole Verwendung finden. — In einen Autoklav aus V4A-Stahl, der 100 (Gewichtsteile) Methanol, 30 mit Cu-Jodür imprägniertes Silicagel u. 10 V-Pulver enthält, führt man unter einem Druck von 100 at CO ein. Man bringt die Temp. auf 295° u. führt im Verlauf von 24 Stdn. mehrere Male unter einem Druck von 200 at CO ein, bis nichts mehr absorbiert wird. Das Reaktionsgemisch enthält neben nicht umgesetztem Methanol u. ein wenig W. 55% freie Essigsäure u. 32% Essigsäure in Form des Methylsters. — 6 weitere Beispiele. (F. P. 906 147 vom 28/7. 1944, ausg. 24/12. 1945. D. Prior. 3/6. 1942.) 813.640

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Konzentrieren von Essigsäure* durch Extraktion mit organ. Lösungsmitteln u. Behandlung des Extraktes vor der Dest. mit hochkonz. Salzlsgg., dad. gek., daß man Salze verwendet, die, wie Na-Acetat, sich leicht in Essigsäure lösen, aber in dem Extraktionsmittel unlösl. sind. (F. P. 902 837 vom 21/3. 1944, ausg. 13/9. 1945. D. Prior. 4/1. 1943.) 832.644

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Trennung von Monochloressigsäure und Dichloressigsäure oder ihren Salzen*. Man behandelt die Gemische der Alkali- oder Erdalkalisalze mit W., in W. lösl. Alkoholen oder Mischungen dieser Lösungsmittel, arbeitet die Salzgemische in üblicher Weise auf u. setzt die Säuren frei. — Z. B. rührt man ein Gemenge von 100 kg Na-Monochloracetat (I) u. 140 kg Na-Dichloracetat (II) mit 155 kg A. an, zentrifugiert u. erhält nach Trocknung des in der Zentrifuge verbleibenden Salzes 86 kg I, das 2,3% II enthält. In der alkohol. Lsg. befinden sich 138 kg II u. 14 kg I. (F. P. 903 331 vom 12/4. 1944, ausg. 29/9. 1945. D. Prior. 7/7. 1942.) 832.644

* **Wingfoot Corp.**, *Trichlorpropionitril* erhält man durch Einleiten von Cl₂ in CH₂:CHCN, ClCH₂:CH₂CN oder ClCH₂:CHClCN. — Man leitet Cl₂ bei 10—60° in CH₂:CHCN bis zu der dem Trichlorpropionitril (I) entsprechenden Gewichtszunahme ein u. dest. dann I unter vermindertem Druck (60—90 mm) aus dem Reaktionsgemisch ab. Die Chlorierung wird in Ggw. eines Polymerisationsinhibitors, wie Hydrochinon, durchgeführt. (E. P. 572 298, ausg. 2/10. 1945.) 813.646

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Oxydationsprodukten durch Oxydation von Äthern* in fl. Phase u. bei erhöhter Temp. mit O₂ oder Gasen, die mol. O₂ enthalten, dad. gek., daß man Äther, die keine sauermachende Gruppe enthalten, der Oxydation unterwirft, also z. B. aliph. Äther mit gerader oder verzweigter Kette. Sie liefern die entsprechenden Alkohole u. Carbonsäuren oder Ester; vor allem eignen sich cycl. Äther, die die entsprechenden Lactone geben. Als Katalysatoren werden Schwermetalle, wie Co, Cu, Mn, V, u. ihre Verb., bes. ihre im Reaktionsgemisch lösl. Salze, z. B. Naphthenate, Palmitate, Stearate u. Nitrate, verwendet. Arbeitet man kontinuierlich, so empfiehlt es sich, das Reaktionswasser laufend zu entfernen. — Z. B. behandelt man 1 kg *Di-n-butyläther* (I) 6 Stdn. bei 128° u. n. Druck mit einem Luftstrom von 50 Liter pro Stunde. Aus dem Reaktionsgemisch wird neben unverändertem I ein Oxydationsprod., SZ. 51, VZ. 435, das hauptsächlich aus *Buttersäurebutylester* besteht, gewonnen. — Aus *Tetrahydrofuran Butyrolacton* u. ein *kautschukartiges Prod.*, VZ. 410, das aus Polyesteren besteht. — Aus *Tetrahydropyran δ-Valerolacton* u. ein Öl, Kp.₁₀ 150—165°, das wahrscheinlich aus dem *dimeren Lacton* besteht. Daneben ein fester Rückstand. — Aus

Dioxan in Ggw. von Co-Nitrat ein wasserlös. Prod., Kp. 173—176°. — Aus *Dimethyltetrahydrofuran Valerolacton*. (F. P. 898 305 vom 27/9. 1943, ausg. 19/4. 1945. D. Prior. 832.647)

Les Laboratoires Français de Chimiothérapie, Frankreich, *α,α-dialkylierte Äthylensäuren* der allg. nebenst. Zus., worin R eine ungesätt. offene lange Kette mit mehr als 10 C-Atomen u. R' u. R'' Alkylreste bedeuten, erhält man durch Verseifen der entsprechenden Amide von der nebenst. Zus. mit alkoh. Alkalilaugen in der Wärme. — *Citronellyl-α,α-dimethylsuccinsäure*, schwach gelbliche Fl., Kp. 175—180°, erhält man in einer Ausbeute von 6 (g) durch 48std. Erhitzen unter Rückfluß von 10 des entsprechenden Amids mit 5 KOH, 5 W. u. 150 cm³ A., Abtreiben des A., Lösen des Rückstandes in 150 W., Ausäthern mit 50 Ae. (um Spuren nicht verseiften Amids zu beseitigen), Ansäuern der wss. Lsg., Ausziehen der Säure mit Ae., Waschen der äther. Lsg. mit W., Trocknen des äther. Auszugs mit wasserfreiem Na₂SO₄ u. Abtreiben des Äthers. — In ähnlicher Weise erhält man aus dem entsprechenden Amid *α,α-Dimethyl-ω-tridecylensäure*, fast farbloses Öl, Kp.₁₂ 192—193°. — Die erhaltenen Säuren sind im allg. Fl., mit denen man Metallsalze, bes. Pb-Salze, die in den meisten organ. Lösungsmitteln lösl. sind, herstellen kann. (F. P. 906 303 vom 4/8. 1944, ausg. 31/12. 1945.) 813.654

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Acrylsäureamid (I)* durch Anlagerung von W. an *Acrylsäurenitril (II)* in Ggw. von mindestens ²/₃ Mol H₂SO₄; W. kann in mehr als der theoret. Menge verwendet werden. — Z. B. rührt man in ein Gemisch von 400 (Teilen) Monohydrat (4 Mol), 110 W. (6 Mol) u. 6 S bei 10—20° tropfenweise 318 II (6 Mol) ein, erwärmt 3—4 Stdn. auf 60°, dann bis zum Verschwinden von II auf 60—70°, kühlt, versetzt mit kaltem W., filtriert, neutralisiert mit CaCO₃, trennt CaSO₄ ab, extrahiert aus der eingeengten Lsg. mit Bzl. oder dgl. I u. kryst. es aus. (F. P. 898 275 vom 24/9. 1943, ausg. 18/4. 1945. D. Prior. 25/9. u. 14/12. 1942.) 832.657

Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für Elektrochemische Industrie G. m. b. H., Deutschland, *Crotonsäure*. Die Oxydation von Crotonaldehyd erfolgt in einer Fl., die den Aldehyd in der Hitze u. Kälte, die Säure aber nur in der Hitze löst. Z. B. leitet man O₂ in eine Lsg. von Crotonaldehyd in der gleichen Menge Ligroin bei 60—70° ein. Beim Abkühlen kryst. *Crotonsäure* mit einer Ausbeute von 88% aus. Die Mutterlauge dient zum Lösen neuer Mengen des Aldehyds. (F. P. 899 820 vom 16/11. 1943, ausg. 12/6. 1945. D. Prior. 24/11. 1942.) 809.658

Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für Elektrochemische Industrie G. m. b. H., Deutschland, *Crotonsäure (I)*. Die Oxydation von Crotonaldehyd (II) zur I verläuft bes. gut, wenn man dem Reaktionsgemisch eine kleine Menge Br zugibt. Die Rk., die bei 30 bis 40° durchgeführt wird, ergibt eine gut kristallisierende I. Bei zwei Vergleichsversuchen. bei denen man von je 500 g II ausgeht u. in einem Falle (A) ohne Br u. im andern Falle (B) unter Zugabe von 1% Br arbeitet, werden bei 2 Krystallisationen u. a. folgende Ergebnisse erzielt: Verbrauch von O₂ in 5 Stdn.: A 74 Liter, B 92 Liter; umgesetzter II: A 224 g, B 262 g; Gesamtausbeute an kryst. I: A 71% der Theorie, B 94% der Theorie. (F. P. 906 058 vom 24/7. 1944, ausg. 21/12. 1945. D. Prior. 24/7. 1943.) 813.658

Chemische Fabrik Jos. A. Benekiser G. m. b. H., Deutschland, *Milchsäure*. Wenn man Milchsäure aus Rohrzucker enthaltender Melasse mit einem Überschuß von Erdalkalimetallhydroxyden unter Druck u. bei Temp. über 100°, vorteilhaft Temp. zwischen 180 u. 190°, bei anschließender Umwandlung des Erdalkalimetallactats in die freie Säure herstellt, arbeitet man, um eine Verunreinigung der Milchsäure mit den durch die N-Verbb. der Melasse verursachten, schwer abscheidbaren, flüchtigen N-Verbb. auszuschalten, in der Weise, daß man einen solchen Überschuß an Erdalkalimetallhydroxyd verwendet, daß das Reaktionsgemisch noch am Ende der Rk. alkal. ist, u. daß man dann durch das alkal. Reaktionsprod. nach dem Erhitzen unter Druck Wasserdampf oder inerte Gase, wie N, schiebt, bis im Destillationsprod. flüchtige N-Verbb. prakt. nicht mehr nachzuweisen sind. — 400 (Gewichtsteile) einer Melasse (77,6° Balling), die 47,7% Saccharose enthält, sowie 400 Kalkmilch, die 93,2 CaO enthält, erhitzt man ca. 5 Stdn. lang in einem Rühr- oder Schüttelautoklaven bei einer Temp. von 185°, die einem Druck von 11 at entspricht, u. führt dann ca. 1 Stde. lang eine Wasserdampfdest. durch. Man filtriert die stark alkal. Suspension in der Wärme, um das nicht gelöste Ca-Hydroxyd u. die Zersetzungsp. abzutrennen, behandelt das filtrierte Prod. mit Aktivkohle u. dampft schließlich die hellgelbe, noch 1,45 gelöstes Ca-Hydroxyd enthaltende Fl. bis zu einer Lsg. mit 30% Trockensubstanz ein. Man versetzt mit der berechneten Menge Schwefelsäure u. filtriert. Die so erhaltene Milchsäure, die man durch weiteres Konzentrieren auf die gewünschte Stärke einstellen kann, ist zum Verbrauch genügend rein. Die Ausbeute ist

152 g; das entspricht 80,3% der in der Melasse enthaltenen Saccharose. (F. P. 906 297 vom 4/8. 1944, ausg. 28/12. 1945. D. Prior. 9/6. 1943.) 813.680

Chemische Werke Aussig-Falkenau G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung von Milchsäurenitril in kontinuierlichem Verfahren*. Man setzt *Acetaldehyd* laufend im Gleich- oder im Gegenstrom mit so kleinen Mengen an *gasförmiger HCN* um daß sie nicht oder nur eben zur völligen Umsetzung des jeweils örtlich vorhandenen Aldehyds ausreichen, u. zieht das entstehende Nitril laufend ab. Dieses kann in den Kreislauf zurückgeführt werden u. als Lösungsm. für den Aldehyd dienen. — Z. B. läßt man stündlich durch ein senkrechtcs, mit Füllkörpern versehenes Rohr von oben 10 kg *Acetaldehyd* u. 2,3 kg 0,5n *NaOH* fließen u. von unten 5,7 m³ *gasförmige HCN* strömen, wobei man die Temp. an keiner Stelle über 80° ansteigen läßt, sammelt unten das Nitril u. pumpt es zurück. — Zeichnungen. (F. P. 897 791 vom 3/9. 1943, ausg. 30/3. 1945. D. Prior. 28/11. 1942.) 832.680

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Lactonen*. Halogen-carbonsäurenitrile, in denen das Halogenatom u. die Nitrilgruppe durch mehrere C-Atome getrennt sind, werden mit W. u. gegebenenfalls in Ggw. von Mineralsäuren oder von Halogenwasserstoff entfernenden oder bindenden Mitteln (Aktivkohle, Na₂CO₃ usw.) sowie von Lösungsmitteln erhitzt, u. zwar im allg. unter Druck auf oberhalb 100° liegende Temp., z. B. auf 150—200°. — 50 (Teile) δ -*Chlorvaleriansäurenitril* werden mit 80 W. im geschlossenen Gefäß auf 180° erhitzt. Die obere der beiden Schichten des Reaktionsgemisches enthält ca. 60% δ -*Valerolacton* u. ca. 40% eines *Polymeren* neben sehr geringen Mengen an *Oxyvaleriansäure*. — Aus *1-Brom-3-cyanopropan Butyrolacton*; aus *1-Brom-14-cyanotetradecan*, Kp._{0,2} 155—160°, *15-Pentadecanolacton* als öliges Prod. vom Kp._{0,2} 128—138°, das starken *Moschusgeruch* hat (außerdem *polymere Ester*). (F. P. 898 017 vom 13/9. 1943, ausg. 9/4. 1945. D. Prior. 9/10. 1941.) 832.682

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Dicarbonsäuren*. Man erhält in guter Ausbeute ein Gemisch von γ -*Oxypimelinsäure* oder ihrem *Lacton* (I) mit *Pimelinsäure* (II), wenn man wasserlös. Salze, bes. Alkalisalze, von γ -*Ketopimelinsäure* unter Druck u. bei erhöhter Temp. in Ggw. von Cu-Chromit, RANEX-Ni u. dgl. hydriert. Das Mengenverhältnis der beiden Reaktionsprodd. hängt von den Reaktionsbedingungen ab. Obere Temperaturgrenze: ca. 270°. — Z. B. löst man in einer Lsg. von 70 (Teilen) Na₂CO₃ in 250 W. 78 γ -*Ketopimelinsäuredilacton* u. hydriert in Ggw. von 5—10 Katalysator bei 180° u. 200 at. Ausbeute: 63 I u. 3—5 II. (F. P. 905 651 vom 5/7. 1944, ausg. 11/12. 1945. D. Prior. 25/3. 1943.) 832.697

Spolek Pro Chemickou A Hutni Vyrobu (Verein für Chemische und Metallurgische Produktion), Tschechoslowakei, *Herstellung von aliphatischen Dicarbonsäuren mit mindestens 7 C-Atomen* durch elektrolyt. Red. der entsprechenden Ketodicarbonsäuren. Die Red. erfolgt in einem durch ein Diaphragma isolierten Kathodenraum bei Ggw. von verd. Mineralsäure, gegebenenfalls unter Zusatz von die Löslichkeit begünstigenden organ. Stoffen, wie A., u. unter Verwendung von Kathoden aus Pb, Hg oder Cd. — Z. B. werden 100 g γ -*Ketopimelinsäure* in 600 ccm 50%ig. H₂SO₄ gelöst u. an isolierter Pb-Kathode bei 50° u. 1—10 Amp/qdm reduziert; 80% Ausbeute an *Pimelinsäure*. — Aus γ - γ' -*Diketosebaminsäure Sebaminsäure* in 75%ig. Ausbeute. — Aus β -*Acetylglutarsäure* (*2-Butanon-4-carbonsäure-3-essigsäure*) β -*Äthylglutarsäure*. — *Acetondicarbonsäure* (β -*Ketoglutarsäure*) oder α -*Ketoglutarsäure* können auf diese Weise nicht zu *Glutarsäure* red. werden. (F. P. 908 727 vom 19/11. 1943, ausg. 17/4. 1946. D. Prior. 4/12. 1942.) 832.697

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Maleinsäureanhydrid (I) und seinen Chlorsubstitutionsprodukten*. Cl₂ wird in fl. Phase bei erhöhter Temp. in *Bernsteinsäureanhydrid* (II) eingeleitet. Je nach der Menge Cl₂ u. den Reaktionsbedingungen erhält man I, *Mono-* oder *Dichlormaleinsäureanhydrid*. Die Doppelbindung bleibt erhalten; Mono- oder Polychlorbernsteinsäureanhydride entstehen nicht. Man arbeitet bei ca. 150 bis 195° oder unter erhöhtem Druck bei 210—250°. II kann in geschmolzenem oder gelöstem Zustand eingesetzt werden. Als inertes Lösungsm. bewährt sich z. B. Nitrobenzol. Cl₂ wird möglichst fein verteilt u. mit solcher Geschwindigkeit eingeleitet, daß die abziehende HCl kaum Cl₂ enthält. — Will man fast ausschließlich I gewinnen, so muß pro Mol II weniger als 1 Mol Cl₂ absorbiert werden. Chlorierungskatalysatoren, wie Fe u. Salze, Sb, Bi, Zn u. Halogenide, können verwendet werden. I wird aus dem Reaktionsgemisch nach Verdampfung von HCl durch Dest. isoliert. — Soll hauptsächlich *Monochlormaleinsäureanhydrid* (III) entstehen, wendet man ca. 2,2 Mol Cl₂ an; chloriert man so lange, bis 3 Mol Cl₂ auf II eingewirkt haben, entsteht vorwiegend *Dichlormaleinsäureanhydrid* (IV). Das bei n. Temp. fl. III kann von dem festen IV durch Filtrieren getrennt werden. III u. IV können auch stufenweise hergestellt werden, indem zunächst I gebildet u. dieses dann weiterchloriert wird. Das Verf. läßt sich kontinuierlich gestalten, etwa derart, daß II u. Cl₂ in gleicher Richtung oder im Gegenstrom durch einen Reaktionsraum

geleitet werden. — In eine Schmelze von 100 (Teilen) II werden bei 160—170° 60 Cl₂ fein verteilt eingeleitet; das Gemisch wird dann 1 Stde. auf 180° erhitzt u. bei 20 mm Hg fraktioniert. 58 I, 5 III u. 36 unverändertes II. — Weitere Beispiele. (F. P. 898 360 vom 29/9. 1943, ausg. 20/4. 1945. D. Prior. 10/2. 1941.) 832.704

Prix-Arbeitsgemeinschaft, Deutschland, *Herstellung von Aminosäuren*. Lactame mit mehr als 6 Ringgliedern werden in Lsg. mit Alkali- oder bes. mit Erdalkalibasen erhitzt u. die entstehenden Salze zu den freien Säuren zerlegt. — Z. B. löst man 100 g *Caprolactam* (I) in 24 cm³ W., erhitzt die Lsg. mit 40 g Ca(OH)₂ 30 Stdn. zum Sieden, leitet CO₂ ein, trennt CaCO₃ ab, engt die Lsg. ein, entfernt I mit Äthylalkohol. Ausbeute: 80 g *Aminocapronsäure*. (F. P. 897 991 vom 10/9. 1943, ausg. 6/4. 1945. D. Prior. 28/10. 1942.) 832.836

Prix-Werke Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Aminosäuren*. Oxime von cycl. Ketonen werden, gegebenenfalls in Ggw. von Lösungsmitteln, mit Oleum zu Lactamen umgelagert u. diese nach Verdünnung hydrolysiert. — Z. B. löst man 40 g *Cyclohexanonoxim* in 150 ccn Perchloräthyl, rührt die Lsg. langsam unter Kühlung in 60 ccn Oleum ein, so daß die Temp. nicht über 80° steigt, verdampft das Lösungsm. im Vakuum, gießt die Lsg. auf 500 g Eis, kühlt ab, neutralisiert mit Ba(OH)₂, filtriert, engt ein. *ω-Aminocapronsäure*. (F. P. 903 790 vom 28/4. 1944, ausg. 15/10. 1945. D. Prior. 2/6. 1943.) 832.836

Bata A. G., Tschechoslowakei, *Herstellung von durch Beckmann-Umlagerung erhältlichen Erzeugnissen oder ihren hydrolytischen Spaltungsprodukten*. Man kann direkt von den Oxoverbb. ausgehen u. die Verwendung der definierten Oxime umgehen, wenn man aus der Elektrod. von HNO₃ hervorgehende konz. Lsgg. mit den Oxoverbb. umsetzt. Dabei entstehen unmittelbar die BECKMANN-Umlagerungsprodukte. Oleum kann zugefügt werden. Das Verf. läßt sich kontinuierlich durchführen. — Beispiele für die Umlagerung von *Cyclohexanon* in *ε-Caprolactam* u. die partielle Hydrolyse zu *ε-Aminocapronsäure*. (F. P. 891 437 vom 22/2. 1943, ausg. 7/3. 1944. D. Prior. 20/4. 1942.) 832.836

Prix-Arbeitsgemeinschaft, Deutschland, *Herstellung von Oxalylaminocarbonsäuren*. Beim Erhitzen von mehr als 6 Ringglieder enthaltenden Lactamen mit Oxalsäure entstehen cycl. Spaltprodd., die für die *Herst. von Kunstmassen, Klebstoffen usw.* verwendet werden können. — Z. B. erhitzt man 226 g *Caprolactam* u. 252 g *Oxalsäure* unter Rückfluß 30 Stdn. auf 250°. Durch fraktionierte Krystallisation erhält man die *Oxalylverbindung*. (F. P. 897 992 vom 10/9. 1943, ausg. 6/4. 1945. D. Prior. 28/10. 1942.) 832.838

Thüringische Zellwolle Akt.-Ges. und Zellwolle- & Kunstseide-Ring G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung von Harnstoffgruppen enthaltenden Dicarbonsäuren* der allg. Zus. HOOC-(CH₂)_n-NH-CO-NH-(CH₂)_n-COOH, wobei n = 1, 2 oder 3 usw. ist, durch Behandlung der Lsgg. von Aminosäuresalzen mit COCl₂. — Z. B. neutralisiert man mit NaOH eine wss., verd. H₂SO₄, die 5—10% *ε-Aminocapronsäure* enthält (durch BECKMANNsche Umlagerung von Cyclohexanonoxim mit 80%ig. H₂SO₄ zu *ε-Aminocaprolactam* u. Verseifung mit W. bei Siedehitze erhalten), bringt sie auf ein pH, das etwa demjenigen einer Lsg. analoger Konz. von *ε-aminocapronsäurem* Na entspricht, leitet COCl₂ ein oder schüttelt mit einer Lsg. von techn. COCl₂ in Toluol. Hierbei bildet sich sofort ein weißer, krystallin. Nd. von *Carbamid-N,N'-dicapronsäure*. Die Fällung kann auch über schwer lösl. Salze, z. B. Erdalkalisalze, erfolgen. — Die neuen Verbb. können mit sich selbst oder mit Diaminen zu *Polyamiden* kondensiert werden; auch eignen sie sich zur Isolierung der als Ausgangsstoffe verwendeten Aminosäuren, da sie die Harnstoffgruppe bei der Verseifung sehr leicht wieder abspalten. (F. P. 895 065 vom 28/5. 1943, ausg. 15/1. 1945. D. Prior. 30/5. 1942.) 832.844

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Burritt S. Lacy, Harlan A. Bond und Wilbie S. Hinegardner**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Dicyan*. 2 Mol HCN werden mit 1 Mol Cl₂ in Ggw. eines Oberflächenkatalysators, wie akt. Kohle u. Silicagel, auf 200—1000°, vorzugsweise 200—300°, erhitzt. Man kann auch zunächst HCN mit Cl₂ unterhalb 200° zu CNCl umsetzen u. dieses mit mehr HCN dann bei höheren Temp. (400—700°) in (CN)₂ überführen. (A. P. 2 399 361 vom 2/11. 1942, ausg. 30/4. 1946.) 802.1002

* **Imperial Chemical Industries Ltd.**, übert. von: **Terence N. Montgomery**, *Cyanwasserstoffsäure* erhält man dadurch, daß man NH₃ mit einem Überschuß an Luft in Ggw. eines NH₂-Oxydationskatalysators oxydiert, die erhaltenen NO enthaltenden Gase kühlt, sie bei höheren Temp. unterhalb 250° mit einem KW-stoff vermischt u. das erhaltene Gasmisch in einen Katalysatorraum führt, der als Katalysator ein Metall der Pt-Gruppe enthält. — Die zur Durchführung des Verf. erforderliche App. wird beschrieben. (E. P. 570 208, ausg. 27/6. 1945.) 813.1004

American Cyanamid Co. und George Henry Foster, V. St. A., Herstellung von Cyanamid (I). Ca-Cyanamid (II) wird nach u. nach in W. oder eine Lsg. von I gegeben, während man CO_2 , schweflige oder Schwefelsäure oder ein anderes Fällungsmittel für Ca zusetzt, über der Lsg. eine CO_2 -Atmosphäre aufrecht erhält u. die Zugabe von II derart regelt, daß das pH der Lsg. zwischen 4 u. 7,2, vorzugsweise zwischen 4 u. 4,5 liegt. Die Temp. wird zwischen 0 u. 55° gehalten. Die so erhältlichen Prodd. weisen einen Geh. von nicht mehr als 1—3% Dicyandiamid (III) auf. — Z. B. gibt man in einen Behälter 90,7 kg W., mit Hilfe eines TRAYLOR-Vibrators pro Stde. 15,6 kg II (insgesamt 23,5 kg), außerdem ziemlich schnell 23,2 kg festes CO_2 , red. das pH auf 4—6,5, filtriert, wäscht den Filterkuchen wiederholt mit dem Filtrat, usw. Geh. an III: 1,5%. — Vorrichtung. (F. P. 912 636 vom 20/7. 1945, ausg. 14/8. 1946. A. Prior. 12/6. u. 23/6. 1942.) 832.1008

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Melamin (I) und seinen N-Substitutionsprodukten. Ca-Cyanamid (II) wird zunächst durch Behandlung mit der beinahe theoret. Menge W. in Dicyandiamid (III) umgewandelt, das Reaktionsprod. mit einem wasserfreien Lösungsm. für III u. die erhaltene Lsg. (gegebenenfalls ohne Abtrennung des III) mit NH_3 oder einem seiner organ. Deriv. umgesetzt. Als Lösungsm. eignen sich aliph. Alkohole, wie Methanol u. Glykol, ferner wasserfreies NH_3 ; als Deriv. von NH_3 prim. oder sek. Amine der aliph., aliph.-aromat., hydroaromat. u. aromat. Reihe. Die Extraktion mit fl. NH_3 wird z. B. im Autoklaven vorgenommen, gegebenenfalls unter Verwendung einer Serie von Filterpressen. Der noch etwas Stickstoff enthaltende Extraktionsrückstand kann als Düngemittel benützt werden. — Z. B. werden 2000 (Teile) II (20,5% N) mit 300 W. innerhalb 3 Stdn. in einer Mischvorr. unter Kühlung versetzt u. die M. 10 Stdn. verrührt. Dann trägt man unter Erwärmen auf 80° langsam 400 W. ein u. behält diese Temp. 24 Stdn. bei. Das graue, trockene Pulver, das hauptsächlich aus Ätzkalk, III u. Kohle besteht, wird in einer Filterpresse mit fl. NH_3 gewaschen, bis kein III mehr ungelöst bleibt. Die Lsg. wird durch Dest. auf 1000 Teile eingengt, langsam in einen auf 175° geheizten Autoklaven gepumpt u. der Druck bei etwa 50 at gehalten. Ausbeute: 500 I. (F. P. 897 267 vom 14/8. 1943, ausg. 16/3. 1945. D. Prior. 15/8. 1942.) 832.1020

American Cyanamid Co., Joseph Hayes Paden und Johnstone Sinnott Mackay, V. St. A., Herstellung von Melamin durch Erhitzen von Harnstoff u./oder NH_4 -Cyanat u./oder Guanylarnstoff u./oder den therm. Spaltprodd. dieser Verb. (Biuret, Cyanursäure, Ammelid, Ammelin, NH_3 usw.) auf Temp. von mindestens 270° , vorzugsweise mindestens 300° , in Ggw. von NH_3 . Im allg. wird die Rk. bei dem sich automat. einstellenden erhöhten Druck durchgeführt. Das Verf. kann im Kreislauf ausgeführt werden, wobei NH_3 u. CO_2 gesammelt u. zu Harnstoff umgesetzt werden; dieser wird als Ausgangsstoff für weitere Ansätze verwendet oder kontinuierlich in die Reaktionszone zurückgeführt. — Beispiele. (F. P. 913 384 vom 14/8. 1945, ausg. 5/9. 1946. A. Prior. 17/7. 1943.) 832.1020

American Cyanamid Co. und Victor L. King, V. St. A., Herstellung von Melamin durch Erhitzen von Cyanamid oder Dicyandiamid mit wasserfreiem NH_3 im Autoklaven. Man erhält ein von alkal. Zwischenprodd., wie Guanidin, Biguanid u. Guanylarnstoff, freies Prod., wenn man den Autoklaveneinhalt, bevor er sich als fester Kuchen auf einem Filter sammeln kann, auswäscht. Am einfachsten wird dies so erreicht, daß der Gesamteinhalt in eine bestimmte Menge an kaltem oder lauwarmem W., an wss. Lsg. oder anderen, die Verunreinigungen herauslösenden Fl., z. B. A., entleert wird. Die M. kann auch in eine Trockenkammer gebracht u. dort mit kalten oder warmen Gasen im Gegenstrom behandelt werden. In jedem Falle wird die Kuchenbildg. vor der Auswaschung verhindert. Die sehr reinen Prodd. eignen sich bes. für die Herst. von harzartigen Kondensationsprodd. mit Formaldehyd, die als Überzugsmassen usw. verwendet werden. (F. P. 915 246 vom 2/10. 1945, ausg. 30/10. 1946. A. Prior. 10/7. 1940.) 832.1020

American Cyanamid Co. und Andrews Clement Wintringham, V. St. A., Fabrikation von Melamin (I). Man erhitzt in einem Autoklaven eine Charge von Cyanamid (II) oder Dicyandiamid (III) in einem fl. Lösungsm., das wasserfreies NH_3 umfaßt, z. B. in Methanol, trennt I vom Lösungsm. ab u. löst in diesem weitere Mengen an II u. III für eine neue Charge u. verhindert die durch die Anwesenheit von Carbonatradikal bedingte Korrosion des Autoklaven sowie die Verunreinigung von I durch Metall dadurch, daß man nach der Abtrennung von I, jedoch vor der Bldg. der neuen Charge dem Lösungsm. ein Alkali, wie NaOH, zusetzt, das sich leichter als NH_3 mit Kohlensäure bindet. Das Alkali muß in einer Menge zugegeben werden, die größer als die zur Bindung der gesamten anwesenden Kohlensäure erforderliche Menge ist. Das Lösungsm. wird dann durch Dest. von dem Alkali befreit. — Vorr. für kontinuierliches Verfahren. (F. P. 913 087 vom 3/8. 1945, ausg. 28/8. 1946. A. Prior. 10/4. 1942.) 832.1020

* **British Industrial Plastics Ltd., Melamin** wird in einem Autoklaven durch Erhitzen einer Lsg. von Cyanamid oder Dicyandiamid in fl. NH_3 hergestellt. Während der Rk.

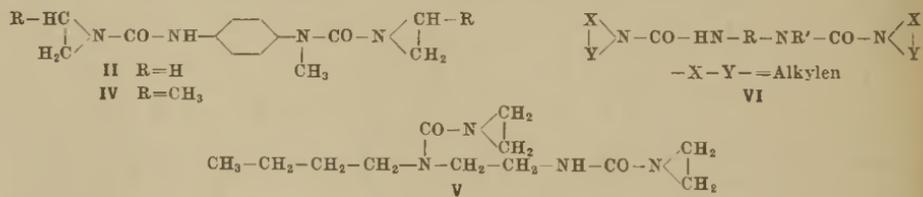
wird gerührt mit einem Rührer, dessen Lager mit einem wasserlös. Schmiermittel, z. B. Glycerin, geschmiert ist. Das anfallende Prod. wird mit W. gewaschen. (E. P. 557 622, ausg. 29/11. 1943.) 820.1020

* **Canadian Industries Ltd.**, übert. von: Charles P. Spaeth, *Harnstoffnitrat*. Man löst Harnstoff in CH_3COOH oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ u. behandelt die Lsg. mit HNO_3 . (Can. P. 428 517, ausg. 3/7. 1945.) 813.1054

Knoll A. G. Chemische Fabriken, Deutschland, *Herstellung von Alkylharnstoffen*. Mol. Mengen von prim. Amin werden bei bestimmter, je nach dem gewünschten Reaktionsprod. gewählter Temp. gasförmig in geschmolzenen Harnstoff eingeleitet. Man erhält so in prakt. quantitativer Ausbeute Mono- u. Dialkylharnstoffe. Zweckmäßig bedient man sich mehrerer Reaktionsgefäße, die zu einer Batterie vereinigt u. in Reihe geschaltet werden. Auf diese Weise kann man kontinuierlich arbeiten. — Z. B. leitet man durch eine Reihe von 3 Behältern mit je 100 g Harnstoff (I) in 2 Stdn. 158 g gasförmiges Methylamin (II) bei 140° , wobei jeweils der 1. Behälter, sobald dort die Rk. beendet ist, abgenommen, frisch gefüllt u. am Ende wieder angeschlossen wird. *Monomethylharnstoff*. — Unter Verwendung von 310 g II u. dreimal 100 g I entsteht bei 160° in 4 Stdn. *symm. Dimethylharnstoff*. (F. P. 894 462 vom 5/5. 1943, ausg. 26/12. 1944. D. Prior. 12/5. 1942.) 832.1054

Knoll A. G. Chemische Fabriken, Deutschland, *Herstellung von Monomethylharnstoff oder symmetrischem Dimethylharnstoff*, dad. gek., daß man auf Harnstoff (I) unter Druck bei 110 – 120° oder bei 140 – 145° mol. Mengen einer wss. Lsg. von Methylamin (II) einwirken läßt. — 100 g I werden mit 150 cm^3 einer 35%ig. I-Lsg. im Autoklaven 2 Stdn. auf 110 – 120° erhitzt. 85%ig. Ausbeute an Monomethylharnstoff. — Aus 100 g I u. 300 cm^3 25%ig. II-Lsg. bei 140 – 145° (25 at) Dimethylharnstoff (85%ig. Ausbeute). (F. P. 894 530 vom 6/5. 1943, ausg. 27/12. 1944. D. Prior. 12/5. 1942.) 832.1054

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung wasserlöslicher Verbindungen, die der Reihe der Dialkylharnstoffe angehören* (Formel VI). Man setzt mit α, β -Alkylendaminen, bes. mit Äthylenimin (I), in Ggw. säurebindender Mittel Verb. der allg. Formel $\text{OCN-R-NR}'\text{-COCl}$, in der R einen zweiwertigen organ. Rest, bes. einen aliph., hydroaromat. oder aromat. KW-stoff-Rest, u. R' einen Alkylrest bedeuten, um. Die als Ausgangsstoffe dienenden Isocyanatocarbaminsäurechloride werden durch Behandlung von monoalkylierten Diaminhydrochloriden mit COCl_2 gewonnen. — Die Rk. kann in W. oder organ. Lösungsmitteln, wie Ae., PAe., CH_2Cl_2 , Aceton. Bzl., durchgeführt werden. — Z. B. gibt man zu der Suspension von 300 (Teilen) wasserfreiem Aceton, 30 Na-Acetat u. 20 I tropfenweise unter kräftigem Rühren bei unterhalb 0° liegenden Temp. 42 *4-Isocyanatophenylmethylcarbaminsäurechlorid* (III) in 200 Aceton, filtriert nach 1 Stde., engt im Vakuum bis zur beginnenden Krystallisation ein u. kühlt ab. Diäthylenharnstoff der Zus. II, F. 125–127°. — Aus I u. *4-Isocyanatophenyläthylcarbaminsäurechlorid* eine Verb. vom F. 105°. — Aus Propylenimin u. III die Verb. IV, zähes Harz. — Aus I u. *Butyl- β -isocyanatoäthylcarbaminsäurechlorid* V, klares Öl. — Verwendung für



die Behandlung von natürlichen u. künstlichen Fasern; zur Verbesserung von plast. Massen; in der Papier- u. Lederindustrie. (F. P. 903 670 vom 25/4. 1944, ausg. 11/10. 1945. D. Prior. 4/11. 1942.) 832.1054

Bata A. G., Tschechoslowakei, *Herstellung von Ureidocarbonsäuren* der allg. Formel $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{R}\cdot\text{COOH}$, in der R einen KW-stoff-Rest bedeutet, werden durch Erhitzen von Harnstoff (I) mit ω -Aminocapronsäuren in Ggw. von ca. stöchiomet. Mengen Alkalilauge u. einer zur Lsg. der Ausgangsstoffe gerade ausreichenden Menge W. gewonnen. — Z. B. löst man 20 (Teile) ω -Aminocapronsäure, 20 I u. 10 NaOH in 100 W., erhitzt 9 Stdn. zum Sieden, verjagt NH_3 , filtriert, gibt Säure zu. ϵ -Ureidocapronsäure, F. 175,5–176°. (F. P. 903 848 vom 28/4. 1944, ausg. 18/10. 1945. D. Prior. 6/5. 1943.) 832.1056

* **American Cyanamid Co.**, *Krystallisiertes Nitroguanidin*. Eine wss., 7,5%ig. Nitroguanidin-Lsg., deren pH -Wert auf 8,0 eingestellt u. die auf mindestens 95° erwärmt worden ist, versetzt man mit 0,3–3,0% einer H_2O -lös., N-haltigen Substanz, wie

$(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$. Beim Abkühlen der Lsg. fällt Nitroguanidin in Krystallen aus, deren Breite weniger als 5μ u. deren Länge nicht mehr als 100μ beträgt. Die Krystalle werden mit einem Netz- oder Dispergiermittel gewaschen. (E. P. 572 231, ausg. 28/9. 1945.)

813.1061

American Cyanamid Co., New York, N. Y., **Charles P. Davis,** Stamford, Conn., V. St. A., *Sprühtrocknung.* Nach den Beispielen werden 7—8% ig. 95—110° heiße wss. Lsgg. von Nitroguanidin auf die mit 8—9000 Umdrehungen je Min. rotierende Scheibe eines Sprühturmes geleitet. Durch die feinste Vernebelung der Lsgg. bilden sich sehr kleine Krystalle, die aus der Mutterlauge herausfiltriert werden. Eingehende Beschreibung der Vorrichtung. Abbildungen. (A. P. 2 396 689 vom 10/12. 1942, ausg. 19/3. 1946.)

823.1061

* **American Cyanamid Co.,** übert. von: **George H. Foster** und **Henry P. Callahan,** *Nitroguanidintetrasulfat.* Man behandelt Guanidinnitrat (1 Gewichtsteil) mit 2,0—2,3 einer 90—98% ig. H_2SO_4 bei einer Temp., die zwischen 30° u. dem Zersetzungspunkt des Prod. liegt. (Can. P. 427 627, ausg. 22/5. 1945.)

813.1061

American Cyanamid Co., **Joseph Hayes Paden** und **Alexander Fiske MacLean,** V. St. A., *Herstellung von asymmetrisch substituierten Guanidinen (mono- und disubstituierten Guanidinen).* Eine wss. Lsg. von Cyanamid (I) wird mit einem prim. oder sek. Amin in Ggw. eines Salzes diesesamins umgesetzt. Das Amin soll eine Dissoziationskonstante von mindestens $1 \cdot 10^{-6}$ haben; geeignet sind z. B. *Methyl-, Dimethyl-, Äthyl-, n-Butyl-, Di-n-butyl-, Isoamyl-, Benzyl-, Phenyläthyl-, N-Äthylbenzyl-, Octyl-, Lauryl-, Stearyl-, Cyclohexyl-, Monoäthanolamin, Morpholin u. ihre Sulfate, Nitrate, Hydrochloride, Acetate, Propionate, Carbonate, Carbamate, Succinate, Phthalate usw.* Die Konz. an I soll, wenigstens zu Beginn der Rk., niedrig gehalten werden; zweckmäßig fügt man die I-Lsg. zu dem Gemisch desamins u. seines Salzes mit solcher Geschwindigkeit, daß während der ersten Phasen der Rk. nicht mehr als $\frac{1}{4}$ Mol nicht umgewandeltes I pro 1 Mol nicht umgewandeltes Amin in dem Gemisch vorhanden ist. Die Reaktionstemp. soll 80—170°, das p_{H} mindestens 8 betragen. Die I-Lsg. enthält 5—80% I; pro 1 Mol Aminalsatz sind 0,05—1 Mol freies Amin anwesend. Die Rk. verläuft wahrscheinlich wie folgt: $\text{R} \cdot \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CN} \rightarrow \text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} (= \text{NH}) \cdot \text{NH}_2$; $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} (= \text{NH}) \cdot \text{NH}_2 + \text{R} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HX} \rightarrow \text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} (= \text{NH}) \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HX}$; $\text{R} \cdot \text{NH}_2 + \text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} (= \text{NH}) \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HX} \rightarrow \text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} (= \text{NH}) \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HX}$ (R = KW-stoff-Rest desamins; X = Anion der Säure). — Z. B. gibt man unter Kühlung zu 13 Liter W. 7000 g konz. H_2SO_4 u. eine Menge von 4,5 kg *Methylamin* (II), erhitzt die erhaltene *Methylaminsulfat*lg. ($p_{\text{H}} = 10$) im Autoklaven auf 170°, pumpt in 2 Stdn. 23,6 kg einer 23,1% ig. I-Lsg. ein, leert aus, kühlt u. filtriert. Die Lsg. von *Methylguanidinsulfat* wird im Vakuum bei 50—60° eingedampft u. durch Krystallisieren usw. aufgearbeitet. — Aus II u. *Monomethylamin*nitrat *Monomethylguanidinnitrat*. — Aus *Monobutylamin* (III) u. seinem Nitrat *Monobutylguanidinnitrat*. — Aus *Di-n-butylamin* u. seinem Nitrat *asymm. Di-n-butylguanidinnitrat*. — Aus *Piperidin* u. seinem Nitrat *N,N-Pentamethylenguanidin*. — Weitere Beispiele für die Rk. von II u. *Methylammoniummethylcarbamate*; von III u. *Butylaminhydrochlorid* zu *Monobutylguanidinhydrochlorid* (hieraus freie Base, dann mit CO_2 das *Bicarbonat*); von *Octadecylamin* u. seinem *Hydrochlorid* zu einem Prod., das mit CO_2 *Octadecylguanidincarbonat* liefert. (F. P. 914 166 vom 10/9. 1945, 1/10. 1946. A. Prior. 11/8. 1944.)

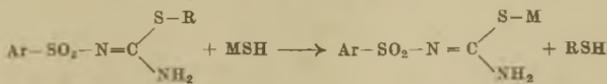
832.1061

Bata A. S., Böhmen-Mähren, *Thioharnstoff.* Die Einw. von H_2S auf Ca-Nitrid erfolgt in Ggw. von Anilin, u. die Zers. des gebildeten CaS mit H_2SO_4 wird mit einer 10—30% ig. Säure vorgenommen. Z. B. versetzt man 75 kg Ca-Nitrid mit 300 kg W., rührt 15 Min., wobei das entstehende C_2H_2 abgeführt wird, gibt 1,85 kg Anilin hinzu, leitet 18,5 kg H_2S ein, wobei die Temp. durch Kühlung auf 45—50° gehalten wird, rührt 30 Min., versetzt mit 296 kg 25% ig. H_2SO_4 , wobei wiederum die M. auf 45—50° gekühlt wird, rührt nochmals 30 Min. u. entwässert durch Dest. im Vakuum bei höchstens 60°. Dann wird der entstandene *Thioharnstoff* durch Krystallisation, Zentrifugieren u. Trocken in üblicher Weise aufgearbeitet. (F. P. 899 733 vom 12/11. 1943, ausg. 8/6. 1945. D. Prior. 10/11. 1942.)

809.1072

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc (Erfinder: **Pierre Viaud**), Frankreich, *Herstellung von Arylsulfonylthioharnstoffderivaten* durch Behandlung eines am S durch einen Alkyl- oder Aralkylrest substituierten Arylsulfo-N-isothioharnstoffs mit einem Metall-, bes. einem Alkali- oder Erdalkalidihydrosulfid u. anschließende Zerlegung des Metallsalzes durch Säure.

Die Rk. verläuft nach nebenst. Schema. (Ar ist ein gegebenenfalls substituiertes Arylrest, R ein substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl- oder Aralkylrest, M ein Metall.) Am Arylrest befindliche Substituenten können umgewandelt, z. B. Acyl-



aminogruppen entacetyliert werden. — Die Ausgangsstoffe werden durch Kondensation von Arylsulfochloriden mit Salzen von Alkyl- oder Aralkyl-S-isothioharnstoffen bei Anwesenheit von Alkali gewonnen. — Z. B. mischt man 25 g *p*-Aminobenzolsulfo-*N*-methyl-S-isothioharnstoff (I) mit 190 cm³ einer alkoh. NaSH-Lsg., die durch Sättigung von 2 n Na-Äthylat-Lsg. bei 20° mit H₂S gewonnen wird, erhitzt unter Rühren im geschlossenen Gefäß 1 Stde. auf 100°, nimmt nach dem Abkühlen mit 600 cm³ W. von 35–40° auf, filtriert, säuert das Filtrat an. *p*-Aminobenzolsulfonylthioharnstoff (III), Zers. bei 200°. I durch Entacetylierung von *p*-Acetylaminobenzolsulfonyl-*N*-methyl-S-isothioharnstoff (II), der aus *p*-Acetylaminobenzolsulfochlorid (VI) u. einem Salz von Methyl-S-isothioharnstoff gewonnen wird. — Aus II *p*-Acetylaminobenzolsulfonyl-*N*-thioharnstoff (IV), F. 228°, dann III. — Aus Benzolsulfo-*N*-methyl-S-isothioharnstoff Benzolsulfo-*N*-thioharnstoff, F. 138°. — Aus *p*-Acetylaminobenzolsulfo-*N*-benzyl-S-isothioharnstoff (V) die Verb. IV, dann II. V wird aus VI u. *S*-Benzylisothioharnstoffhydrochlorid hergestellt. (F. P. 913 913 vom 13/3. 1942, 832.1072)

* Donald P. Joung, *Cycloaliphatische Dioxyverbindungen*. Dioxyderiv. von Cyclopentan, Cyclohexan u. Cycloheptan sowie ihrer Alkylsubstitutionsprodd., in denen die OH-Gruppen an benachbarte Ring-C-Atome gebunden sind, erhält man durch katalyt. Hydrierung der entsprechenden Monoxyderiv. des Cyclopentanons, Cyclohexanons oder Cycloheptanons oder ihrer Alkylsubstitutionsprodd., in denen die OH-Gruppe an ein C-Atom gebunden ist. das der Keton-CO-Gruppe benachbart ist. Die Hydrierung des Oxyketons wird in Ggw. von Ni oder Co bei 120–170° u. einem H₂-Druck von 70–200 at durchgeführt. (E. P. 576680, ausg. 15/4. 1946.) 813.1118

* Horace F. Oxley, E. B. Thomas und Frank S. Nichols, *Äthylbenzol* erhält man dadurch, daß man Bzl. mit 2–5 Gewichts-% wasserfreiem AlCl₃ versetzt u. bei 140–220° C₂H₄ mit dem C₆H₆ bei solch einem Druck in Berührung bringt, daß das C₆H₆ in fl. Phase erhalten bleibt. (E. P. 576 432, ausg. 3/4. 1946.) 813.1145

* Standard Oil Development Co., *Äthylbenzol*. Die Alkylierung von Bzl. mit Äthylen erfolgt in Ggw. von HF bei hohen Temp. u. Druken. Z. B. wird 1 Mol C₂H₄ mit 3,6 Mol Bzl. in Ggw. von 3 Mol HF mindestens 2 Std. unter 35 at Druck auf 165° erhitzt. Die Ausbeute an *Äthylbenzol* beträgt 49% (bezogen auf Äthylen). (E. P. 581 907, ausg. 29/10. 1946.) 809.1145

* Anglo-Iranian Oil Co., Stanley F. Birch und Raymond A. Lowry, *Gewinnung von Hemimellit* (I), Kp. 176°, aus Fraktionen, die noch Hydrinden, Kp. 178,3°, enthalten, durch katalyt. Hydrieren einer Fraktion vom Kp. 175–180°, in der I angereichert worden ist. Die Kpp. der hydrierten Trimethylbenzole u. der beigemischten anderen KW-stoffe liegen beträchtlich weiter voneinander entfernt als die Kpp. der ursprünglichen KW-stoffe, so daß die einzelnen Verb. leicht durch Fraktionieren voneinander getrennt werden können. (E. P. 569 836, ausg. 11/6. 1945.) 813.1145

* American Cyanamid Co., übert. von: Washington Hull, *p*-Cymol erhält man durch Dampfphasendehydrierung von monocycl. Terpenen, wie Dipenten, Limonen, Terpinolen usw., bei 425–525° in Ggw. eines Cr-Oxyd-Katalysators. Mit einer Beschickungsgeschwindigkeit von 10–100 cm pro Stde. pro 100 cm Katalysator werden bei 425–500° gute Ergebnisse erzielt. Gemischte Cr-Oxyd- u. Sn-Oxydkatalysatoren sind bes. geeignet. Die Verwendung von Katalysatorträgern mit hoher Oberflächenaktivität, z. B. aktiviertes Al₂O₃, granuliertes SiO₂-Gel, gebrannte Tonteilchen, TiO₂ u. Kieselgur, wird vorgeschlagen. (A. P. 2 388 359, ausg. 6/11. 1945.) 813.1147

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung gesättigter Amine aus ungesättigten Ketonen*. Aliphat. oder cycloaliphat. Ketone, die cycl. Substituenten enthalten, wie Benzalacetone (I), Dibenzalacetone, Kondensationsprodd. von Furfurol mit Aceton (II) oder Methyläthylketone, von Zimtaldehyd mit II, von Benzaldehyd mit Cyclohexanon usw., werden in Ggw. von NH₃ oder prim. Aminen katalyt. hydriert, u. zwar im allg. in Anwesenheit eines Lösungsm., wie Isopropylalkohol, Dekahydronaphthalin, Cyclohexanol, u. bei oberhalb 100° liegenden Temperaturen. Die entstehenden cycl. substituierten aliphat. oder cycloaliphat. Amine sind starke Basen u. eignen sich für die Verwendung als Heilmittel; für die Herst. von Schädlingsbekämpfungsm., Heil-, Textilhilfs-, Weichmachungsmitteln. Ihre Salze haben hydrotrope Eig. u. eignen sich als löslichmachende Mittel. — Z. B. löst man 335 (Gewichtsteile) I in 800 Isopropylalkohol, gibt 230 konz. NH₃-Lsg. zu u. reduziert in Ggw. etwas Ni-Mn-Fe-Katalysators, der zuvor reduziert worden ist, bei 120° u. 80 at H₂. — *γ*-Amino-*α*-phenylbutan, Kp.₁₀ 110–112°. (F. P. 895 755 vom 21/6. 1943, ausg. 2/2. 1945. D. Prior. 23/7. 1942.) 832.1162

N. V. Polak & Schwarz's Essenciefabrieken, Holland, *Herstellung von 2-Alkoxy-5-nitroanilinen und gegebenenfalls 2-Alkoxy-4-nitroanilinen, in denen die Alkoxygruppe mehr als*

2 C-Atome enthält. 2-A-O-Nitro-5- u. gegebenenfalls -4-aniline, in denen A eine Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Aralkenylgruppe mit mehr als 2 C-Atomen ist, werden dadurch gewonnen, daß acylierte oder nichtacylierte 2-A-O-Aniline vorsichtig nitriert werden. Ausschließlich die 2-Alkoxy-5-nitroaniline usw. entstehen, wenn mit HNO₃ von der D. 1,4 in Ggw. von konz. H₂SO₄ u. krystallisierbarer Essigsäure nitriert wird; dagegen bilden sich bei ausschließlicher Verwendung von HNO₃ (D. 1,4) die 4- u. 5-Nitroaniline nebeneinander. Die Trennung der beiden Isomeren geschieht z. B. in der Weise, daß in dem Gemisch der durch Nitrierung eines 2-Alkoxyacylanilins oder durch Acylierung eines Gemisches der entsprechenden Alkoxynitroaniline erhältlichen Alkoxynitroacylaniline das Isomere, in dem die Nitrogruppe in p-Stellung zur Acylaminogruppe steht, d. h. das 2-Alkoxy-4-nitroacylanilin, durch Erhitzen in absolt., alkoh. Lsg. u. in Ggw. geringer, katalyt. wirkender Mengen (z. B. 0,03—0,05 Mol) Alkoholat verseift wird. Die Acylgruppe spaltet sich unter Bldg. von Ester ab. Zweckmäßig verwendet man Alkohol u. Alkoholat, die der Alkoxygruppe entsprechen. Das andere Isomere bleibt dabei prakt. unverändert. Der Benzolkern kann noch weitere Substituenten, bes. Alkylgruppen, enthalten. — Z. B. gibt man 19,3 kg 2-n-Propyloxyacetanilid zu 200 HNO₃ (D. 1,4) von 0°, wobei man die Temp. unterhalb 10° hält, läßt 1 Stde. bei 0° stehen, verd. mit W., saugt das rohe Nitrierungsprod., das hauptsächlich aus 2-n-Propyloxy-4- u. -5-nitroacetanilid besteht, ab, wäscht es mit W., trocknet es u. erhitzt die M. (22,5 kg) 3 Stdn. mit 200 Liter einer 0,02nLsg. von Na-Propylat in Propanol zum Sieden. Dann dest. man das Lösungsm. größtenteils ab, behandelt den Rückstand mit überschüssiger 2nHCl, filtriert den ungelösten Teil ab, wäscht ihn mit verd. HCl u. W. u. trocknet ihn. 2-n-Propyloxy-5-nitroacetanilid, F. 202—203°; hieraus durch Kochen mit 2nHCl 2-n-Propyloxy-5-nitroanilin, F. 47,5—48,5°. Aus der salzsauren Lsg. durch Alkalisieren usw. 2-n-Propyloxy-4-nitroanilin, F. 60—61°. — Aus 2-Benzoyloxyacetanilid 2-Benzoyloxy-4- u. -5-nitroanilin. — Aus 2-n-Butyloxyanilin 2-n-Butyloxy-5-nitroanilin. — Weitere Beispiele. — Die Prodd. sind Süßstoffe, Lokalanästhetica u. Farbstoffzwischenprodukte. (F. P. 897 789 vom 3/9. 1943, ausg. 30/3. 1945. Holl. Prior. 1/10. 1942.) 832.1164

* Charles S. Gibson und Robert Kingam, *Organische Antimonverbindungen*, die eine oder mehr Arylgruppen mit dem Sb-Atom verknüpft enthalten, erhält man durch Behandlung einer Sb-Halogenverb., in der das Sb dreiwertig vorliegt, mit einem Diazoniumhalogenid in Ggw. eines organ. Lösungsm. u. unter Verwendung von Cu oder einer Cu-Verb., möglichst einer Cupro-Verb., als Katalysator. Die Herst. folgender Verb. ist beschrieben: (C₆H₅)₂SbO₂H (I), C₆H₅SbOCl₂, p-ClC₆H₄SbO₃H₂ (II), p-CH₃C₆H₄SbO₃H₂, m-O₂NC₆H₄SbOCl₂ u. 1-C₁₀H₇SbOCl₂. Alle Verb. außer I u. II werden in alkoh. Lsgg. erhalten. (E. P. 569 037, ausg. 2/5. 1945.) 813.1225

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von p-Nitroaryldisulfimiden*. Man kondensiert Halogenide oder Anhydride organ. Sulfonsäuren oder ihrer Substitutionsprodd. mit p-Nitroarylsulfamiden mit mindestens einem am Amino-N sitzenden H-Atom in wss. alkoh. Lsg.; man löst z. B. 202 (Gewichtsteile) p-Nitrobenzolsulfamid in 2000 W. unter Zugabe von 50 NaOH. In die auf 2° abgekühlte Lsg. führt man langsam unter Rühren 172 n-Butansulfonsäurechlorid ein, die vorzugsweise mit dem gleichen Vol. Aceton verd. sind. Durch Zusatz von Natronlauge hält man das Gemisch auf der gleichen Alkalitätsstufe. Nach Beendigung des Zusatzes rührt man noch ½ Stde. u. erhitzt nun auf 50°, säuert mit HCl bis zur stark kongosauen Rk. an, kühlt ab u. trocknet das gebildete p-Nitrobenzol-n-butandisulfimid. Einer besonderen Ausführungsform gemäß läßt man ca. 2 Mol p-Nitroarylsulfochlorid auf 1 Mol NH₃ oder eine entsprechende Menge irgendeines NH₃-Salzes in wss. alkal. Medium einwirken u. erhält auf diese Weise z. B. aus p-Nitrobenzolsulfochlorid p,p'-Dinitrodibenzoldisulfimid. Die Stoffe sind *Zwischenprodd. für die pharmazeut. Industrie*. (F. P. 900734 vom 20/12. 1943, ausg. 6/7. 1945. D. Prior. 12/9. 1939.) 819.1228

* Francis L. Rose und Imperial Chemical Industries Ltd., *Sulfonabkömmlinge*. Höhermol., in W. lösl. Derivv. des 4,4'-Diaminodiphenylsulfons erhält man, wenn man 4,4'-Diaminodiphenylsulfon mit wasserlösl. Salzen von Oxalkansulfonsäuren von der Formel R-CH(OH)-SO₃H, in der R eine Alkylgruppe von höchstens 3 C-Atomen bedeutet, umsetzt. (E. P. 556 901, ausg. 27/10. 1943.) 812.1232

Solvay Process Co., New York, N. Y., übert. von **Wendell W. Moyer**, Decatur, Ill., und **William C. Klingelhofer**, Van Buren, N. J., V. St. A., *Wiedergewinnung von Phenol*. Reaktionsgemische, die bei der Oxydation von Bzl. ohne Ggw. von Katalysatoren entstanden sind, z. B. durch Oxydation von Bzl. mit Luft im mol. Mengenverhältnis 0,1 : 4 bei 600—800° u. 0,5—2,0 atü, werden im Gegenstrom mit KW-stoffen bei 0,5—2,0 atü in einer Reaktionskolonne gekühlt u. gewaschen. Die Gastemp. soll beim Eintritt in die Kolonne 70—100°, beim Austritt 50—60° betragen u. die Temp. des KW-stoffs beim

Eintritt 40—60°, beim Austritt 70—100°. Bes. geeignet zum Auswaschen ist Bzl., da es sich durch fraktionierte Dest. leicht vom extrahierten Phenol trennen läßt. An Stelle von Bzl. lassen sich auch andere hydrophobe Phenollösungsmittel verwenden. Die Hauptmenge des Phenols aus dem Reaktionsgemisch geht dabei in das Lösungsm. über, nach seiner Abtrennung wird die Lsg. nach bekannten Verf. zur Wiedergewinnung der übrigen wertvollen Bestandteile aufgearbeitet. (A. P. 2367 731 vom 2/12. 1940, ausg. 23/1. 1945.) 805.1258

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: Aldo de Benedictis und Daniel B. Luten jr., Berkeley, Calif., V. St. A., *Trennung von 2.3.6-Trimethylphenol und 2-Methyl-4-äthylphenol*. Phenolhaltige Fraktionen von Steinkohlenteer werden so sulfoniert, daß sich nur Monosulfonsäuren, keine Polysulfonsäuren von 2.3.6-Trimethylphenol (I) u. 2-Methyl-4-äthylphenol (II) bilden. Die Säuren werden mit einer Salzlsg. ausgefällt u. I u. II durch selektive Hydrolyse getrennt freigemacht. Vor der Fällung können die Sulfonierungsprodd. durch Extraktion mit einem mit W. nicht mischbaren Lösungsm., z. B. PAe., chlorierten KW-stoffen oder einwertigen Alkoholen mit mehr als 5 C-Atomen von den un sulfonierten Verbb. getrennt werden. Hierzu benutzt man wss. Lsgg. von Alkali-, Erdalkali- oder Ammonsalzen mit einem Sättigungsgrad von mindestens 25, vorzugsweise 60—90%, wobei auch gleichzeitig die Sulfonsäuren von I u. II von anderen Sulfonsäuren getrennt werden. Die Sulfonierung wird erst mit 96% ig. H₂SO₄ ausgeführt, dann mit einem Gemisch aus 25% ig. H₂SO₄ + KHSO₄. Die Hydrolyse wird zunächst mit Dampf von 107° eingeleitet, bis das gesamte I abdest. ist. Wenn nur noch Dampf übergeht, wird die Temp. auf 113° gesteigert, um die Sulfonsäure von II zu hydrolysieren. Aus dem Destillat werden 8 Fraktionen herausgeschnitten, die 63 (%), 80, 86, 48, 10, 6 u. 6% I, Rest II enthalten. Die FF. dieser 8 Fraktionen sind: 39,2, 50,4, 54,2, 54,2, 26,8, 2,2, 3,8, 3,8°. Die Verbb. werden als Zwischenprodd. für organ. Synth. verwendet, I ist bes. für die Synth. von Vitamin E geeignet. (A. P. 2370 719 vom 27/10. 1943, ausg. 6/3. 1945.) 805.1258

Mathieson Alkali Works und Edwin Richard Erickson, V. St. A., *Herstellung substituierter Polyphenole*. Ein Alkyl- oder Aralkylhalogenid wird mit einem Polyphenol in Ggw. von wasserfreiem ZnCl₂ u. einem weniger als 5 C-Atome enthaltenden Alkohol umgesetzt. Phenol, ZnCl₂ u. Halogenverb. werden in etwa stöchiometr. Mengen verwendet, d. h. für die Einführung von 2 Substituenten 1 Mol Phenol, 2 Mol ZnCl₂ u. 2 Mol (u. etwas mehr) Halogenverbindung. — Als Nebenprodd. entstehen der Äther u. das Alkylhalogenid, die dem anwesenden Alkohol entsprechen. — Das Verf. eignet sich zur Einführung von geraden u. von verzweigten, von prim., sek. u. tert. sowie von substituierten Resten, bes. von Aralkylresten unter Verwendung von Benzylchlorid (IV), Chlormethyl-naphthalin, Chloräthylchlorbenzol (I), α - u. β -Phenyläthylchlorid, p-Nitrobenzylchlorid usw., ferner 2.2-Diphenyl-1-chlorpropan, 2.2-Diphenyl-1-jodpropan. — Z. B. gibt man 1 (Teil) Hydrochinon (II) zu einer Lsg. von 2,48 geschmolzenem ZnCl₂ in 1,25 absol. A., versetzt langsam mit 4 I, läßt 4—6 Stdn. unter Rückfluß sd., nimmt mit Chlf. auf, wäscht mit verd. HCl, verjagt Chlf. u. I, läßt den Rückstand erkalten. 2.5-Bis-(dichlorphenyläthyl)-hydrochinon, F. 40—55°. — Aus II u. tert. Butylchlorid (III) 2.5-Di-tert. butylhydrochinon, F. 213,4°. — Aus III u. Brenzcatechin 2.4-Di-tert.-butylbrenzcatechin, F. 98—100°. — Aus II u. tert. Amylchlorid 2.5-Di-tert.-amylhydrochinon, F. 179,4—180,4°. — Aus II u. β -Phenyläthylchlorid 2.5-Di-(phenyläthyl)-hydrochinon, F. 60—64°. — Aus Chlorhydrochinon u. III 2.5-Di-tert.-butyl-3-chlorhydrochinon, F. 157—158°. — Aus II u. IV 2.5-Dibenzylhydrochinon. — Die Rk. ist auch mit substituierten Alkylhalogeniden, wie Chlormethyläther, Chlormethylisobutyläther, 1-Chlor-2.2.2-trifluoräthan, durchführbar. (F. P. 913 118 vom 4/8. 1945, ausg. 29/8. 1946. A. Prior. 4/8. 1944.) 832.1288

Edgard Delvaux und Soc. Coopérative pour l'Étude Scientifique et la Réalisation Industrielle des Produits d'Alimentation, Belgien, *Herstellung von Aryltrichlormethylcarbinolen* durch Kondensation von Brenzcatechinderivv. u. dgl. mit Chloralhydrat (I) in Ggw. von K₂CO₃, gek. durch Verwendung eines aromat. Lösungsm., wie Bzl., Toluol usw. Die Kondensation erfolgt bei ca. 25°; nach Entfernung des krystallinen Prod. wird die Mutterlauge mit einer weiteren Menge an K₂CO₃ versetzt (zweckmäßig in kleinen Mengen) u. von dem neuen Nd. nach einigen Tagen befreit. — Beispiel für die Herst. von Guajacol-trichlormethylcarbinol aus I u. Guajacol. — Das Verf. ist für die Synth. von Vanillin wichtig. (F. P. 905 615 vom 3/7. 1944, ausg. 10/12. 1945. Belg. Prior. 26/4. 1944.) 832.1549

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc (Erfinder: Igor Scribaine), Frankreich, *Ester von 5-Halogenpentanolen* erhält man durch Umsetzen von aliphat., aromat., araliphat., hydroaromat. oder heterocycl. Carbonsäurechloriden mit Tetrahydrofuran (I), gegebenenfalls in Ggw. geeigneter Katalysatoren. — Die erhaltenen Ester sind Lösungs- u. Plastifizierungsmittel u. dienen als Zwischenprodd. zur Herst. von techn. u. pharmazeut. Sub-

stanzen. — Man erhitzt 43 (Gewichtsteile) I u. 0,2 Zn-Pulver auf 60°, trägt allmählich 40 Acetylchlorid in das Gemisch ein, läßt unter Rückfluß sd., bis die Siedetemp. sich nicht mehr erhöht, läßt erkalten, verd. mit Ae., wäscht mit W. u. dann mit einer verd. Na-Carbonat-Lsg., trocknet über wasserfreiem Na-Sulfat, treibt den Ae. ab u. fraktioniert unter vermindertem Druck. Man erhält 70 5-Chlorpentyllacetat, Kp.₂₇ 125—126°. In ähnlicher Weise erhält man: 5-Chlorpentybenzoat, Kp.₆ 154°; 5-Chlorpentyll-p-nitrobenzoat (aus I u. p-Nitrobenzoylchlorid), Kp.₁ 185—190°, F. 29°; 5-Brompentyldiäthylacetat (aus I u. Diäthylacetyl bromid), Kp.₁₀ 170—173°. (F. P. 898 934 vom 10/4. 1941, ausg. 11/5. 1945.) 813.1614

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Gemische von aromatischen Carbonsäurechloriden oder aromatischen Carbonsäuren*, die man dadurch erhält, daß man Phosgen (I) in geschmolzenem wasserfreiem AlCl₃, vorteilhaft Gemischen von AlCl₃ u. Alkalihalogeniden, auf Lsgg. von Benzoesäuren oder Benzoylbenzole oder ihre Derivv. mit mindestens einer freiem m-Stellung einwirken läßt, kann man auch so herstellen, daß man an Stelle von I Oxalylchlorid (II) verwendet. — In ein geschmolzenes Gemisch von 200 (Teilen) wasserfreiem AlCl₃, 13 NaCl, 9 KCl u. 40 Benzophenon führt man in 4 bis 5 Std. unter Rühren bei 130—135° 25 II ein u. setzt das Rühren des Gemisches 1 Stde. bei 150—155° fort. Nach der in üblicher Weise erfolgten Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhält man *Benzophenon-3-carbonsäure*. Mit anderen Benzoylbenzolen erhält man die entsprechenden Carbonsäuren. In ähnlicher Weise erhält man aus Benzoesäuren Isophthalsäuren. (F. P. 53 394 vom 16/3. 1944, ausg. 17/10. 1945. D. Prior. 12/12. 1940. Zusatz zu F. P. 894 210.) 813.1625

* **Mathieson Alkali Works**, übert. von: **Charles C. Clark** und **Paul H. Baker**, *Chlorieren von Phthalsäureverbindungen*. Zur Ringchlorierung von Phthalsäureanhydrid u. seinen Derivv. wird als chlorierendes Mittel wasserfreies FeCl₃ verwendet. Ein Katalysator ist nicht erforderlich. Die Rk. wird bei 200—300° bis zur Beendigung der Chlorierung durchgeführt, während die erhaltene Chlorphthalsäureverb. aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. (E. P. 572 160, ausg. 25/9. 1945.) 813.1660

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Carbonsäuren oder ihren Salzen*. Man kann Alkohole auf einfache Weise in Salze von Carbonsäuren mit der gleichen C-Atomzahl überführen, wenn man sie unter Druck mit verd. wss. Lsgg. von Alkali- oder Erdalkalhydroxyden oder Alkalicarbonaten in Ggw. von Schwermetallsalzen, bes. aus der 3., 4. u. 5. Gruppe des Period. Syst., erhitzt. Anstatt von den Alkoholen kann man auch von ihren Estern, z. B. mit Halogenwasserstoffen, ausgehen u. die Verseifung der Ester u. die Umwandlung der Alkohole in die carbonsauren Salze in einem Arbeitsgang vornehmen. Geeignete Ausgangsstoffe sind ein- u. mehrwertige, prim., aliph. Alkohole, die durch cycl. Reste substituiert sein können, wie Benzylalkohol (I) u. seine Kernhomologen, z. B. Tolyll- u. Xylenylcarbinol; ferner α - oder β -Naphthylcarbinole sowie Alkohole mit mehreren Oxygruppen, wie 1,3- oder 1,4-Di-(oxymethyl)-benzol. Als Schwermetallsalze bewähren sich die wasserlös. Salze von Pb u. Tl, z. B. Pb-Acetat (II) u. TlCl₃; außerdem die Salze von Cu, Cd, Bi, Ni oder Co, in Mengen von 0,01—0,1 Mol pro 1 Mol Alkohol. — Z. B. erhitzt man in einem eisernen, mit einem Kondensator versehenen Rührautoklaven 100 (Teile) I mit 400 wss., 1,5n NaOH u. 10 II auf 230°, entspannt den H₂-Druck, wenn er 40—50 at erreicht hat, wiederholt die Behandlung, bis der Druck nicht mehr ansteigt, kühlt ab, trennt die wss. Lsg. von überschüssigem I u. fällt die als Na-Salz gelöste *Benzoesäure* (III) mit konz. HCl. Ausbeute: 90%. — Aus *Benzylchlorid* in Ggw. von NaOH u. CdCl₂·2,5 H₂O gleichfalls III. — Aus *n-Butanol Buttersäure*. — Aus *1,3-Di-(chloromethyl)-4,6-xylol 4,6-Dimethylisophthalsäure*. — Das Verf. kann auch kontinuierlich durchgeführt werden. (F. P. 905 646 vom 5/7. 1944, ausg. 10/12. 1945. D. Prior. 6/11. 1942.) 832.1660

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Cyclohexanol (I)*. Cyclohexan (II) wird oxydiert, das Oxydationsprod. katalyt. hydriert u. durch Dest. fraktioniert. Als Hydrierungskatalysatoren verwendet man z. B. Cu oder Metalle der 8. Gruppe des Period. Syst., die Oxyde, Carbonate oder Sulfide dieser Metalle u. ihre Mischungen, zweckmäßig zusammen mit Aktivatoren (schwer reduzierbaren Oxyden) u. Trägern, wie Bleicherde, Silicagel usw. Die Hydrierung kann kontinuierlich oder diskontinuierlich in fl. oder Gasphase bei ca. 150—400°, bes. 180—330°, erfolgen. — Z. B. befreit man ein Oxydationsgemisch aus II durch Dest. von unverändertem II u. Bestandteilen, die weniger flüchtig als I u. Cyclohexanon (III) sind. Es enthält dann 57% III, hat die SZ. 6 u. die VZ. 38. 2000 (Teile) des Gemisches werden in einem Rührautoklaven 5 Std. bei 270° mit H₂ unter einem Druck von 200 at in Ggw. von 150 g durch Oxyde von Zn, Cr u. Ba aktiviertem CuCO₃ behandelt. Durch Dest. von 1500 des Hydrierungsprod. erhält man 100 Vorlauf, 1339 Hauptfraktion u. 35 Rückstand (Verlust: 26). Die Haupt-

fraktion besteht aus prakt. reinem I. (F. P. 902 018 vom 17/2. 1944, ausg. 16/8. 1945. D. Prior. 29(?) / 1. 1943.) 832.1984

* **E. I. du Pont de Nemours & Co., Furan aus Furfural.** Man behandelt in der Dampfphase u. bei erhöhter Temp. Furfural u. Dampf in Ggw. eines Katalysators, der ein dehydrierendes Oxyd, ein Gemisch dehydrierender Oxyde oder ein Chromit eines dehydrierenden Oxyds enthält. — Man schickt ein Gemisch von Furfuraldämpfen (I) u. Wasserdampf (II) (1 Vol. I + 5 Vol. II) mit einer Umsatzgeschwindigkeit von 375 Voll. der Dämpfe auf 1 Vol. Katalysator in der Stde. über einen Katalysator, der aus K_2CrO_4 enthaltendem Mn-Chromit besteht. Der Katalysator wird anfangs auf 400° erhitzt, u. diese Temp. wird gegebenenfalls erhöht, um die Entw. von 2 Voll. der abgehenden Gase (CO_2 u. H) auf 1 Vol. I aufrechtzuerhalten. Man erhält reines Furan in einer Ausbeute von 50% der Theorie. (E. P. 575 362, ausg. 14/2. 1946.) 813.2852

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von 3-Oxytetrahydrofuran (I) und seinen Homologen durch Erhitzen von aliph. 1.2.4-Triolen auf oberhalb 150° liegende Temp., z. B. auf $200-250^\circ$, in Ggw. von Dehydrierungskatalysatoren, wie Al_2O_3 , Al-Phosphat, Silicagel, H_3PO_4 , organ. Sulfonsäuren, Schmelzen von $B(OH)_3$ u. Salzen ($ZnCl_2$). — Z. B. leitet man in 350 cm^3 akt. Al_2O_3 , das in einem senkrechten Porzellanrohr untergebracht ist, bei 240° pro Stde. 50 cm^2 einer 50%ig., wss. Lsg. von *Butantriol*-(1.2.4) u. fraktioniert aus dem dampfförmig anfallenden Reaktionsgemisch I. Mehr als 70%ig. Ausbeute. (F. P. 898 201 vom 21/9. 1943, ausg. 13/4. 1945. D. Prior. 16/6. 1942.) 832.2856

Consommateurs de Pétrole, S. A., Frankreich (Seine), Herstellung von Furfuryldisulfid (I) und Furfurylmercaptan (II). Furfurol u. Na_2S werden in A. gelöst, die Lsgg. mit möglichst fein verteiltem H_2S in kurzer Zeit gesätt. (bei $10-15^\circ$), auf 5° gekühlt, 2 Stdn. auf $35-40^\circ$ erwärmt, 10 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. stehen gelassen, I nach Zugabe der 5—8-fachen Menge W. dekantiert. Dann wird I in Ae. gelöst u. mit amalgamiertem Al reduziert. Man fügt die gleiche Gewichtsmenge W. zu u. scheidet II ab. — Vorrichtung. (F. P. 891 295 vom 29/10. 1942, ausg. 2/3. 1944.) 832.2859

Shell Development Co., V. St. A., Herstellung von ungesättigten organischen S-Verbindungen, besonders Thiophenen und ungesättigten Mercaptanen. Ein ungesätt. KW-stoff, der mindestens 4 C-Atome u. eine olefin. Doppelbindung zwischen 2 C-Atomen enthält, von denen das eine durch eine einfache Bindung direkt an ein anderes ungesätt. C-Atom gebunden ist, wird in Ggw. eines Dehydrierungskatalysators mit überschüssigem H_2S (2—8 Mol) bei $150-750^\circ$ behandelt. Geeignete Ausgangsstoffe sind Diene, wie Butadien, Isopren, Piperlylen, 2-Methylpentadien-(1.3), Hexadien-(1.3), 2-Phenylbutadien-(1.3), 2-Methyl-3-äthylbutadien-(1.3), 3-Methylcyclohexen-(1); ferner KW-stoffe, in denen die eine der beiden Doppelbindungen olefin. u. die andere arom. ist, also Styrol, 1- oder 2-Phenyl-1-propen, 1,3-Divinylbenzol, 1-Äthyl-2-vinylbenzol usw., sowie ihre Gemische untereinander u. mit anderen KW-stoffen oder inerten gasförmigen Verdünnungsmitteln. Als Katalysatoren benützt man die Metalle der 4. Reihe des Period. Syst. Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, ihre Oxyde, Sulfide u. a. Verb., zweckmäßig zusammen mit porösen Trägern, die mindestens ein Oxyd von Al, Si oder Mg enthalten; die Katalysatoren sollen zuvor bei $300-700^\circ$ mit H_2S behandelt werden. — Die Beschaffenheit der Reaktionsprodd. hängt von Temp., Druck u. Kontaktdauer ab: die Umsetzung bei $500-750^\circ$, 2—60 Sek. Kontaktzeit u. bei einem zwischen dem n. Druck u. 30 kg/cm^2 liegenden Druck führt hauptsächlich zu Thiophenverbindungen. — Aus *Butadien* u. H_2S erhält man in 13 bis 40 Sek. bei $400-625^\circ$ u. einem Druck von 1—35 at *Thiophen* in Ausbeuten von 22 bis 63% (Katalysator besteht z. B. aus akt. Tonerde, die eine geringe Menge Fe_2O_3 trägt). — Aus *Isopren Methylthiophen*; aus *Methylpentadien Dimethylthiophen*; aus *Styrol Benzothiophen*. F. 31,2—31,4^o; aus *Hexadien*-(1.3) *Äthylthiophen*; aus *3-Methylhexadien*-(2.4) *2.3.5-Trimethylthiophen*; aus *2-Phenylbutadien*-(1.3) *3-Phenylthiophen*. — Wendet man höhere Drucke ($18-30\text{ kg/cm}^2$), niedrigere Temp., u. Kontaktzeiten an, so gelangt man zu ungesätt. Mercaptanen, die die gleiche Anzahl C-Atome wie die Ausgangsstoffe aufweisen: Aus *Butadien* u. 7 Mol H_2S bei höchstens 400° , einer Kontaktdauer von 13 Sek. u. einem Druck von 30 kg/cm^2 *2-Buten-1-thiol*. — Das Verf. kann diskontinuierlich, halbkontinuierlich oder kontinuierlich ausgeführt werden. Nach einer Variante bedient man sich mehrerer Reaktionszonen, erzeugt in der ersten unter mäßigen Bedingungen ungesätt. Mercaptane u. wandelt diese in einer zweiten Zone in Thiophene um. (F. P. 915 059 vom 25/9. 1945, ausg. 25/10. 1946.) 832.2906

Monsanto Chemicals Ltd., London, übert. von: John A. Gardner, Llangollen, Wales, Elektrolytische Darstellung von Disulfiden von Arylthiazolen und Thioamverbindungen. Wss. Lsgg. von Alkali- oder Erdalkalisalzen von Mercaptobenzthiazol oder einer Dithiocarbaminsäure geben bei Wechselstromelektrolyse an C- oder Pt-Elektroden Disulfide

u. Hydroxyde nach der Gleichung $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown S \end{array} C-SNa \rightarrow C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown S \end{array} C-S_2-C \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown S \end{array} C_6H_4$. Man

wendet hierbei einen Wechselstrom von mindestens 5 Perioden, vorzugsweise 50 Perioden, u. eine Stromdichte von 1 Amp/qdm an, die zur Erzielung einer guten Ausbeute möglichst genau eingehalten werden muß. Der p_H-Wert des Bades soll während der ganzen Dauer der Elektrolyse 1 Äquivalent Hydroxyd gleich sein, wozu man laufend das sauer reagierende Ausgangsprod. zugibt. Die Leitfähigkeit des Elektrolyten erhöht man zweckmäßig durch Zugabe von etwas Na₂SO₄. Man erwärmt z. B. eine Lsg. von 33 g Mercaptobenzthiazol u. 20 ccm 30%ig. NaOH in 300 ccm W. auf 70°, setzt 2 Pt-Stabelektroden von 0,2 cm Durchmesser im Abstand von 1,5 cm ein, läßt sie 4 cm eintauchen u. läßt einen 50-Perioden-Wechselstrom 2 Std. 52 Min. einwirken, wobei Mercaptobenzthiazol zugesetzt wird, sobald der p_H-Wert über 600 mV, gemessen an der Kalomelektrode, gestiegen ist, wozu ca. 32 g nötig sind. Man erhält 27 g *Dibenzthiazoldisulfid*, F. 171,5°. Auf die gleiche Weise kann man aus Na-Dimethyldithiocarbamat *Tetramethylthiuramdisulfid*, (CH₃)₂-N·S·C·S₂·C·S·N(CH₃)₂ darstellen. (A. P. 2 385 410 vom 21/7. 1942, ausg. 25/9. 1945. E. Prior. 21/7. 1941.) 805.3145

Georgia Leffingwell and Milton Lesser, Glycerin: its Industrial and Commercial Applications. London: Crosby Lockwood and Son. Ltd. 1945. (IX + 259 S.) s 15.—

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

C. L. Bird, *Musterkarten und andere Veröffentlichungen der Imperial Chemical Industries Ltd.* Das *Pigmentklotzverf.* unter Anwendung von Küpenfarbstoffen (23 SS), das ursprünglich nur für das Färben dicht gewebter Stoffe benutzt wurde, wird jetzt für das Färben von Baumwolle u. Viscosefaser in loser Form, als Garn u. als Stück vorgeschlagen. Nach einer Übersicht über die Vorteile des Verf. vor anderen Färbeverff. wird das Färben von Stückware, loser Baumwolle u. Zellwolle in offenen Gefäßen, das Färben von Baumwolle, Leinen u. Viscosekunstseide in Strähnen in offenen Behältern u. von Kopsen, Ketten usw. oder loser Faser in offenen oder geschlossenen Umlaufapparaten beschrieben. — *Durazol Fast Brown BRS* ist ein Cu enthaltender, Cellulosefaser u. Seide rötlichbraun färbender Farbstoff, er gibt auf Mischungen von Baumwolle u. Viscosekunstseide Ton-in-Ton-Färbungen, Wolle wird heller u. gelber gefärbt; wegen seiner Löslichkeit ist er für die Apparatfärberei geeignet. Er ist nur mäßig ätzbar u. kann im Reservedruck verwendet werden. — *Brentogen Scarlet RS* liefert lebhaft scharlachfarbene Drucke auf Cellulosefaser. — *Brentogen Red GS* gibt lebhaft rote Drucke auf Cellulosefaser. — *Dispersol Diazo Black 2 BS Pulver* gibt auf Celluloseacetatkunstseide nach dem Diazotieren u. Entwickeln mit 2,3-Oxynaphthoesäure blauschwarze Färbungen; schwächere Färbungen des Farbstoffes sind marineblau; er reserviert Cellulosefaser sehr gut. — *Monastral Fast Blue BS* u. *Monastral Fast Blue LBS* (pat.) als Paste u. Pulver verwendbar. Die BS-Marke liefert lebhaft Blaufärbungen, sie eignet sich zur Herst. von hochwertigen Druck- u. Wasserfarben, zum Färben von Papier, Kunstleder, Linoleum, plast. MM., Zement; sie ist nicht brauchbar, wo sie mit KW-stoff-Lösungsmitteln längere Zeit in Berührung kommt, hierfür kommt die LBS-Marke in Betracht. — *Monolite Fast Yellow GNS* ist ein licht-, säure- u. alkaliechter, lebhaft gelber Pigmentfarbstoff von geringer Echtheit gegen organ. Lösungsmittel, er eignet sich für Druck- u. Ölfarben als nicht giftiger Ersatz für Chromgelb. — *Monolite Fast Yellow LA/OGS* ist ein grünlichgelber Pigmentfarbstoff für Druck- u. Ölfarben. Die Lichtechtheit ist 10, die Kalkechtheit ist gering. — *Monolite Fast Scarlet RNS* ist ein lebhaft scharlachroter Pigmentfarbstoff von sehr guter Licht- u. Alkaliechtheit, aber geringer Echtheit gegen organ. Lösungsmittel; er dient zur Herst. von Anstrich-, Email- u. Druckfarben. — *Monolite Bordeaux BLS* ist ein bordeauxroter Pigmentfarbstoff mit der Lichtechtheit 8, der sich für die Herst. von wss. Lederputzmitteln, Öl-, Wasser- u. Druckfarben eignet; er besitzt nur geringe Echtheit gegen Alkalien u. Lacklösungsmittel. — *Bronze Scarlet CS* gibt lithographische Lacke, die lebhaft scharlachrote Drucke mit hohem Bronzeglanz liefern; er eignet sich für den Offsetdruck. — *Red Toner BTS, Y S* u. *YTS* besitzen hohe Farbkraft bei geringer Lichtechtheit, sie dienen zur Herst. von Anstrichfarben, gefärbter Cellulosenitrat- u. Kunstharzlgg., Farbbändern für Schreibmaschinen, Linoleum, Wasser- u. Druckfarben. — *Red Toner EYS* u. *EBS* sind rote u. bordeauxrote, farbstarke Pigmentfarbstoffe, die mit lithograph. Lacken gute Druckfarben liefern, die hochglänzende, durchscheinende Drucke mit reinem Unterton geben. — *Rubine Toner BS*, ein scharlachroter Pigmentfarbstoff für Druckfarben, die Drucke mit starkem Bronzeglanz liefern. — *Rubine Toner 4 BS*, lebhaft carminroter Pigmentfarbstoff von großer Farbstärke, der zur Herst. von Druckfarben dient. (J. Soc. Dyers Colourists 59. 223. Okt. 1943.) 196.7020

C. L. Bird, *Musterkarten und andere Veröffentlichungen. Brentamin Fast Scarlet AT Salt* gibt mit Brenthol AT scharlachrote Färbungen; es ist bes. für den direkten Druck geeignet. Als Hilfsprodd. für das Seiler-, Tauwerkgewerbe werden empfohlen: *Whicol JB*,

Emulgierungsmittel für die Herst. von Ölemulsionen, *Lubrol J* als Ersatz für Walöl als Faserschmiermittel, *Shirlan* zur Verhütung von Stockflecken, *Permal WA* als Zusatz zur Appretur vor dem Glätten, *Dipsanil V* zur Erhaltung der Spannkraft (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.). *Reserve Black L* ist ein bas. Farbstoff für den Zeugdruck (SANDOZ CHEMICAL CO. LTD.). *New Chromazurine BR* Pulver ist ein blauer Chromfarbstoff für den Zeugdruck auf Baumwolle, Cellulosekunstseiden, Seide u. Mischfaser (DURAND & HUGUENIN S. A.). (J. Soc. Dyers Colourists 60. 189. Juli. 288—89. Okt. 1944.) 196.7020

—, *Neue Farbstoffe und Musterkarten*. Textilhilfsmittel der CHEMISCHEN FABRIK RUDOLF & CO.: *Rucopol FW 50*, pastenförmiges, hochbeständiges Fettalkoholerzeugnis, leicht lösl. in heißem W., ist fast für alle Faserarten geeignet u. wird beim Ausrüsten zur Erzielung eines bes. weichen Warenausfalls verwendet. Es besitzt ein sehr hohes Netz-, Emulgier-, Egalisier- u. Waschvermögen. Es eignet sich bes. zum Waschen, Färben, Nachseifen u. Weichmachen von Pflanzenfasern, Kunstseiden u. Zellwollen. — *Oxalson ANF* besitzt ein sehr hohes Netz-, Reinigungs- u. Egalisierungsvermögen. Es kann zur Ausrüstung u. Veredelung aller Faserarten herangezogen werden. Es dient zum Benetzen, Reinigen, Färben, Nachbehandeln von Kunstseiden u. Zellwollen, zum Färben schwer durchfärbbarer Waren, erhöht schon bei niedrigen Zusätzen die Netzfähigkeit saurer, neutraler u. alkal. Flotten. — *Oxalson AW*, fettfreies, beständiges Walk- u. Waschmittel, unempfindlich gegen Härtebildner, Salze u. Säuren. Es führt unter gleichzeitiger Filzbdg. in kurzer Zeit zu einer nicht klebenden Ware mit weichem, kernigem Griff. — *Immedialleukooliv G* (Zirkular I. G. 1984) dient zum Färben von pflanzlichen Fasern aller Art sowie von Viscose- u. Kupferseide u. Zellwolle. Es liefert ein grünstichiges Olive, besitzt ein sehr gutes Egalisierungsvermögen u. gute Löslichkeit, färbt ohne Schwefelnatriumzusatz bei mäßiger Temperatur. Es besitzt gute Wasser-, Wasch-, Schweiß-, Mercerisier-, Reib- u. Bügelechtheit. (Allg. Text.-Z. 1. 55. 9/12. 1944.) 196.7020

—, *Einige färberische Aussichten der sauren Farbstoffe. Große Mannigfaltigkeit von Rosatönen: Malvenfarbene, violette und blaue Töne und ihre Probleme.* (Vgl. C. 1945. II. 75.) Vorschläge zur Erzeugung solcher Färbungen. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 91. 505—07. 515. 23/6. 1944.) 196.7020

—, *Ein Farbtonproblem in der Anilinschwarzfärberei.* Beim Nachchromieren des mit Hilfe von NaClO₂ u. Na-Ferrocyanid erhältlichen Anilinschwarz besteht die Gefahr, daß durch Überoxydation ein rotstichiges u. bei zu schwacher Oxydation ein grünstichiges Schwarz entsteht. Die Na₂Cr₂O₇-Lsg. kann alkal., neutral oder sauer sein. Bei Anwendung von alkal. Bädern wird das beim Dämpfen entstandene Preußischblau zu Fe(OH)₃ u. Na-Ferrocyanid zers., wodurch das Schwarz einen rotbraunen Ton erhält. Mit sauren Bädern erhält man infolge der bei der Oxydation von Anilin entstehenden Magenta-farbstoffe ein rotstichiges Schwarz. Da das Chromierbad sehr schwer neutral zu halten ist, soll es möglichst verd. u. bei niedriger Temp. angewendet werden. Das Nachchromieren wird zweckmäßig in der Weise ausgeführt, daß man das Gewebe in einer Vorr., wie sie zum Seifen von Stückware dient, mit einer kalten, schwachen Na₂Cr₂O₇-Lsg. behandelt. Man geht dann mit dem Gewebe durch einen Mangel in ein Gefäß mit heißem W., wo die Oxydation erfolgt. Hierauf spült man zuerst mit heißem u. dann mit kaltem Wasser. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 91. 229. 242. 17/3. 1944.) 196.7020

C. M. Whittaker, *Färben von Viscosekunstseide in Kuchenform.* Inhaltlich ident. mit der C. 1945. II. 187 referierten Arbeit. (J. Soc. Dyers Colourists 60. 109—14. Mai 1944.) 196.7048

C. C. Wilcock, *Färben von Kunstseide in Kuchenform.* Inhaltlich ident. mit der C. 1945. II. 1826 referierten Arbeit. (Silk J. Rayon Wld. 20. Nr. 245. 49—55. Okt. 1944.) 196.7020

—, *Klare Färbungen auf Allwolle aus Uniformstücken.* Prakt. Hinweise für die Beiseitigung des die Färbung trübenden Khaki u. des Luftwaffenblau durch Carbonisierung mit gasförmiger HCl u. Neutralisation der Säure mit warmer Sodalsg. oder Kalkmilch. Färbvorschriften. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 92. 215—16. 253—54. 297—99. 13/10. 1944.) 196.7020

R. G. Aickin, *Die Adsorption von Natriumalkylsulfaten durch Wolle und andere Textilfasern.* Berichtigung zu der C. 1945. II. 207 referierten Arbeit. (J. Soc. Dyers Colourists 60. 286—87. Okt. 1944.) 196.7020

—, *Verbesserung in der Technik des photographischen Zeugdruckes.* Man tränkt das Gewebe mit NaCl-Lsg., trocknet u. tränkt bei rotem Licht mit einer AgNO₃-Lsg., trocknet u. lagert im Dunkeln. Man belichtet mit einer Bogen- oder einer Hg-Dampf-Lampe. Die Belichtung erfolgt kontinuierlich oder ruckweise durch Bewegung des Gewebes oder der Lampe. Das nicht belichtete AgCl wird durch Na-Hyposulfit-Lsg. entfernt. Man erhält

hiernach rötlichbraune Muster. Um andere Färbungen, wie schwarz, marineblau, dunkelgrün usw., zu erhalten, benutzt man die aus der Photographie bekannten Tonungsverfahren. Durch Umsetzen kann man das Ag in unlösl. Salze überführen, die als Metallbeize für bas. Farbstoffe wirken. Das bisher hierfür benutzte Cu-Ferrocyanid hat den Nachteil der leichten Zers. in der Wärme u. nur für eine geringe Zahl von bas. Farbstoffen als Beize zu wirken. Zweckmäßig behandelt man das Ag-Bild nach dem Entfernen aller Verunreinigungen mit einer kalten, völlig klaren, CO₂-freien Lsg. von Pb-Ferrocyanid in verd. Essigsäure. Hierdurch entsteht ein Gemisch von Pb- u. Ag-Ferrocyanid, wobei das Bild verschwindet. Nach dem Waschen geht man durch eine Lsg. von CuCl₂, wodurch das weiße Gemisch aus Ag- u. Pb-Ferrocyanid in ein Gemisch von Cupriferoocyanid, PbCl₂ u. AgCl übergeführt wird. Durch Behandeln mit Na-Hyposulfit-Lsg. wird AgCl gelöst u. das auf der Faser bleibende rötlichbraune Cupriferoocyanid durch Behandeln mit einer Lsg. von Na₂SO₄, Na₂CO₃ u. Chinon zu dem farblosen Cuprosalz reduziert. Nach gründlichem Waschen färbt man die gebeizte Faser bei 80—90° mit bas. Farbstoffen in Essigsäure aus sehr verd. Flotte, um ein Anfärben der nicht gebeizten Faser zu verhüten. Man wäscht u. seift gelinde bei 50°, spült u. trocknet. (Silk and Rayon 17. 296—98. Mai 1943.) 196.7020

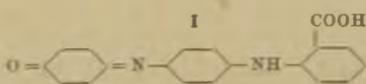
A. B. Meggy und J. Rogers, *Zeugdruck*. II. Mitt. *Die Reduktionspotentiale der Drucke während des Dämpfens*. (I. vgl. C. 1946. I. 404.) Bekanntlich können die Druckeigg. vieler Küpenfarbstoffe durch Erhöhung der Na-Formaldehydsulfoxylat-Konz. in der Druckpaste verbessert werden. Diese Wrkg. kann nicht mit Überschub oder Mangel an Reduktionsmittel über die stöchiometr. notwendige Menge erklärt werden. Da die organ. Chinone große Unterschiede in ihre n Oxydations-Reduktionspotentialen aufweisen, ist es möglich, daß das Reduktionspotential der Druckpaste sich mit der Konz. des Na-Formaldehydsulfoxylats ändert u. daß für jeden Farbstoff ein Mindestpotential zum Zustandebringen der vollständigen Red. erforderlich ist. Es wurde eine Meth. zum Messen des Reduktionspotentials der Küpenfarbstoffdrucke während des Dämpfens ausgearbeitet. Die gemessenen Reduktionspotentiale ändern sich zwar mit der Na-Formaldehydsulfoxylat-Konz., aber erheblich geringer, als nach den Erfahrungen im Zeugdruck erwartet werden konnte. Von 4—12% Na-Formaldehydsulfoxylat fällt das Potential um ca. 30 mV. Verss. zur Best. des krit. Reduktionspotentials unter Bedingungen, die denen in der Küpenfarbstoffdruckpaste während des Dämpfens gleichen, sind nicht ausgeführt worden. Die gefundenen Werte sind nur für die Potentiale der Lsgg. der Leukoverbb. in Ggw. des festen Chinons verwertbar; da diese Messungen jedoch in verd. ätzalkal. Lsg. bei 50° ausgeführt worden sind, sind die Ergebnisse für das vorliegende Problem nicht verwendbar. (J. Soc. Dyers Colourists 59. 215—17. Okt. 1943. Manchester, Coll. of Technol.) 196.7020

—, *Drucken von Panther-, Eidechsen- und Leopardendmustern auf Haargeweben. — Schablonenverfahren günstig: Direkte und basische Farbstoffe gebräuchlich*. (Dyer, Text. Printer, Bleacher Finisher 92. 415—16. 24/11. 1944.) 138.7020

F. R. Cropper und C. H. Giles, *Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Gliedern der Brenthol- oder Naphthol AS-Reihe in erschöpften Farbbädern*. Die Meth. zur Best. von Arylamiden der 2-Oxy-3-naphthoesäure u. verwandter Verb. besteht darin, daß man die wss. Lsg. des Arylamids mit W. verd. u. in Ggw. von A. u. eines Puffers für p_H 7 mit diazotierter Sulfanilsäure kuppelt u. dann die Stärke der Azofarbstofflg. colorimetr. bestimmt. Bei Best. von Brenthol DA muß der A. durch Cellosolve (Äthylenglykolmonoäthyläther) ersetzt u. ein Puffer für p_H 9 verwendet werden. (J. Soc. Dyers Colourists 60. 279—80. Okt. 1944. Manchester, Blackley.) 196.7086

C. H. Giles, *Die Bestimmung der Adsorption von Gliedern der Brenthol- oder Naphthol AS-Reihe auf Cellulosefasern*. Es wurde eine colorimetr. Meth. zur Best. der Arylamide der 2-Oxy-3-naphthoesäure u. verwandter Verb. benutzt, um die Absorptionsmengen für die Brentholreihe auf mercerisierter Baumwolle, Leinen, Viscose- u. Kupferoxydammoniakseide zu bestimmen. Hierbei wurde eine Reihe von Bädern bestimmter Konz. unter Bedingungen benutzt, die der Praxis gleichen. Viscose- u. Cu-Seide haben fast die gleiche Affinität für die einzelnen Brenthole, während mercerisierte Baumwolle eine geringere Affinität als Viscoseseide, aber eine höhere als Leinen oder nicht mercerisierte Baumwolle hat. Bleichen hat nur einen sehr geringen Einfl. auf die Affinität von Leinen oder Baumwolle. Die Substantivität für eine gegebene Faser schwankt in weiten Grenzen zwischen den Gliedern der Brentholreihe u. sinkt mit der Steigerung der Temperatur. Die Menge des Brenthols, die unter den angewandten Bedingungen (30 Min. bei 25°) absorbiert wird, entspricht in den meisten Fällen dem Gleichgewicht. Brenthol DA u. RB sind Ausnahmen, denn bei gewöhnlicher Temp. wird nur ein geringer Teil von der Viscoseseide aufgenommen, die Menge auf Cu-Seide ist größer. (J. Soc. Dyers Colourists 60. 280—86. Okt. 1944. Manchester, Blackley.) 196.7086

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Schweiz, Färben von künstlichen Fasern mit Schwefelfarbstoffen. Man färbt künstliche Fasern, bes. Fasern aus regenerierter Cellulose, vorteilhaft mit Schwefelfarbstoffen, wenn man als Reduktionsmittel alkal. Lsgg. von Abbauprodd. natürlicher Kohlehydrate, bes. Abbauprodd. der Stärke verschied. Aufschlußgrade (über Dextrin bis zur Glucose) verwendet. — 20 (Gewichtsteile) Pyrogengelb O (SCHULTZ, Farbstofftabellen, 7. Ausgabe, Nr. 1067) in konz. Pulverform mischt man innig mit 80 weißem Dextrin, wobei man vorher das Dextrin mit einer solchen Menge an calciniertem Na-Carbonat versetzt, daß die anfänglich saure Rk. des Dextrins mindestens neutralisiert oder in eine schwach alkal. Rk. umgewandelt wird. Man erhält ein haltbares Farbstoffpräparat. 15 dieses Farbstoffpräp. verteilt man in 225 sd. W., versetzt mit 28 Raumteilen einer NaOH-Lsg. von 36° Bé, kocht bis zur vollständigen Lsg., gibt die Lsg. zu einem 3700 W. enthaltenden Bad, geht in dieses Bad bei 95° mit 100 einer Zellwollsträhne ein, gibt im Verlauf von 20 Min. 80 NaCl hinzu, färbt weitere $\frac{3}{4}$ Std. u. spült mit kaltem W. (eine besondere Oxydation ist überflüssig). Die Zellwolle wird gelb gefärbt. —



Man mischt 25 des konz. Pulvers eines Farbstoffs, den man durch Sulfurierung des Verb. der Zus. I erhält, mit 65 Glucose u. 10 weißem Dextrin, erhitzt auf 100°, versetzt mit 5—10 einer NaOH-Lsg. von 36° Bé unter Rühren bei 60°, gibt die Paste in ein Färbebad, das 3—5 g calciniertes Na₂CO₃ pro Liter enthält, u. färbt 500 Viscosekunstseide 1 Stde. bei ca. 100°. Die Kunstseide wird blau gefärbt. — Weitere Beispiele erläutern das Verfahren. (F. P. 908 875 vom 26/1. 1945, ausg. 22/4. 1946. Schwz. Priorr. 24/12.1943 u. 17/11. 1944.) 813.7021

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Verfahren zum Fixieren von Pigmenten auf Fasergut. Zum Fixieren von Farbstoffen auf Textilgut verwendet man als Bindemittel Kondensationsprodd. aus CH₂O oder solchen abgebenden Stoffen u. 2 oder mehr Carbonamid-, Harnstoff- oder in der Aminogruppe nicht substituierte Carbamatgruppen enthaltenden Prodd., wobei man auch von solche Prodd. liefernden Stoffen ausgehen u. andere hierfür übliche Polymerisationsprodd. mitverwenden kann. Die CH₂O-Kondensationsprodd. können sich z. B. ableiten von Amiden der Adipin-, Suberin-, Sebacin- oder Trinitrioloessigsäure oder von Äthylen- bzw. Hexamethylendiharnstoff oder von einem Diharnstoff des Diäthylentriamids der Formel H₂NCONHCH₂CH₂NHCH₂CH₂NHCONH₂ oder von dem Butan-1.4- bzw. Pentan-1.5-dicarbamat. Zur Pigmentfärbung bedient man sich je nach der gegebenen Möglichkeit wss. oder organ. Lsgg. oder einer Dispersion, die organ. Lösungsmittel enthalten kann. Als mitverwendbare Polymerisationsprodd. sind zu nennen: Polyvinylester, Polyvinyläther, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyacrylnitrile, Polystyrol, hochpolymerisierte aliphat. oder alicycl. gesätt. oder ungesätt. KW-stoffe, Olefine, wie Butadien, Isopren u. ihre Derivate. Weitere Zusatzstoffe sind Weichmacher u. Dispergiermittel, z. B. Polyvinylalkohol u. Kondensationsprodd. aus Äthylendioxyd u. Alkoholen mit erhöhtem Mol.-Gew. oder alkylierten Phenolen, Verdickungsmittel, z. B. Tragant, oder wasserlösl. Celluloseäther. — Auf ein Baumwollgewebe bringt man die folgende Druckpaste: 100 g einer Paste mit 20% eines blauen, gemäß F. P. 799 901; C. 1937. I. 1027 hergestellten Farbstoffes, 110 g W., 250 g 6%ig. Tragantlsg., 250 g einer wss. Dispersion mit 50% des aus 70 Teilen Vinylacetat u. 30 Teilen Butylacrylat hergestellten Copolymerisates, 200 g einer wss. Lsg. mit 40% eines Kondensationsprodd. aus dem Butan-1.4-dicarbamat, Formaldehyd u. Butandiol, 10 g 25%ig. NH₃ u. 80 g einer wss. Lsg. mit 50% NH₄CNS. Nach der Trocknung erhitzt man 10 Min. auf 140°. Man erhält einen sehr lebhaften, waschechten u. reibfesten Blaudruck. (F. P. 891 438 vom 22/2. 1943, ausg. 7/3. 1944. D. Prior. 23/2. 1942.) 819.7021

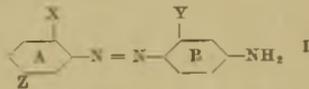
* **Interchemical Corp. und Arthur H. Stevens, Beständige Emulsionen, die das Reaktionsprodukt aus einem wasserunlöslichen und einem wasserlöslichen Reaktionsteilnehmer enthalten.** Eine beständige Druckpastenemulsion zum Bedrucken von Textilstoffen, welche das wasserlösl. Reaktionsprodd. aus einem wasserunlöslichen u. einem wasserlöslichen Reaktionsteilnehmer enthält, das einen wasserlösl. Farbstoff oder eine wasserlösl. Farbstoffkomponente zu erzeugen vermag, wird hergestellt durch Vermischen einer wss. Lsg. des wasserlösl. Reaktionsteilnehmers mit einer Dispersion des wasserunlöslichen Reaktionsteilnehmers in einer mit W. nicht mischbaren Lsg. eines organ. filmbildenden Mittels in einem flüchtigen, mit W. nicht mischbaren organ. Lösungsm.; es entsteht eine Emulsion, deren innere Phase eine wss. Lsg. des wasserlösl. Farbstoffes oder der wasserlösl. Farbstoffkomponente u. deren äußere Phase die mit W. nicht mischbare organ. Lsg. darstellt. (E. P. 556 893, ausg. 27/10. 1943.) 812.7023

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Derivaten der 1-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure (I). Man setzt Amine der Zus. HNR₁R₂ (R₁ bedeutet H, einen Alkyl-, Aralkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest; R₂ einen Alkyl-, Aralkyl- oder Cyclo-

alkylrest) in Ggw. von Sulfiten bei höheren Temp. mit I oder 1,5-Dioxy-naphthalin-7-sulfonsäure (II) oder ihren Salzen um oder behandelt die genannten Amine mit dem Schwefligsäureester von II. — Z. B. erhitzt man eine wss. Suspension, die 261 (Teile) Na-Salz von I, 1100 einer NaHSO₃-Lsg. (D. 1,333) u. 320 Benzylamin (III) enthält, 48 Stdn. am aufsteigenden Kühler zum Sieden, macht die M. mit NaOH alkal., verjagt überschüssiges III mit Wasserdampf, säuert mit HCl stark an, vertreibt SO₂ durch Kochen, macht mit Na₂CO₃ alkal., fällt mit NaCl das Na-Salz von 1-Benzylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure. Rötlichgraues, wasserlösl., nicht diazotierbares Pulver. — Mit Diäthylamin erhält man 1-Diäthylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure; mit Cyclohexyl-, Methyl-, Isobutylamin, N-Benzyl- u. N-Cyclohexylanilin die entsprechenden Deriv. von I. — Zwischenprodd., bes. für die Herst. von Farbstoffen. (F. P. 902 232 vom 28/2. 1944, ausg. 22/8. 1945. D. Prior. 27/2. 1943.)

832.7053

I. R. Geigy Akt.-Ges., Schweiz, *Metallisierbare Farbstoffe*. Man kondensiert in alkal. Lsg. Azofarbstoffe (erhältlich aus 4-Nitro-4'-aminostilben- oder 4-Nitro-4'-aminodibenzyl-2,2'-disulfonsäuren u. beliebigen Kupplungskomponenten) oder ihre kupferhaltigen Verb. mit Aminoazoverbb. der allg. Zus. I, worin X eine Oxy- oder Carbonsäuregruppe oder, wenn der Benzolkern A noch eine lösl. machende Gruppe enthält, auch eine Alkoxygruppe oder Halogen, Y eine Oxygruppe, eine O-Alkylen-carbonsäuregruppe oder eine Alkoxygruppe,



aber nur neben einer Oxy- oder Carbonsäuregruppe im A-Kern, bedeutet u. Z H, eine Sulfonsäure-, Sulfamid- oder Carbonsäuregruppe darstellt, u. behandelt die so erhaltenen Farbstoffe gegebenenfalls in Substanz oder auf der Faser mit metallabgebenden Mitteln. — Die neuen Farbstoffe, bes. wenn sie mit metallabgebenden Mitteln behandelt werden, färben die cellulosehaltige Faser (F) in braunen, olivfarbenen, khakifarbenen, grauen, violetten u. blaugrauen Tönen u. zeichnen sich durch eine gute Licht- u. Waschbarkeit aus. — Man erhitzt 12—14 Stdn. unter Rückfluß ein Gemisch von 57,1 (Teilen) des Azofarbstoffs 4-Nitro-4'-aminostilben-2,2'-disulfonsäure (II) → Salicylsäure (III) u. dem Farbstoff, den man durch Kuppeln von 18,9 1-Oxy-2-aminobenzol-4-sulfonsäure (IV) mit 15,3 2,5-Dimethoxyanilin (IVa) erhält, in Ggw. von 500 W. u. 60 NaOH von 36° Bé, neutralisiert mit HCl, fällt mit Kochsalz u. filtriert. Zur Herst. der Cu-Verb. des erhaltenen Farbstoffs löst man ihn in 2200 W., gibt 14 kryst. Na-Acetat zu einer Lsg. von 25 kryst. Cu-Sulfat in 100 W. u. verrührt 10—12 Stdn. bei 80—90°. Die erhaltene Cu-Verb., ein schwarzes Pulver, in W. rotbraun u. in konz. H₂SO₄ violett lösl., färbt F in lichtechten bronzefarbenen Tönen, die durch anschließende Behandlung mit Cu-Salzen etwas brauner u. in der Licht-, W.- u. Waschbarkeit etwas besser werden, u. mit Cr-Salzen nachbehandelt ebenfalls in der W.- u. Waschbarkeit verbessert werden. — In ähnlicher Weise erhält man Farbstoffe durch Kondensation von 57,1 II → III u. 32,3 IV → m-Anisidin (V), Cu-Verb., schwarzes Pulver, in W. rotbraun u. in konz. H₂SO₄ violettblau lösl., färbt F in rotbraunen, sehr lichtechten Tönen; 57,1 II → III u. 35 der Cu-Verb. des Aminoazofarbstoffs IV → V, braunes Pulver, in W. rotstichig braun u. in konz. H₂SO₄ violett lösl., färbt F in gelbstichig braunen Tönen, deren Wasserechtheit durch Nachkupfern verbessert wird; 57,1 II → III u. 30 des Aminoazofarbstoffs 1-Oxy-2-amino-6-chlorbenzol-4-sulfonsäure → V, Cu-Verb., löst sich in W. rotbraun u. in konz. H₂SO₄ blau, färbt F in sehr lichtechten braunen Tönen; 57,1 II → III u. 25 des Farbstoffs 1-Oxy-2-amino-4-chlorbenzol → V, Cu-Verb., fast schwarzes Pulver, in W. rotstichig braun u. in konz. H₂SO₄ blau lösl., färbt F braun; II → 2-Phenylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure u. Farbstoff IV → IVa, Cu-Verb., dunkles Pulver, in W. rot u. in konz. H₂SO₄ violett lösl., färbt F violettblau; 57,7 II → β-Naphthol u. 32 IV → IVa, schwarzes Pulver, in W. blautschig rot u. in konz. H₂SO₄ blau lösl., färbt F in bordeauxroten Tönen, die durch anschließende Behandlung mit Cu-Salzen zu blauen lichtechten Tönen führen; 62,1 II → β-Oxynaphthoesäure u. 28 IV → V, dunkles Pulver, in W. rot u. in konz. H₂SO₄ violett lösl., färbt F bordeauxrot, nachgekupfert licht- u. waschechter blaugrau; 58,5 II → o-Kresotinsäure u. 32 IV → IVa, Cu-Verb., in W. rotbraun u. in konz. H₂SO₄ violett lösl., färbt F sehr lichtecht, nachgekupfert auch wasser- u. waschecht dunkelbraun; 55,5 des äthylierten Farbstoffs aus II → Phenol u. 26 IV → V, Cu-Verb., in W. rotbraun u. in konz. H₂SO₄ violett lösl., färbt F gelbbraun; 57,1 II → III u. 26 2-Amino-4-nitrophenol → 2-Amino-4-oxytoluol, Cu-Verb., in W. gelbbraun u. in konz. H₂SO₄ violett lösl., färbt F gelbbraun, nachgekupfert dunkler braun. (F. P. 900 757 vom 21/12. 1943, ausg. 9/7. 1945. Schw. Prior. 22/12. 1942.)

813.7053

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Schweiz, *Dis- und Polyazofarbstoffe*. Man kuppelt 1,3-Dioxy-naphthalin (I) einerseits mit einer Diazoverb. der Arylreihe, die in o-Stellung zur Diazogruppe eine Gruppe besitzt, die Lacke zu bilden fähig ist, u. andererseits mit irgendeiner Diazoverb. oder bes. mit einer Diazoverb., die man durch

Vereinigung nur einer Seite eines tetrazotierten Benzidins mit einer kupplungs-fähigen o-Oxyarylcabonsäure erhalten kann, u. behandelt die erhaltenen Farbstoffe gegebenenfalls in Substanz, im Färbebad u. auf der Faser mit metallabgebenden Mitteln. — Die Farbstoffe dienen zum Färben von Wolle, Leder (L) u. Seide u. bes. auch zum Färben pflanzlicher Fasern (F). — Die Herst. der folgenden Farbstoffe ist beschrieben: *Salicylsäure* (II) \leftarrow *Benzidin* (III) \rightarrow I \leftarrow *2-Aminophenol-4-sulfamid*, in W. gelbbraun, in konz. H₂SO₄ violett lösl., färbt Baumwolle in einem Bad gekupfert in waschechten havanna-braunen Tönen; II \rightarrow III \rightarrow I \leftarrow *4-Chlor-2-amino-1-phenol-6-sulfonsäure* (IIIa), dunkles Pulver, in W. rotbraun, in konz. H₂SO₄ violett lösl., färbt F gekupfert in echten braunen Tönen; H \leftarrow III \rightarrow I \leftarrow *1.3.6-Trichlor-2-aminobenzol-4-sulfonsäure*, dunkles Pulver, in W. braun, in konz. H₂SO₄ violett lösl., färbt F gekupfert wasch- u. lichteht braun; II \leftarrow III \rightarrow I \leftarrow *6-Nitro-2-aminophenol-4-sulfonsäure* (IV), dunkles Pulver, in W. bordeauxrot, in konz. H₂SO₄ blaurot lösl., färbt F gekupfert in echten braunen Tönen; II \leftarrow III \rightarrow I \leftarrow *2-Amino-1-phenol-6-carboxy-4-sulfonsäure*, dunkles Pulver, in W. orangebraun, in konz. H₂SO₄ violett lösl., färbt F gekupfert echt braun; II \leftarrow III \rightarrow I \leftarrow *5-Nitro-2-amino-1-phenol* (IVa), dunkles Pulver, in W. rotbraun, in konz. H₂SO₄ violett lösl., färbt F gekupfert echt braun; II \leftarrow III \rightarrow I \leftarrow *4-Nitro-2-amino-1-benzoesäure*, dunkles Pulver, in W. gelbbraun, in konz. H₂SO₄ bordeauxrot lösl., färbt F gekupfert echt gelbbraun; II \leftarrow III \rightarrow I \leftarrow *1-Amino-2-oxynaphthalin-4-sulfonsäure* (V), dunkles Pulver, in W. braun, in konz. H₂SO₄ blaurot lösl., färbt F gekupfert echt orangebraun; II \leftarrow III \rightarrow I \leftarrow *6-Nitro-1-amino-2-naphthol-4-sulfonsäure* (VI), dunkles Pulver, in W. braun, in konz. H₂SO₄ violett lösl., färbt F gekupfert echt orangebraun; II \leftarrow III \rightarrow I \leftarrow *6-Nitro-2-amino-1-phenol-4-sulfamid*, dunkles Pulver, in W. braun, in konz. H₂SO₄ violett lösl., färbt F gekupfert wasch- u. lichteht braun; II \leftarrow III \rightarrow I \leftarrow *2-Amino-4-methyl-1-oxymethylsulfonsäure*, dunkles Pulver, in W. gelbbraun, in konz. H₂SO₄ violett lösl., färbt F gekupfert braun; II \leftarrow III \rightarrow I \leftarrow *2-Amino-1-phenol-4-sulfonsäure*, dunkles Pulver, in W. braun, in konz. H₂SO₄ violett lösl., färbt F gekupfert braun. — Man diazotiert *4-Nitro-2-amino-1-phenol-6-sulfonsäure* (VII) u. kuppelt in Na-carbonat-alkal. Lsg. mit I in Ggw. von frisch gefälltem Fe(OH)₃, erhitzt auf 60–80°, neutralisiert, fällt die entstandene Fe-Verb. aus, filtriert u. trocknet. Diese Verb. (VIII) färbt L braunviolett. VIII kuppelt man mit diazotiertem *Nitranilin* (VIIIa) u. erhält einen Disazofarbstoff, der L olivbraun färbt. Ersetzt man einen Teil des Fe durch andere Metalle, z. B. Cu, so erhält man rotstichig dunkelbraune bis rotstichig schwarzbraune Töne. Ferner ist die Herst. der folgenden Farbstoffe beschrieben: VII \rightarrow I \leftarrow *4'-Nitro-4-aminodiphenylamin-2'-sulfonsäure* (IX) [diazotiertes Gemisch von VII u. IX alkal. in Ggw. von Fe(OH)₃ u. Cu-Hydroxyd mit I gekuppelt], färbt L kräftig schwarzbraun; VI \rightarrow I (chromiert), färbt L rotstichig blau (wird dieser Farbstoff mit der Diazoverb. von 4-Chlor-1-aminobenzol-3-sulfonsäure gekuppelt, so färbt der so erhaltene Farbstoff graublau); *4.6-Dinitro-2-amino-1-phenol* (X) \rightarrow I \leftarrow *2'-Nitro-4-aminodiphenylamin-4'-sulfonsäure*, färbt als Cu-Komplexverb. L braunviolett; X \rightarrow I \leftarrow *1-Aminonaphthalin-4-sulfonsäure*, färbt als Mn-Ni-Komplexverb. rotbraun; IVa \rightarrow I (chromiert), färbt L dunkelblau (wird dieser Farbstoff mit der Diazoverb. von 4-Aminobenzolsulfonsäure gekuppelt, so färbt der so erhaltene Farbstoff grünstichig blau); *4-Nitro-2-amino-1-phenol* \rightarrow I \leftarrow VII, ergibt mit Cu-Sulfat u. FeCl₃ behandelt eine Metallkomplexverb., braunschwarzes Pulver, in W. dunkelbraun lösl., färbt L kräftig rotstichig dunkelbraun (mit Ni-Sulfat an Stelle von Cu-Sulfat erhält man einen gelbstichigeren u. mit X an Stelle des 4-Nitroaminophenols einen schwärzlich violettbraunen Farbstoff); IV \rightarrow I \leftarrow X, ergibt mit FeCl₃ behandelt eine Metallkomplexverb., schwarzes Pulver, färbt L schwarzbraun; VII \rightarrow I \leftarrow IIIa, ergibt mit einer FeCl₃-Lsg. behandelt eine Metallkomplexverb., färbt L olivschwarzbraun (ersetzt man die Hälfte des FeCl₃ durch ein Cu-Salz, so erhält man einen in rotstichig dunkelbraunen Tönen färbenden Farbstoff); VI \rightarrow I \leftarrow *4-Chlor-2-amino-1-phenol* (XI), ergibt mit Cr-Salzen behandelt eine Metallkomplexverb., blauschwarzes Pulver, färbt L rotstichig blaugrau (verwendet man an Stelle von XI IIIa, VII. Sulfoanthranilsäure, VI oder an Stelle von Cr ein Gemisch von Cr u. Fe, so erhält man ein Prod., das L marineblau bis blauschwarz färbt; mit Fe an Stelle von Cr erhält man dunkelbraune bis schwarzbraune Farbstoffe); IX \rightarrow I \leftarrow VIIIa, färbt L in kräftigen neutralen Brauntönen (verwendet man an Stelle von VIIIa IX, so erhält man einen L in kräftigen rotstichig dunkelbraunen Tönen färbenden Disazofarbstoff). — 1 Färbebeispiel. (F. P. 897 447 vom 23/8. 1943, ausg. 21/3. 1945. Schwz. Priorr. 2/9. 1942 u. 12/7. 1943.)

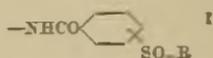
813.7055

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Schweiz, *Neue Dis- und Polyazofarbstoffe*. Man kuppelt eine tetrazotierte 3-Oxy-4,4'-diaminodiphenylverb. mit Verb., die vorteilhaft die Salicylsäuregruppierung enthalten u. von denen mindestens eine Verb. eine Pyrazolonverb. ist, führt gegebenenfalls mit den erhaltenen Verb. noch weitere Kupplungen u. Rkk. durch u. läßt auf die so erhaltenen Farbstoffe gegebenenfalls metall-

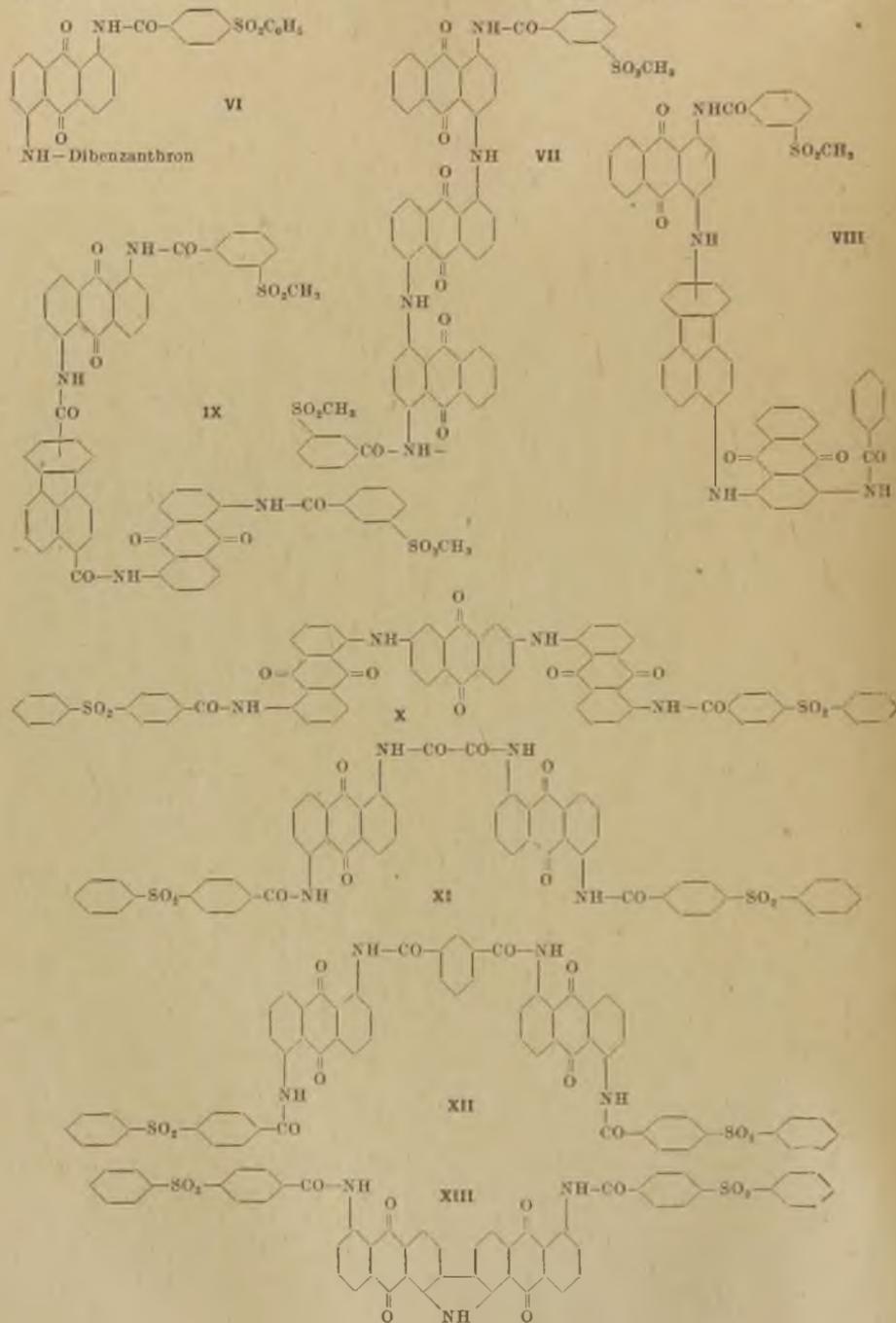
abgebende Mittel einwirken. — Die erhaltenen Farbstoffe dienen zum Färben u. Drucken von Wolle, Seide, Leder, bes. aber Baumwolle, Leinen, sowie Kunstseide u. Zellwolle aus regenerierter Cellulose u. geben u. a. sehr wertvolle Rottöne. Bes. günstige Ergebnisse erzielt man dann, wenn man auf die Farbstoffe in Substanz, im Färbebad oder auf der Faser metallabgebende Mittel, bes. Cu-Verbb., einwirken läßt. — Die Herst. der folgenden Farbstoffe ist beschrieben: *Salicylsäure* (I) \leftarrow 3-Oxybenzidin (II) \rightarrow 1-(4'-Oxy-3'-carb-oxylphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon (III), dunkles Pulver, in W. orangebraun, in verd. Alkali orangefarbt u. in konz. H₂SO₄ rubinrot lösl., färbt die pflanzliche Faser (F) bei anschließender Kupferung aus einem Bad in wasch- u. lichtechten roten Tönen; I \leftarrow II \rightarrow 1-(3'-Nitrophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon; I \leftarrow II \rightarrow 1-(4'-β-Oxyäthoxyphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon; I \leftarrow II \rightarrow 3-Methyl-5-pyrazolon; 2-Amino-1-phenol-4-sulfamid \leftarrow Resorcin \leftarrow II \rightarrow III, bronzeglänzendes, grünes Pulver, in W. u. verd. Na-Carbonat-Lsg. bordeauxrot, in verd. Alkalilauge braunrot u. in konz. H₂SO₄ blau lösl., färbt F bei anschließender Kupferung aus einem Bad in waschenden violettbraunen Tönen; I \leftarrow II \rightarrow 1-(3-Amino-phenyl)-3-methyl-5-pyrazolon \rightarrow III, metallglänzendes dunkles Pulver, in W. orangebraun, in verd. Alkalilauge rotbraun u. in konz. H₂SO₄ bordeauxrot lösl., färbt F bei anschließender Kupferung aus einem Bad in roten, ausgezeichnet licht- u. waschenden Tönen. — Ein Beispiel erläutert das Färben von Baumwolle mit dem Farbstoff I \leftarrow II \rightarrow III. (F. P. 897 489 vom 24./8. 1943, ausg. 22/3. 1945. Schwz. Prior. 3/9. 1942.) 813.7055

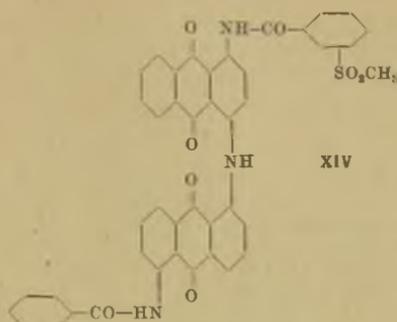
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Wasserlösliche Farbstoffe der Anthrachinonacridonreihe*. Man läßt auf Anthrachinonacridone Phosphorhalogenide einwirken, u. behandelt die erhaltenen Verbb. mit in W. lösl. Salzen der schwefligen Säure. Als Phosphorhalogenide verwendet man Phosphorpentachlorid (I), gegebenenfalls in Ggw. von Lösungsmitteln, oder das gleichzeitig als Lösungsm. wirkende Phosphoroxychlorid (II) allein oder Gemische von I u. II. — Die neuen Farbstoffe lösen sich leicht in W. u. können durch Zugabe von Säuren oder alkal. Lsgg. auch leicht wieder in die unlösl. Ausgangsfarbstoffe übergeführt werden. Man kann daher waschechte Färbungen oder Drucke erhalten, wenn man die mit den neuen Farbstoffen gefärbten Gewebe mit sauren oder alkal. Mitteln behandelt. — Man erhitzt 3 Stdn. unter Rühren bei Siedetemp. 32,5 (Gewichtsteile) Anthrachinon-1(N)-2-benzacridon (III) u. 250 II, saugt nach dem Erkalten das ausgeschiedene Reaktionsprod. (IV) ab, wäscht mit Bzl. u. Ae. u. trocknet im Vakuum. 38 IV trägt man nun unter Rühren bei Temp. unter 10° in eine Lsg. von 38 Na-Sulfit in 190 W. ein, rührt mehrere Stdn., saugt kleine Mengen nicht umgesetztes III ab u. gewinnt den lösl. Farbstoff aus dem Filtrat durch Aussalzen mit Kochsalz oder durch Eindampfen. Der in Form rotstichig blauer Krystalle in über 80% ig. Ausbeute erhaltene Farbstoff löst sich leicht mit blauer Farbe in Wasser. Durch Zugabe von sauren oder alkal. Mitteln kann III aus der wss. Lsg. leicht wiedergewonnen werden. — Durch Erhitzen eines Gemisches von 42,8 Indanthrenrotviolett RRR (vgl. SCHULTZ, Farbstofftabellen 1931, Nr. 1260), 180 Nitrobenzol u. 100 I u. Behandeln des so erhaltenen Prod. mit einer Na-Sulfit-Lsg. erhält man rotstichig blaue Krystalle, die sich in W. blau lösen u. Baumwolle in rotstichig blauen Tönen färben, die nach der Behandlung mit sauren oder alkal. Mitteln unter Regenerierung des Ausgangsfarbstoffes nach rotviolett umschlagen u. waschechter werden. — In einem weiteren Beispiel führt man 44,2 Indanthrenviolett FFBN (vgl. SCHULTZ, Farbstofftabellen 1931, Nr. 1259) durch Erhitzen mit 250 II u. 60 I u. Behandeln des erhaltenen Prod. mit einer Na-Bisulfit-Lsg. in ein wasserl. dunkelblaues Pulver über. (F. P. 897 069 vom 9/8. 1943, ausg. 12/3. 1945. D. Prior. 13/5. 1942.) 813.7059

* Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, *Anthrachinonfarbstoffe mit Sulfonyl- oder Sulfinylgruppen*. In den Küpenfarbstoffen, die mindestens 2 Anthrachinonylreste enthalten, die durch Acylamino- oder Iminobrücken (welch letztere Bestandteile von Carbazolringen werden können) oder über diese Brücken durch Zwischenprodd. miteinander verbunden sind, enthalten eine oder mehr Anthrachinonylgruppen als Substituenten den Rest I, worin n 1 oder 2 u. R Alkyl oder Aryl bedeutet. — Die erhaltenen Farbstoffe geben starke u. reine Drucke. — Man red. 3-Chlorsulfonylbenzoesäure mit Zn u. H₂SO₄ in Bzl. zur 3-Mercaptobenzoessäure, dest. das Bzl. ab, macht die M. alkal., gibt (CH₂)₂SO₄ hinzu u. oxydiert die erhaltene 3-Methylmercaptobenzoessäure mit wss. alkal. KMnO₄ zur 3-Methylsulfonylbenzoesäure (II). Das Säurechlorid von II kondensiert man mit 1-Amino-4-nitroanthrachinon u. red. mit NaSH zum 1-Amino-4-(m-methylsulfonylbenzamido)-anthrachinon (III). Durch Umsetzen von III mit 1-Chlor-5-benzamidoanthrachinon erhält man in üblicher Weise 4-(m-Methylsulfonylbenzamido)-5'-benzamido-1.1'-dianthrimid (IV). IV behandelt man bei 16—21° 16 Stdn. mit 96%iger H₂SO₄, kühlt ab, gibt Na₂Cr₂O₇ hinzu u. rührt das Gemisch bei 68—72° 1 1/2 Stunden. Der erhaltene



Carbazolfarbstoff (V) färbt Baumwolle aus rotbrauner Küpe in rotstichig braunen Tönen. Weitere Baumwollfarbstoffe sind: das 4'-Benzamido-Isomere von V (oliv); 4,5'-Bis-(*m*-methylsulfonylbenzamido)-1,1'-dianthrimid (braun); 4-Benzamido-5'-(*m*-methylsulfonylbenzamido)-1,1'-dianthrimid (braun); 4-(*p*-Phenylsulfonylbenzamido)-5'-benzamido-1,1'-dianthrimid (rotbraun); 5'-(*p*-Phenylsulfonylbenzamido)-1,1'-dianthrimid (gelbbraun); 4-





(*p*-Phenylsulfonylbenzamido)-4'-benzamido-1,1'-dianthrimid (oliv); ferner Verbb. der Zus. VI (grünstichiges Schwarz); VII (rotstichiges Braun); VIII (schwarzbraun); IX (gelb); X (olivbraun); XI (grüngelb); XII (goldgelb); XIII (goldgelb) u. XIV (braun). Das 2.6-Isomere von X färbt pflanzliche Fasern rotbraun. Das Kondensationsprod. von III. Cyanurchlorid u. Diäthylanilin, färbt Baumwolle rot. (E. P. 580 642, ausg. 16/9. 1946.) 813.7059

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

Paul Kubelka, Tschechoslowakei, *Herstellung von Metalloxyden und Metalloxydhydraten*. Zur Gewinnung von feinverteilten, als Pigmente für Anstrich- u. Druckfarbe verwendbaren Metalloxyden u. Metalloxydhydraten ohne Verbrauch von Säuren u. Basen werden die Metalle mit Sauerstoff oder Luft in Ggw. von Cu-Lsgg. oxydiert. Das entstehende Oxyd oder Oxydhydrat wird abfiltriert u. die Cu-Lsg. im Kreislauf immer wieder verwendet. Die Cu-Lsg. soll CuCl₂ u. NaCl oder ein anderes Alkali- oder Erdalkalichlorid oder ein Chlorid des zu oxydierenden Metalls enthalten, u. zwar in mol. Überschuß gegenüber dem CuCl₂. Während der Rk. entsteht in der Lsg. ein Gleichgewicht zwischen CuCl₂ u. CuCl, wodurch ihre oxydierende Wrkg. zustande kommt. In die Lsg., die nun CuCl₂ u. das Metallchlorid sowie CuCl als Suspension enthält, wird Luft eingblasen, wodurch sich wieder CuCl₂ zurückbildet u. ein Metalloxyd bzw. Oxydhydrat ausfällt, das dann abfiltriert wird. Man kann auch so verfahren, daß man zunächst nur die Hälfte der CuCl₂-Lsg. auf das Metall einwirken läßt, wobei dieses in Lsg. geht u. eine Suspension von Cu entsteht. Dann setzt man den Rest der CuCl₂-Lsg. zu, wobei sich CuCl bildet, bläst Luft ein u. filtriert den entstehenden Metallnd. ab. Diese Arbeitsweise kann auch zur Reinigung von Cu verwendet werden, wenn man das suspendierte Cu abfiltriert u. die Red. des CuCl₂ in der 2. Hälfte der Lsg. durch unreines Cu ausführen läßt. Man füllt z. B. einen Reaktionsturm mit Sn-Abfällen, läßt darüber eine Lsg. von CuCl₂ + NaCl + SnCl₂ herabrieseln u. bläst gleichzeitig von unten Luft ein. Das in der austretenden Fl. suspendierte SnO₂ wird abfiltriert, gewaschen u. gegläht, wobei sich die Temp. nach der gewünschten Korngröße richtet. Das Filtrat wird wieder in den Reaktionsturm zurückgeleitet. (F. P. 902 906 vom 23/3. 1944, ausg. 17/9. 1945.) 805.7091

S. A. Vitex, Frankreich (Gironde), *Wasserabweisender Grundanstrich für poröse Stoffe*, wie Gips, Zement, Holz usw., bestehend aus den Metallverbb. (bes. von Al, Fe, Zn) der sauren Harzöle, die bei der spaltenden Dest. von Kolophonium anfallen. Sie können mit natürlichen oder synthet. Harzen, Ölen, ferner mit Sikkativen, Füllmitteln, Pigmenten usw. vermischt werden. — Eine aus 100 kg rohem Harzöl (SZ. 53) u. einer Lsg. von 53 kg KOH in 500 kg W. hergestellte Emulsion wird in eine Lsg. von 105 kg wasserfreiem Al₂(SO₄)₃ in 1000—1200 kg W. in der Wärme gegossen, die M. einige Zeit weiter erwärmt, bis der Nd. geliert. Dann dekantiert man, wäscht mit warmem W. u. dekantiert abermals. Das noch 10—20% W. enthaltende Prod. kann in Terpentinöl gelöst u. mit den üblichen Zusätzen versehen werden. (F. P. 912 197 vom 12/2. 1945, ausg. 1/8. 1946.) 832.7093

Wilhelmus Jacobus van den Brink, Holland, *Wasseranstrichfarbe*. Der Hauptbestandteil der Farbe ist Zement, außerdem enthält er: CaO [oder Ca(OH)₂], CaF₂, CaSO₄, Casein u. Na-Meta- oder -Orthosilicat, ferner können noch Pigmente zugegeben werden. Das Gemisch wird in Pulverform hergestellt u. in den Handel gebracht u. zur Gewinnung eines Anstrichs mit der halben Menge seines Gewichtes an W. angerührt, wobei eine dicke Paste entsteht, die sich nach ca. einer 1/4 Stde. von selbst zu einem streichfertigen Prod. verflüssigt. Zur Härtung des Caseins können außerdem noch Formaldehyd oder andere entsprechende Stoffe zugegeben werden, ferner auch Konservierungsmittel.

Der Anstrich haftet gut auf Natur- u. Kunststein, Holz, Metall, Glas, Asbest, Beton, Gips u. Pappe u. nimmt nach seiner Trocknung auch Ölfarben an, ebenso kann er dann mehrfach aufgetragen werden u. ist bes. für Außenanstriche u. als Rostschutzfarbe geeignet. Man mischt z. B. zuerst 5 (Teile) Casein, 1 CaO, 1 Gips, 2 CaF₂, ½ pulverisiertes Na-Silicat, setzt dann 50 Zement mit einem Geh. von 5—10% Pigment zu u. sibt das Ganze gut durch. (F. P. 900 321 vom 3/12. 1943, ausg. 26/6. 1945. Holl. Prior. 6/12. 1943.) 805.7093

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. Main, *Herstellung einer Anstrichfarbe* durch Emulgieren eines in W. lösl. Celluloseäthers mit W. unter Zusatz eines viscosen Harzes oder eines Weichmachungsmittels in Ggw. eines Emulgierungsmittels, z. B. von Salzen von mehrfach alkylierten arom. Sulfonsäuren, ferner von Salzen von sulfonierten Rohölen oder sulfonierten Fettsäuren sowie von Polyglykoläthern, welche erhältlich sind durch Umsetzung von langkettigen aliph. Verb., wie Ricinusöl oder höhere aliph. Alkohole, z. B. Oleinalkohol. — 45 (Teile) eines *Alkydharzes* aus 92 Glycerin u. 148 Phthalsäureanhydrid u. 282 Leinölsäure werden gemischt mit 45 Cellulosebenzyläther u. 9 einer Wachssäure, welche durch Oxydation von Montanwachs erhalten wurde. Dazu werden 0,6 Mn- oder Pb-Naphtthenat als Sikkativ gegeben. In das erhaltene Gemisch werden langsam 55 (Gewichtsteile) einer wss. Lsg. aus 7,7 Casein, 7 NH₃ (25% ig. Lsg.) u. 1,7 H₃BO₃ in 83 W. eingerührt. Man erhält eine Emulsion, der 40 (Teile) Lithopone u. 10 Chromoxydgrün auf 50 Emulsion zugesetzt werden. (F. P. 891 247 vom 16/2. 1943, ausg. 1/3. 1944. D. Prior. 11/3. 1942.) 808.7093

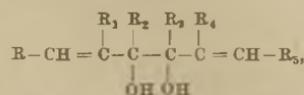
International Bitumen Emulsions Ltd., England, *Emulgieren von Teer*. Eine wss. Emulsion eines Steinkohlenteers (I), der einen F. über 50° besitzt, sich aber noch unterhalb 100° fl. verarbeiten läßt, kann man unter Verwendung von Asphalt, bes. Trinidadasphalt (II), gegebenenfalls in Ggw. von Fettsäuren, herstellen, indem man das Gemisch in warmem, wss., verd. Alkali verteilt u. als zusätzlichen Emulgator eine Proteinverb., gegebenenfalls zusammen mit dem Salz einer organ. Verb., wie Na-Oleat u. bzw. oder einem koll. Ton, wie Bentonit (III), mitverwendet. — Man emulgiert 635 (kg) eines Gemisches von I, II u. Leinölsäuren im Verhältnis 100:10:7,5 durch Einrühren dieses Gemisches in 136 Liter einer sd. wss. Lsg., die 13,6 trockenem III, 4,5 NaOH u. 45 trockenem Casein enthält. Man gibt während oder nach der Bldg. der Emulsion noch 454 Liter W. u. 9 Kresylsäure hinzu. Die Emulsion ist für Anstrichzwecke u. zum Imprägnieren von Papier geeignet. (F. P. 913 239 vom 7/8. 1945, ausg. 2/9. 1946. E. Prior. 2/12. 1943.) 813.7093

Alexandra Bonnet, geb. Sokolsky, Cochinchina, *Schutzüberzug für Holz und Metalle*, bestehend aus 25 (Teilen) rohem Steinkohlenteer, 20 Pflanzenteer, 1 Kalk u. 50—60 eines trocknenden Öls (Huile de Dau). (F. P. 917 284 vom 4/8. 1944, ausg. 31/12. 1946.) 832.7093

* **Imperial Chemical Industries Ltd. und Amplett C. B. Mathews**, *Härten von Filmen aus Anstrichmitteln, Firnissen oder ähnlichen Überzugsmitteln durch eine Wärmebehandlung*. Man setzt die mit derartigen Überzügen versehenen Gegenstände der Einw. starker strahlender Wärme während einer Zeitdauer von höchstens 120 Sek. aus. Die Temp. der Wärmequelle soll 450—1200° betragen. Temp. u. Zeitdauer der Hitzeeinw. werden so gewählt, daß die Oberfläche erhärtet. (E. P. 557 871, ausg. 9/12. 1943.) 820.7093

* **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, *Wiederherstellung von verwitterten Oberflächen*. Eine metall. Oberfläche mit einem Farbpigmentüberzug wird wiederhergestellt, indem man auf die gereinigte u. glatte Oberfläche zunächst einen Zwischenfilm aus einer Zus. aufbringt, die annähernd gleiche Teile eines — vorzugsweise ölmodifizierten — Alkydharzes u. Pyroxilin (Nitrocellulose) enthält, welche beide Bestandteile in einem den verwitterten Farbpigmentüberzug angreifenden Lösungsm. gelöst wurden, indem man ferner oberflächlich trocknet u. dann einen von Pyroxilin sowie von wirksamen Lösungsmitteln für Pyroxilin freien Alkydharzüberzug aufbringt. (E. P. 556 755, ausg. 20/10. 1943.) 812.7093

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung trocknender Öle*. Mehrwertige, mehrfach ungesätt. Alkohole, bes. solche der allg. Formel



in der R, R₁, R₂, R₃, R₄ u. R₅ für Wasserstoff oder Alkylgruppen stehen, werden in an sich üblicher Weise mit α,β-ungesätt. Carbonsäuren verestert. Als Alkohole eignen sich *Divinylglykol*, sein α,α'-*Dimethylderiv.* (R = R₅ = CH₃), sein β,β'-*Dimethylderiv.*, sein α,α',β,β'-*Tetramethyl-*, sein γ,γ'-*Dimethylderiv.* u. die höheren Homologen. Solche Alkohole werden z. B. durch dimerisierende Red. von α,β-ungesätt. Aldehyden u. Ketonen, wie *Acrolein*, *Crotonaldehyd* oder *Methylvinylketon*, mit durch Cu aktiviertem Zn in schwach saurem Medium gewonnen. Brauchbare ungesätt. Säuren, die ein- oder mehrbas. sein können,

sind z. B. *Acryl-, Croton- oder Maleinsäure*, ferner können ihre Derivv., wie Halogenide, Anhydride, Methylester, verwendet werden. Die Carbonsäuregruppen sollen so weit wie möglich verestert werden; überschüssige Säure wird zuletzt entfernt. — Die neuen Ester geben beim Trocknen an der Luft sehr rasch *festhaftende, harte, durchscheinende, glänzende u. elast. Filme* u. können mit Sikkativen, wie Schwermetallnaphthenaten, vermischt, mit üblichen Lösungsmitteln verschnitten werden u. vertragen sich mit Natur- u. Kunstharzen. — Z. B. erhitzt man 142 (Teile) *Dipropenylglykol* (durch Red. von *Crotonaldehyd* erhalten) mit 40 *Maleinsäureanhydrid* am Rückflußkühler auf 120°, fügt, wenn die exotherm. Rk. abgeklungen ist, 50 Toluol zu, dest. das W. im azeotrop. Gemisch ab, wäscht die Toluollsg. mit W., trocknet sie mit NaCl, verjagt das Toluol. Es hinterbleibt ein *durchscheinendes, schwach gelbes, mäßig viscoses Öl*, das, mit dem Pinsel auf Holz, Glas oder Eisenblech aufgetragen, einen festen, glänzenden Film gibt. *Mit dem Öl behandeltes Papier* wird *durchscheinend u. wasserundurchlässig*. — Ein analoges Prod. mit *Crotonsäure*. (F. P. 898 257 vom 23/9. 1943, ausg. 18/4. 1945. D. Prior. 31/7. 1942.) 832.7097

Pietro Rizzi, Frankreich, *Herstellung eines Öles mit trocknenden Eigenschaften durch Dehydrierung von Traubenkernöl*. Man unterwirft Traubenkernöl oder seine Gemische mit pflanzlichen oder tier. Ölen, Stearinpech oder natürlichen Harzen einer vorausgehenden Blasaktion, indem man bei Temp. zwischen 50 u. 150° so lange Luft, ozonisierte Luft, O₂ oder ozonisierten O₂ durchleitet, bis die AZ. des Öles (die bei Ricinusöl ca. 140—150 beträgt) von 20—40 auf mindestens 60 heraufgegangen ist. Nach 2—100 std. Blasen schreitet man dann zur eigentlichen Dehydrierung, wodurch eine Erhöhung der JZ. bewirkt wird u. die trocknenden Eig. eine Steigerung erfahren. (F. P. 893 904 vom 20/8. 1941, ausg. 14/11. 1944. It. Prior. 25/6. 1941.) 819.7097

Emile Félicien Lombard, Frankreich, *Farbenmischung*, bestehend aus einem Farbpulver oder einer Farbpaste, z. B. Ruß oder Bleiweiß, welchem geschmolzenes Wachs oder ein Gemisch von Wachs u. Harz u. außerdem Paraffin zugesetzt wird. Das Paraffin dient zur Erhöhung der Lichtdurchlässigkeit. — Man verwendet z. B. 10 (g) Ruß, 7 Wachs, 6 Paraffin u. 3 Harz. Die damit hergestellte Farbe dient bes. zum Verzieren von Glas, zur Herst. von Dekorationen u. durchsichtigen Farbauftragungen. (F. P. 908 061 vom 1/12. 1944, ausg. 29/3. 1946.) 808.7097

Oil- & Chemie-Werk A. G., Schweiz, *Herstellung eines Verdickungsmittels für Druckschwärze*. Man kondensiert carbonylgruppenhaltige Verb., wie *Aldehyde* u. bzw. oder *Ketone*, mit *Sulfizellstoffablauge* in Ggw. von NH₃, wobei ein Umsetzungsprod. entsteht, welches bei einem pH-Wert oberhalb 7 in Lsg. bleibt u. bei pH unterhalb 7 ausgeschieden Es wird. wird in Ggw. von *Formamid* u. CaCl₂ mittels H₃PO₄ ausgefällt, zweckmäßig in Ggw. eines Pigments, wie Ruß, u. bzw. oder von Substanzen, welche das Trockenvermögen u. die Viscosität des Verdickungsmittels beeinflussen. Solche Zusätze sind z. B. Goudron oder Bitumenstoffe, Melasse, Alkydharze, Glycerin, Öle oder Weichmachungsmittel. Das in saurem Medium ausgefallte Prod. stellt an sich eine Gallerte dar, die ein hohes Quellvermögen besitzt. — 24 (Teile) des Kondensationsprod. aus *Formaldehyd* u. *Acetaldehyd* werden in Ggw. von 3,3 NH₃ (100%ig) mit 14,6 *Sulfizellstoffablauge*, welche frei von Fe u. Kalk ist, umgesetzt. Das Umsetzungsprod. wird mit 3,8 (Teilen) *Formamid*, 15,9 CaCl₂ · 2 H₂O u. mit 10% Ruß als Pigment gemischt. Vor dem Homogenisieren in einer Zylindermühle werden 0,5 Teile einer 80%ig. H₃PO₄ zugesetzt. Dabei scheidet sich ein in W. unlösl., gelartiges Prod. ab, welches geeignet ist, als Druckerschwärze für den Zeitungsdruck verwendet zu werden. (F. P. 890 597 vom 17/8. 1942, ausg. 11/2. 1944. Schw. Prior. 18/7. 1942.) 808.7105

* **Minnesota Mining & Mfg. Co.**, übert. von: **John M. Olson**, *Geruchlose Farbe*. Man erhitzt ein geruchloses Kunstharz in einem geruchlosen pflanzlichen Öl auf 275—625° F (135—330° C) bis zur Entstehung einer M. von gleichförmiger Konsistenz, kühlt ab, löst in einem geruchlosen KW-stoff-Lösungsm. u. setzt ein Pigment zu. (Can. P. 427 861, ausg. 29/5. 1945.) 812.7117

* **Henry Dreyfus**, *Überzugsmasse für Flugzeugteile*. Man löst einen Celluloseester u. einen Monocarbonsäureester von mindestens 6 C-Atomen in einem flüchtigen Lösungsm. u. versetzt mit 25—70% (bezogen auf den Celluloseester) eines Mineralpigments oder Metallpulvers. Die M. eignet sich zum Überziehen von Bauteilen für Flugzeuge. (E. P. 572 017, ausg. 19/9. 1945.) 809.7117

Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für elektrochemische Industrie G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung organischer Verbindungen*. Durch Einw. eines Alkalihydroxyds auf *Vinylacetat* in Ggw. von W. bei unterhalb 15° liegenden Temp. erhält man eine *Verb. (I)* der Formel C₈H₁₆O₄. Es ergab sich, daß bei der Behandlung von I mit anderen organ. Säuren Verb. entstehen, in denen die zuvor durch die Essigsäure ausgefüllte Funktion durch die der anderen Säuren ersetzt ist. — 532 g I werden mit 522 g *Capron-*

säure 6 Stdn. bei 17 mm Druck unter Rückfluß auf 90° erwärmt. Durch Fraktionierung des Reaktionsgemisches isoliert man 121 g einer wasserklaren Fl. von der Zus. $C_{12}H_{22}O_4$ u. vom Kp.₁₃₋₁₄ 134°. — Aus I u. *Buttersäure* eine Verb. $C_{10}H_{18}O_4$, Kp.₁₃ 118°. — Aus I u. *Ameisensäure* das *Formylderiv.* $C_7H_{12}O_4$, Kp.₁₄ 86°. — Mit *Crotonsäure* ein *Prod.* der Zus. $C_{10}H_{18}O_4$, Kp.₁₄ 120°. — I kann auch mit *Benzoessäure* in dieser Weise umgesetzt werden. — Die Prodd. werden als *Lösungs-* u. *Weichmachungsmittel* u. als *Ausgangsstoffe für chem. Synthesen* verwendet. (F. P. 895 811 vom 24/6. 1943, ausg. 5/2. 1945. D. Prior. 26/6. 1942.) 832.7127

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung schwefelhaltiger organischer Verbindungen*. Man setzt bei n. oder mäßig erhöhter Temp. aliphat. Mercapto-carbonsäuren, ihre Ester oder Amide mit ungesätt., höchstens 5 C-Atome enthaltenden Alkoholen, ihren Estern, Äthern oder Acetalen um. Als Ausgangsstoffe eignen sich einerseits *Mercaptoessigsäure* (I), *Thiomilch-*, *Thioäpfelsäure* u. ihre Ester (mit *Methyl-*, *Äthyl-*, *Butylalkohol*, *Äthylen-*, *1,4-Butylenglykol*, *Cyclohexanol*, *Phenol*) u. *Amide*; andererseits *Allylalkohol*, *Allylcarbinol* (II) (u. seine Essig-, *Butter-*, *Adipinsäureester*); *Vinylacetal*, *4-Chlorbuten-(1)* (III), *Äthyl-* oder *Butylvinyläther*, *Äthylallyläther*, *Allylcarbinolformaldehyd* usw. Mitunter arbeitet man in Ggw. von Katalysatoren, wie Peroxyden, Alkali-hydroxyden, -alkoholaten, -cyaniden, Piperidin, Dibutylamin, sowie von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln (Überschuß der einen Reaktionskomponente), gegebenenfalls kontinuierlich u. unter erhöhtem Druck. — Die Prodd. sind *Thioäthercarbonsäuren* oder ihre Ester oder Amide, die außerdem Oxy-, Ester-, Äther- oder Acetalgruppen enthalten; in den meisten Fällen sind sie farblose Öle, die als *Weichmacher* oder als *Zwischenprodd.* in der *Weichmacher-* u. *Kunstharzindustrie* verwendet werden. — Z. B. rührt man in 120 II bei n. Temp. 125 I ein, wobei man die Temp. auf 80° hält. Nach einer weiteren Viertelstde. fällt ein farbloses, zähes, leicht in W. lösl. *Prod.* an. — *Allylcarbinolacetal* wird mit I. *n-Butylvinyläther* mit I, III mit I (zu *Chlorbutylmercaptoessigsäure*, F. 146°) oder *Mercaptoessigsäure-2-äthylester* mit *Allylcarbinolacetal* (zu einem zähen Öl der Zus. $C_{14}H_{26}O_4$ S. Kp.₃ 169—170°) umgesetzt. (F. P. 906 143 vom 28/7. 1944, ausg. 24/12. 1945. D. Prior. 15/12. 1942.) 832.7127

Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für elektrochemische Industrie G. m. b. H., (Erfinder: Hans Mackemer, Anton Rubensperger und Wilhelm Schwaiger). Deutschland, *Herstellung eines Gemisches von Carbonsäuresalzen*. Man dehydratisiert in der Hitze ein Gemisch von Aldehyden, die mindestens 2 C-Atome besitzen, u. von Alkali- u./oder Erdalkali-alkoholaten, die Metallhydroxyde enthalten u. sich in alkohol. Medium befinden, gegebenenfalls in Ggw. von Hilfsflüssigkeiten; dann erhitzt man das Kondensationsprod. mit Verb. von alkal. Rk. bis zur Bldg. von carbonsäuren Salzen. Im Laufe der ersten Phase des Verf., nämlich der Dehydratisierung, dest. die wasserunlös. Fraktionen als azeotrop. Gemisch über, das in die Rk. zurückgeleitet werden kann. Katalysatoren, wie Ni, Cu; Legierungen; Metallsalze, z. B. $CuCl_2$, können verwendet werden. Die Rk. des Gemisches muß alkal. bleiben, was nötigenfalls durch Zugabe von alkal. Stoffen erreicht wird. — Es ist möglich, anstatt von den Alkoholaten selbst von Metallhydroxyden u. Alkoholaten auszugehen u. das Reaktionswasser mit Hilfe von Toluol, Ligroin, Dibutyläther usw. u. Überdruck zu vertreiben. Gemische von Alkoholaten u./oder Gemische von Aldehyden, z. B. Gemische aus ungesätt. Aldehyden u. aus Alkoholen, die man durch partielle Hydrierung von ungesätt. Aldehyden, wie Croton-, 2-Äthylcrotonaldehyd, 3-Propylacrolein, erhält, lassen sich als Ausgangsstoffe verwenden. — Die Caronsäuren, die durch Ansäuern der gewonnenen Salze, Reinigung u. Vakuumdest. gewonnen werden, enthalten eine höhere Anzahl an C-Atomen als die Ausgangsstoffe u. dienen z. B. der *Fabrikation von Estern*, die als *Weichmacher verwendet werden können*. — Z. B. trägt man in ein sd. Gemisch aus 96 (Teilen) *Na-Butylat*, 326 *n-Butanol-1* u. 200 Bzl. in 2 Stdn. 400 *n-Butylaldehyd* ein u. dest. 30 W. ab. Dann verjagt man die Hilfsfl. u. das Verdünnungsmittel u. schm. den Rückstand 3 Stdn. bei 195—270° mit 500 KOH, während man ständig rührt u. den sich bildenden Wasserstoff entweichen läßt, wenn der Druck 10 at übersteigt. Nach Ansäuierung u. Reinigung erhält man außer 225 *Buttersäure* 146 höhermol. Säuren, die bei 10 mm Hg zwischen 85 u. 220° sieden. — Aus *n-Hexanol-1* (I) u. *Crotonaldehyd* ein weiches Harz u. Säuren vom Siedebereich 90—225° (11 mm Hg). — Aus I, *Na-Hexylat* (II) u. 2-*Äthylcrotonaldehyd* Säuren, die bei 16 mm Hg zwischen 90 u. 250° sd.. u. hochsd. ölige Anteile. — II wird mit *n-Capronaldehyd* (III) bzw. 2-*Äthyl-3-propylacrolein* bzw. *Benzaldehyd* bzw. *Zimtaldehyd* zu verschiedenartigen Prodd. umgesetzt. — Aus *K-n-Octylat* u. III Säuren, die bei 15 mm Hg zwischen 100 u. 225° sieden. — Aus einer sd. Lsg. von 14 Na in 400 *hydriertem Zimtaldehyd* durch Umsetzung mit einer Lsg. von 330 3-*Phenyl-propionaldehyd* in 100 Xylol u. anschließende Ätzkalischmelze des *Prod.* 3-*Phenyl-propionsäure* neben verschied. Fraktionen an höhersd. Säuren. (F. P. 907 967 vom 18/2. 1944, ausg. 27/3. 1946. D. Prior. 19/2. 1943.) 832.7127

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Aryloxycarbonsäuren, die Alkylolgruppen enthalten. Man läßt auf halogenierte Fettsäuren oder ihre Salze in Ggw. von alkal. wirkenden Stoffen Verb. vom Typ der Phenolalkohole einwirken, die durch Kondensation von arom. Oxyverb. mit niedrigmol., aliph. Aldehyden, bes. Formaldehyd, gewonnen werden. An Phenolalkoholen sind genannt: 2-Methylol-, 4-Methylolphenol, 2-Methylol-4-methyl-, 2-Methylol-4.6-dimethylphenol (IV), 4-Methylol-2.5-dimethylphenol, 4-Methylol-2-methyl-5-isopropylphenol, 2-Methylol-4-benzyl-6-chlorphenol, 2-Methylol-4-isopropyl-6-methoxyphenol, 2-Methylol-3.4.6-trimethylphenol, 2.6-Dimethylol-4-methylphenol (I), 2.4-Dimethylol-6-methylphenol, 2.6-Dimethylol-4-chlorphenol (III), 2.6-Dimethylol-4-amyphenol, 2.6-Dimethylol-4-benzylphenol, 2.6-Dimethylol-4-butyrylphenol, 2.4.6-Trimethylolphenol, 3.5.4-Trimethylol-4-oxydiphenyl, 3.3'.5.5'-Tetramethylol-4.4'-dioxydiphenylpropan, 3.3'-Dimethylol-5.5'-dimethyl-4.4'-dioxydiphenylpropan. Geeignete Halogenfettsäuren sind Monochlor-, Monobromessig-, 1-Chlorpropion-, 1-Brombutter-, 1-Bromlaurin-, Dibrommalon-, 1.4-Dibromadipinsäure usw. Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise in Ggw. eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, hauptsächlich Wasser. Man löst z. B. die arom. Oxyverb. in der äquivalenten Menge NaOH, gibt ein Salz der Halogenfettsäure zu u. erhitzt. — Die neuen Prodd. sind meist kryst. Substanzen u. werden als Zwischenprodd., u. a. für die Herst. von Weichmachungsmitteln, verwendet. — 19 (Teile) Monochloressigsäure (II) werden in 50 W. gelöst u. mit Na₂CO₃ genau neutralisiert. Man gibt dann dieses Gemisch zu einer Lsg. von 33,6 I, F. 130,5°, in 200 Voll. Teilen nNaOH u. erhitzt 4 Stdn. auf 50°, 3 Stdn. auf 70° u. 2 Stdn. auf 90°. Nach dem Abkühlen wird HCl zugefügt (bis Kongopapier blau wird), das Gemisch gerührt, die kristalline Rohsäure aus W. oder Äthylacetat umkristallisiert. 4-Methyl-2.6-dimethylolphenoxyessigsäure, F. 140—141°. — Aus II u. III 4-Chlor-2.6-dimethylolphenoxyessigsäure, F. 147—148°. — Aus II u. IV 2-Methylol-4.6-dimethylolphenoxyessigsäure, F. 148°. Diese Verb. auch durch Zufügung von chloressigsäurem Na zu einem Gemisch, das sich aus 24,4 2.4-Xylenol, 200 Volumenteilen nNaOH u. 16 Volumenteilen 40%ig. Formaldehyd zusammensetzt u. 2 Tage sich selbst überlassen wurde, Erhitzen usw. — Man gibt zu einer Lsg. von 33,2 Hydrochinonmonobutyläther, F. 66°, in 100 Volumenteilen 2nNaOH 32 Volumenteile Formaldehyd (40%ig), läßt 3 Tage bei gewöhnlicher Temp. stehen, isoliert 2.6-Dimethylol-4-butoxyphenol (V), F. 80—81°. Aus II u. V 2.6-Dimethylol-4-butoxyphenoxyessigsäure, F. 110—111°. (F. P. 907 741 vom 5/4. 1944, ausg. 20/3. 1946. D. Prior. 27/11. 1942.)

832.7127

Soc. Générale d'Entreprises du Sud de la France, Frankreich, Gewinnung von Fettsäuren und/oder wachs- beziehungsweise harzartigen Stoffen aus Pflanzen. Pflanzenstoffe, bes. Kork in Pulverform, werden einer vorausgehenden leichten Oxydation mittels verd. HNO₃ (ca. 10° Bé) unterworfen u. hierauf einer kräftigeren Oxydation durch Eintauchen in eine HNO₃ (zumindest 14° Bé) von höherer Konz. unter Einführung von Heißluft bis zum Kochen ausgesetzt. Die dabei anfallenden, obenauf schwimmenden Stoffe werden durch Abschäumen gesammelt, mit kochendem W. gewaschen u. nach Maßgabe ihres Verbrauchs geschmolzen. Reaktionsgeschwindigkeit sowie Qualität u. Quantität des anfallenden Prod. können durch die Ggw. gewisser Stoffe, wie S, Cl₂, Al u. AlCl₃ beeinflusst werden. — Zeichnung. (F. P. 891 134 vom 2/11. 1942, ausg. 28/2. 1944.) 819.7165

* Hercules Powder Co., übert. von: Irvin W. Humphrey, Hydriertes polymerisiertes Naturharz und hydrierte polymerisierte Naturharzester. Polymerisiertes Naturharz u. polymerisierte Naturharzester, die gegen Oxydation u. a. verderbliche Einflüsse widerstandsfähig sind, werden durch Hydrieren dieser Prodd. mit Hilfe eines wirksamen Hydrierungskatalysators u. Wasserstoff unter einem Druck von 250—5000 lbs./sq.in. hergestellt. (E. P. 556 456, ausg. 6/10. 1943.) 812.7165

* E. I. du Pont de Nemours & Co., Synthetische Polymere. Man erhitzt n. feste Äthylenpolymere in Abwesenheit von O₂ auf eine Temp., die mindestens 85° über ihrem F. liegt. Auf diese Weise werden die Löslichkeit des Polymeren in organ. Lösungsmitteln u. seine Ausstoßdaten verbessert. (E. P. 568 890, ausg. 25/4. 1945.) 809.7181

* Imperial Chemical Industries Ltd., Äthylenpolymere. Man unterwirft O₂-freies Äthylen erhöhter Temp. (25—150°) unter erhöhtem Druck (200—1500 at) in Ggw. eines fl., nicht-polymerisierbaren, organ. Mittels (aromat. KW-stoff) u. einer organ. Li-Verb. (Butyl-Li). Es entstehen harte, wachsartige Polymere mit einer inneren Viscosität von 0,23—0,63 (0,25 g in 100 ccm Xylol bei 85°). (E. P. 569 527, ausg. 29/5. 1945.) 809.7181

Imperial Chemical Industries Ltd., England, Herstellung von Copolymeren des Äthylens. Man läßt auf Äthylen einen Diester aus einem ungesätt. Alkohol u. einer gesätt. zweibas. Säure, vorzugsweise einen Allylester, oder einen Äther aus einem ebensolchen Alkohol in Ggw. von O₂ oder einem Peroxyd in fl. Medium einwirken, z. B. 0,5 (Gewichtsteile) Diallyloxalat u. 18 thiophenfreies Bzl. oder 2 Diallylsebacat oder 7,5 Divinyläther auf Äthylen

in entsprechender Menge. Die Temp. hält man bei Anwendung von O₂ auf 150—300°, den Druck oberhalb 500 at, bei Ggw. von einem Peroxyd Temp. u. Druck entsprechend auf 60—250° u. oberhalb 10 at. (F. P. 917 048 vom 6/11. 1945, ausg. 23/12. 1946. E. Priorr. 26/7. 1944 u. 25/7. 1945.) 819.7181

* **Imperial Chemical Industries Ltd., Baird und John S. A. Forsyth, Stabilisieren von Polyäthylen** gegen Viskositäts-erhöhung beim Erhitzen an der Luft durch Zusatz von 0,005—0,2 Gew.-% entweder von Phenolen mit einem Mol.-Gew. von mindestens 250 oder von nicht prim. arom. Amin. Die erhaltenen Prodd. eignen sich bes. zum *Isolieren von elektr. Hochfrequenzkabeln*, bes. wenn sie durch Spritzen hergestellt werden. (E. P. 571 943, ausg. 17/9. 1945.) 811.7181

* **Standard Oil Development Co., Isoolefin-Diolefin-Mischpolymerisation** bei unter — 10° nach Zusatz einer AlCl₃-Lsg. in Ggw. eines Verdünnungs- u. Kühlmittels zu einem Polymeren mit JZ. 1—40 u. Mol.-Gew. 15000, das nach Mischen mit Polyäthylen, S, ZnO, Stearinsäure u. Tetramethylthiuramsulfid vulkanisiert wird. (E. P. 572 133, ausg. 25/9. 1945.) 811.7181

* **Jasco, Inc.,** übert. von: **Robert M. Thomas und Joseph F. Nelson, Katalysator für die Tieftemperaturpolymerisation von Olefinen.** Für die Polymerisation von Olefinen bei einer Temp. von —20° bis —150° verwendet man als Katalysator die Komplexverbindung von AlCl₃ mit einer komplexbildenden organ. Fl., bes. CH₃NO₂ oder Diisobutylen, gelöst in einem Lösungsm. mit niedrigem Erstarrungspunkt, z. B. CH₃Cl. Während die AlCl₃-Komplexverb. bei 0° fest wird u. ihre katalyt. Wirksamkeit verliert, behält die Lsg. der Komplexverb. in CH₃Cl ihre katalyt. Wirksamkeit u. erstarrt erst bei Temp., die sehr nahe beim Erstarrungspunkt von reinem CH₃Cl liegen. In CH₃Cl löst sich eine größere Menge der AlCl₃-Komplexverb. als AlCl₃ allein. Der Katalysator ist bes. geeignet für die Polymerisation von *Isobutylen* allein oder gemischt mit einem Diolefin. (A. P. 2 387 543, ausg. 23/10. 1945.) 813.7181

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Niederlande, Kondensationsprodukte aus hochmolekularen organischen Verbindungen mit Doppelbindungen und Anhydriden anorganischer Säuren. Organ. Verb. mit einem Mol.-Gew. von mindestens 5000 können bei n. Temp. in Lsg. leicht mit Anhydriden von anorgan. Säuren zu Stoffen kondensiert werden, die sich zu Filmen u. Fäden verarbeiten lassen. Man verwendet dazu vorzugsweise *Polymerisationsprodd. von Butadien, Methylbutadien, Dimethylbutadien, Pentadien u. Chloropren*, auch Gemische davon, ferner *Polymerisationsprodd. dieser Verb. mit anderen ungesätt. organ. Verb., weiterhin Polymere u. Copolymere von Acetylen-KW-stoffen mit Butadienderiv., z. B. Copolymere von Vinylacetylen u. Butadien.* Schließlich kommen dafür noch *Copolymere mit Alkenen, mit Vinylidriv. wie Vinylchlorid, Vinylestern u. Styrolen, Acrylsäure, Methacrylsäure* usw. oder mit ungesätt. Aldehyden u. Ketonen wie *Acrolein, Methylisopropenylketon u. Vinyläther* in Frage. An Säureanhydriden werden solche verwendet, die ein mehrwertiges Element in der niedrigsten Wertigkeitsstufe enthalten, z. B. SO₂ u. P₂O₃, auch freie Säuren wie HCl, HBr, H₂S u. Mischungen davon können angewandt werden. Die anorgan. Komponenten werden gasförmig oder gelöst zur Rk. gebracht. Der Vorteil dieses Verf. gegenüber ähnlichen besteht darin, daß die Rkk. schon bei n. Temp. so schnell verlaufen, daß die anorgan. Komponente zur Ausfällung des Reaktionsprod. aus der Lsg. der organ. Komponente benutzt werden kann. Bei zu geringer Reaktionsgeschwindigkeit setzt man etwas H₂O₂ oder organ. Hydroperoxyde, wie z. B. *Butylhydroperoxyd, Tetralinperoxyd oder Peressigsäure* hinzu. Ihre Menge muß so gering sein, daß die organ. Verb. davon nicht angegriffen werden; sie ist durch einen Vorvers. festzustellen. Man gibt z. B. zu einer Lsg. von Naturkautschuk in Bzl. 15% Tetralinperoxyd (berechnet auf das Kautschukgewicht) u. gießt sie in eine Lsg. von 400 g SO₂ in 1 Liter 80% ig. A. von 0°. Das Reaktionsprod. enthält dann 16% S. (F. P. 898 576 vom 4/10. 1943, ausg. 26/4. 1945. Holl. Prior. 3/11. 1942.) 805.7181

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, Polymerisieren von Isobuten in Form einer Emulsion mit *Vinylhalogeniden* oder *Vinylenhalogeniden* oder mit beiden Verb. zwecks Gewinnung eines Mischpolymerisats, welches in den üblichen Lösungsmitteln lösl. ist bei einem Geh. von 10—50 Gewichts-% Isobuten. — In einen Autoklaven aus V 2 A-Stahl von 2 Liter Inhalt werden 700 ccm W., 17 ccm H₂O₂ (30% ig), 160 ccm einer Lsg. von Cetylschwefelsäureester (Na-Salz; 23,8% ig. Lsg.), 2 g K-Persulfat eingetragen. Durch Zusatz von 2,5 ccm H₂SO₄ wird der p_H-Wert der Lsg. auf 6,0 gebracht. Darauf werden 150 g dest. *Vinylchlorid* u. 50 g dest. *Isobuten* in den Autoklaven eingedrückt. Beim Hochheizen auf 75° steigt der Druck auf 10 at. Nach dem Einsetzen der Polymerisation steigt die Temp. auf 78°, u. nach 2 Stdn. ist der Druck auf 2,5 at gefallen. Nach 17 Stdn. wird das im Autoklaven koagulierte Polymerisat von der wss. Schicht getrennt u. mit sd. W. gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 45° erhält man ein

feines hellbraunes Pulver mit einem Chlorgeh. von 43,4%. Das Polymerisat ist in einem Gemisch von Bzl. u. Methyläthylketon löslich. — Aus *Isobuten* u. *Vinylidenchlorid* wird ein festes Mischpolymerisat erhalten, welches in Methylcyclohexanon oder in Gemischen dieses mit Butylacetat oder Xylol lösl. ist. — Die erhaltenen Mischpolymerisate hinterlassen nach dem Verdampfen des Lösungsm. einen Film, welcher fest haftet u. gegen W., Säuren u. Alkalien beständig ist. (F. P. 902 528 vom 9/3. 1944, ausg. 3/9. 1945. Holl. Prior. 10/4. 1943.) 808.7181

* **Wingfoot Corp., Mischpolymerisation.** Man polymerisiert ein Gemisch von *Butadien* u. 20—80% *2-Methyl-1-(4'-pentenyl)-methacrylat* in Emulsion. (E. P. 566 497, ausg. 2/1. 1945.) 809.7181

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von aromatischen Äthern des 1.3-Butadienols-2. Man läßt Monovinylacetylen in Ggw. von Hg-Verbb., bes. HgO, bei niedriger Temp. auf arom. Oxyverbb. einwirken. Die Verbb. sind Zwischenprodd. für die Herst. plast. Massen. Der Vorgang vollzieht sich nach der folgenden Gleichung: $\text{Ar} \cdot \text{OH} + \text{HC}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{O}-\text{Ar})-\text{CH}=\text{CH}_2$. (F. P. 900 895 vom 30/12. 1943, ausg. 11/7. 1945. D. Prior. 6/6. 1940.) 819.7181

* **Pittsburgh Plate Glass Co., Komplexe Ester und deren Polymere.** Man setzt mehrwertige Alkohole (Glykol, Glycerin oder Polyvinylalkohol) mit Chlorameisensäureestern von ungesätt. Alkoholen um oder kondensiert ungesätt. Alkohole mit Chlorameisensäureestern von mehrwertigen Alkoholen. Es entstehen komplexe monomere Ester, die durch Einw. von Hitze u. Licht in unschmelzbare unlösl. Polymere übergehen. (E. P. 576 083, ausg. 19/3. 1946.) 809.7181

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Lösungen von Polyvinylalkohol oder seinen wasserlöslichen Derivaten durch Verseifung von wss. Emulsionen von Polyvinylestern oder Copolymerisationsprodd. von Vinylestern, die durch Emulsionspolymerisation bereitet wurden. Man fügt kleine Menge verseifender Stoffe, wie Mineralsäuren, u. vorzugsweise einen niedrigsd. Alkohol, wie Methanol oder A., in einer der im Ester gebundenen Säure äquivalenten Menge zu u. erhitzt unter Rühren am absteigenden Kühler. Das Prod. verdickt sich mit fortschreitender Verseifung u. wird schließlich zu einer klaren viscosen Lösung. Die Verseifung kann in einem beliebigen Stadium, z. B. durch Neutralisierung der Säure u. Kühlung, unterbrochen u. auf diese Weise ein Polyvinylalkohol mit gewünschten Acylgeh. gewonnen werden. Werden Verbb., die mit den Hydroxylgruppen des Polyvinylalkohols leicht reagieren, z. B. Aldehyde, zugesetzt, so entstehen wasserlösl. Derivate. Man kann auch so verfahren, daß man die Polymerisation in einer wss. Lsg. von Polyvinylalkohol vornimmt, einen Teil der entstehenden Emulsion verseift u. die Lsg. als Medium für die folgende Polymerisation verwendet. — Beispiel. (F. P. 903 576 vom 20/4. 1944, ausg. 9/10. 1945. D. Prior. 15/6. 1942.) 832.7181

Consortium für Elektrochemische Industrie G. m. b. H., Deutschland, Weichmacher für Polyvinylalkohole und ihre wasserlöslichen Derivate, bestehend aus Polyalkoholen mit einer oder mehreren Methylolgruppen, evtl. unter Zusatz von wasserlöslichen ameisensauren Salzen. Solche Polyalkohole erhält man durch Kondensation von Aldehyden oder Ketonen mit so viel HCHO in wss. Lsg., wie in α -Stellung zur CO-Gruppe verfügbares H vorhanden ist, u. eines weiteren HCHO-Mol. zur Red. der CO-Gruppe, in Ggw. eines alkal. Katalysators wie Ca(OH)₂. Es entstehen dann Polyalkohole u. Formiate, die beide auf Polyvinylalkohole eine weichmachende Wrkg. ausüben. (F. P. 895 861 vom 25/6. 1943, ausg. 6/2. 1945. D. Prior. 6/7. 1942.) 811.7181

Consortium für Elektrochemische Industrie G. m. b. H., Deutschland, Plastiziermittel für Polyvinylalkohole, bestehend aus Kondensationsprodd. von Harnstoff mit mehrwertigen Alkoholen oder deren partiellen Deriv., wie man sie in Ggw. von etwas Säure oder Salz bei über 120° erhält. (F. P. 896 110 vom 2/7. 1943, ausg. 13/2. 1945. D. Prior. 6/7. 1942.) 811.7181

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Polyvinylchlorid mit niedrigem Polymerisationsgrad. Das unter den bisher bekannten Reaktionsbedingungen hergestellte *Polyvinylchlorid* besitzt einen Polymerisationsgrad von 60 K nach FIKENTSCHEE. Ein Prod. mit einem Polymerisationsgrad von 28 K kann man erhalten, wenn man die Polymerisation des Vinylchlorids in wss. Emulsion in Ggw. von chlorierten aliph. KW-stoffen mit geringem Mol.-Gew., die nicht polymerisierbar sind, u. von PAe. ausführt. Außerdem werden die üblichen Emulgatoren u. Katalysatoren zugesetzt, z. B. die im A. P. 2 068 424 genannten Stoffe, sowie Stabilisatoren, wie sek. Na-Phosphat. Man löst z. B. in 200 Liter W. 0,5% Na- α -Oxyoctadecansulfonat, 0,5% sek. Na-Phosphat u. 1% H₂O₂ u. emulgiert darin 50 kg Vinylchlorid u. 5 kg eines Gemisches von CCl₄ + PAe. im Verhältnis 3:1 mit einem Kp. von 55—60°. Das Ganze wird im Autoklaven auf 70—75° er-

hitzt, um die Rk. einzuleiten, die 4—5 Stdn. dauert. Dabei entsteht in 80—85% Ausbeute Polyvinylchlorid mit einem Polymerisationsgrad von ca. 30 K. (F. P. 896 742 vom 24/7. 1943, ausg. 1/3. 1945.) 805.7181

* **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Massen, die Polyvinylacetalharze enthalten. Man erhitzt ein Polyvinylacetalharz, das freie OH-Gruppen besitzt, oder ein Polyvinylbutyrolharz in Ggw. eines Reaktionsprod. aus einem Harnstoff- $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ -Harz u. einem einwertigen Alkohol, wie Butanol, auf 82°. Zweckmäßig vereinigt man Lsgg. der beiden Komponenten miteinander, verdampft das Lösungsm. u. erhitzt den Rückstand. Auf diese Weise erhält man hitzebeständige Überzüge. (E. P. 572 206, ausg. 27/9. 1945.) 809.7181

* **Wingfoot Corp.**, Stabilisierung von Polyvinylacetal. Polyvinylacetalverbb. werden dadurch gegen Hitze beständig gemacht, daß man ihnen eine geringe Menge Guanidin, substituiertes Guanidin oder deren Salze einverleibt. — Als Stabilisator ist auch Cyanamid oder Dicyanamid geeignet. (E. PP. 569 333 u. 569 384, ausg. 22/5. 1945.) 809.7181

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc (Erfinder: **Max Treumann**), Frankreich, Plastiziermittel für Polyvinylacetale, bes. Polyvinylformal (I), bestehend aus Chloräthylphosphat (II). — Man mischt im kalten Knetter 50 (Gewichtsteile) I mit 50 mit 15 A. verd. II. Bei 80° wird die M. homogen u. transparent. Man mischt weiter auf der Walze u. zieht auf dem Kalandar Platten, die bei -20° biegsam sind. II macht die M. flammensicher u. schwitzt nicht aus. (F. P. 913 922 vom 7/7. 1942, ausg. 24/9. 1946.) 811.7181

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, Herstellung von Vinylhalogenid-Vinylidenhalogenid-Mischpolymerisaten. Man emulgiert die Vinylverb. u. gibt gegen Ende der Induktionsperiode die Vinylidenverb. zweckmäßig in geringem Überschuß über den im Endpolymerisat gewünschten Geh. zu u. polymerisiert bei 30—50°. Während der Induktionsperiode kann man auch auf höhere Temp. erwärmen; ebenso kann man mehrere Vinyl- u. Vinylidenverbb. anwenden. — Man gibt in einen 10-Liter-Autoklaven 930 ccm einer 24,2% ig. wss. Na-Cetylsulfat-Lsg., 30 ccm H_2O_2 (30% ig.), 2460 ccm dest. W. u. stellt das pH mit einigen ccm 4n H_2SO_4 auf 6, worauf 820 g dest. Vinylchlorid zugegeben werden. In einer Stde. wird die Temp. auf 61° gesteigert, wo sie 3 Stdn. gehalten wird, worauf man schnell unter N_2 -Druck 220 g Vinylidenchlorid zugibt. In den 2 Stdn. nach diesem Zusatz erfolgt schnelle Polymerisation. Man koaguliert mit 800 ccm 10% ig. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lsg. u. wäscht das Koagulat. Man erhält ein Polymeres mit 55,9% Cl, das macht ca. 10% Vinylidenchloridgehalt. Das Polymere ist in einer Butylacetat-Xylol(1:1)-Mischung, in Äthylacetat u. in Aceton gut lösl., aus der Lsg. erhält man Filme mit guter Haftfestigkeit; durch Walzen mit 20% eines Plastiziermittels (1 Teil Dibutylphthalat u. 1 Teil sek. Butylphthalat) erhält man eine kautschukartige Masse. Das Polymere dient zur Herst. von Lacken, zum Imprägnieren von Papier u. Textilien u. zum Verformen. (F. P. 899 810 vom 16/11. 1943, ausg. 12/6. 1945. Holl. Prior. 10/12. 1942.) 811.7181

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, Gewinnung löslicher Mischpolymerisate aus Vinylchlorid und Vinylidenchlorid. Nach der Herst. der Mischpolymerisate trennt man die Mischpolymeren mit ca. 5—15 Gewichts-% Vinylidenhalogenid durch fraktionierte Lsg., Fällung, Dialyse oder in der Ultrazentrifuge ab. Die Fraktion zeigt gute Löslichkeit in den üblichen Firnislösungsmitteln, erhöhte Reißfestigkeit u. große chem. Stabilität; sie kann auch noch geringere Mengen anderer Anteile an Mischpolymeren enthalten. — 200 g Vinylchlorid-Vinylidenchlorid-Mischpolymerisat mit einem mittleren Cl-Geh. von 57,3% (das ist ca. 15% Vinylidengeh.), das man durch Emulsionspolymerisation von 83 (Teilen) Vinylchlorid u. 17 Vinylidenchlorid bei 50° erhalten hatte, wird in 15 Liter trockenem Dioxan gelöst, u. es werden langsam unter starkem Rühren 5 Liter absol. Methanol zugegeben u. die beiden Schichten durch Zentrifugieren getrennt. Die untere Schicht enthält ein Mischpolymeres mit 55,5% Cl, das entspricht 3% Vinylidenchlorid; die obere Schicht enthält 59,1% Cl, das entspricht 20% Vinylidenchlorid. Dieses Prod. aus der oberen Schicht wird 2 Tage mit der 100fachen Menge einer Mischung aus trockenem Aceton u. absol. Methanol (1:1) behandelt; nach Zentrifugieren der unteren Schicht u. getrennter Koagulation der Schichten in W. u. Trocknen der Koagulate erhielt man Polymere mit 57,1% Cl (untere Schicht) u. 62,3% Cl (obere Schicht). Das Prod. aus der unteren Schicht löst sich völlig in einer Xylol-Butylacetat-Mischung (1:1). (F. P. 899 809 vom 16/11. 1943, ausg. 12/6. 1945. Holl. Prior. 10/12. 1942.) 811.7181

* **Wingfoot Corp.**, Wärmehärtbare plastische Massen. Einem Mischpolymerisat aus 75 bis 90% Vinylchlorid u. 25—10% Vinylidenchlorid werden 1—10% eines Guanidins einverleibt, das mindestens 2 Arylsubstituenten enthält. Dann wird die Mischung 15—30 Min. auf 115—180° erhitzt. Durch diese Behandlung wird die Zugfestigkeit des Polymerisats erhöht. (E. P. 576 594, ausg. 11/4. 1946.) 809.7181

Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für Elektrochemische Industrie G. m. b. H., Deutschland, Mischpolymerisation von Vinylestern einwertiger und zweiwertiger Säuren.

Man erhitzt z. B. 96 (Teile) *Vinylbenzoat* u. 4 *Vinylsuccinat* (I) mit 1,5⁰/₁₀₀ Benzoylperoxyd langsam auf 70° u. erhält ein blasenfreies transparentes, sehr zähes, in der Hitze elast., schlagfestes u. stark brechendes Polymeres, das für opt. Zwecke verwendet werden kann. Ebenso kann man *Vinylacetat* mit I bei 50—60° polymerisieren. (F. P. 904 611 vom 26/5. 1944, ausg. 12/11. 1945. D. Prior. 28/5. 1943.) 811.7181

Consortium für Elektrochemische Industrie G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung von feinem Polyvinylchloridpulver*. Man polymerisiert Vinylchlorid (I) in Ggw. von niederen aliph. Äthern. Die Vinylchloridmenge kann die Äthermenge übersteigen. — Man polymerisiert in 114 (Gewichtsteile) Ae. 500 I mit 5 Benzoylperoxyd unter Bewegung im Autoklaven bei 10 at u. 45° 19 Stunden. Man erhält ein Pulver, das in Aceton klar lösl. ist. Ebenso kann man 750 I in 769 n-Butyläther oder 500 I u. 75 Vinylacetat in 1200 Ae. polymerisieren. (F. P. 904 473 vom 20/5. 1944, ausg. 7/11. 1945. D. Prior. 20/5. 1943.) 811.7181

* **Wingfoot Corp.**, *Stabilisator für Vinylchloridpolymere und -mischpolymere*. Die Verfarbung, die diese Polymeren beim Erhitzen in Ggw. verfärbender Stoffe, wie Fe u. Fe-Salzen, erleiden, wird durch Erwärmen in Ggw. von 0,05—5% HCONH₂ verhindert. (E. P. 571 597, ausg. 31/8. 1945.) 811.7181

Soc. An. des Pneumatiques Dunlop, Frankreich, Allier, *Schichtkörper aus Vinylharzen*, bes. *Polyvinylchlorid*. Gezogene Folien von 1—2 mm Stärke aus diesen Harzen werden wie Sperrholz gekreuzt miteinander verpreßt. Die durch Richtwrgk. beim Ziehen verschied. mechan. Eigg. in Ziehrichtung oder senkrecht dazu führen so zu einer Platte mit nach allen Richtungen gleichmäßigen mechan. Eigenschaften. (F. P. 907 617 vom 2/5. 1944, ausg. 18/3. 1946.) 811.7181

Soc. Paravinil, Italien, *Herstellung elastischer Schnuren und anderer gezogener elastischer Gebilde auf Polyvinylchlorid (I)-grundlage*. Die Gebilde bestehen aus 100 (Gewichtsteilen) I, 60—75 Butylphthalat u. 17—25 Methylphthalat. Die plast. M. erhält man durch Mischen des I in Pulverform mit den zuvor unter sich gemischten Weichmachern, 100 bis 150 std. Stehenlassen bei Raumtemp. u. Überführen in einen Zylindermischer, wo sie die zur völligen Homogenisierung erforderliche Zeit auf 150° gehalten wird. Bei Austritt aus der Mischvorr. wird der gebildete Film zu Bändern geschnitten, die einer Vorr. zugeführt werden, wo ihnen die gewünschte Form erteilt wird. Die schließlich entstehende Schnur ist völlig homogen u. durchscheinend. Man unterwirft sie noch einem leichten Zug, bevor man sie auf Spulen bringt. (F. P. 916 926 vom 5/11. 1945, ausg. 19/12. 1946.) 819.7181

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Emulsionspolymerisation von Diolen oder Vinylverbindungen wie Vinylestern, Acrylsäureestern, Styrol, ungesättigten Ketonen, 2-Chlor-butadien-(1,3)* in Ggw. eines O abgebenden Katalysators u. eines Reduktionsmittels ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, *Na-Hydrosulfit*, NH_2OH , $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}_2$, *Ascorbin-*, *Diorymaleinsäure*), das sich jedoch nicht in Chinon, ein Polymerisationsgift, umwandeln soll, u. in weitgehender Abwesenheit von O₂, wobei in saurem, alkal. oder neutralem Medium gearbeitet werden kann. Die Polymerisationsgeschwindigkeit wird vergrößert. — Man emulgiert 100 (Gewichtsteile) Styrol mit 300 einer 10% ig. Na-Oleat-Lsg. unter Zusatz von 10 einer 10% ig. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lsg., hält die Emulsion bei 30° u. führt langsam einen 99,8% ig. N₂-Strom über die Oberfläche. Man gibt zu solchen Ansätzen je 8,4 einer 5% ig. $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ -Lsg., 8,7 einer 5% ig. $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg., 7,4 einer 5% ig. NaHSO_3 -Lsg. oder 20 einer n/10 Chromylchloridlg. u. erhält eine 80% ig. Polymerisat Ausbeute entsprechend nach 0,72; 1,2; 2,4 oder 0,95 Stdn. gegenüber 4,35 Stdn. bei Abwesenheit eines Reduktionsmittels. — Man emulgiert 25 Styrol u. 75 Butadien in 200 W. mittels 4 Na-Diisobutyl-naphthalinsulfonat u. polymerisiert bei 30° nach Zusatz von 0,3 NaOH u. 0,5 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ u. erhält 53% Ausbeute ohne weiteren Zusatz u. 66% mit 0,15 Na-Ascorbinat. (F. P. 899 224 vom 28/10. 1943, ausg. 24/5. 1945. D. Prior. 17/3. 1939.) 811.7181

* **Shawinigan Chemicals Ltd.**, übert. von: **Henry M. Collins**, *Emulsionspolymerisation*. Man polymerisiert durch Erhitzen unter Rückfluß eine wss. Emulsion von einem in W. unlösl. *Vinyl-* oder *Acrylester*, wobei ein Peroxydkatalysator, ein die Oberflächenspannung herabsetzendes Mittel (z. B. ein Na-Salz der Sulfonsäure von Bernsteinsäuredioctylester) u. mindestens 2 hydrophile organ. Kolloide (z. B. Methyl- u. Benzylcellulose, teilhydrolysiertes Polyvinylacetal, dessen Acetalgeh. 37—43% beträgt, Stärke, Gummi arabicum usw.) zugegen sind. Der Gesamtgeh. an Kolloiden soll zwischen 0,1 u. 1,2% des Ansatzes liegen. Auf diese Weise entstehen haltbare wss. Emulsionen der Polymeren. — Auch haltbare wss. grobkörnige Dispersionen von *Polyvinylestern* sind erhältlich. — Ferner lassen sich Dispersionen u. haltbare Emulsionen der Polyvinylester von jeder gewünschten Viscosität von 1—150 herstellen. (E. PP. 568 884, 568 885 u. 568 886, ausg. 25/4. 1945.) 809.7181

* **Canadian Industries Ltd.**, übert. von: Elmer K. Bolton, *Herabsetzung der Schmelz- und Lösungsviscosität von Methylmethacrylatpolymeren*. Harzartiges homopolymeres Polymethylmethacrylat wird bei ca. 125—200°, bei welcher Temp. das Polymere plast. wird, mit einem organ. Thiol, z. B. *Dodecylmercaptan*, das bei Arbeitstemp. bes. stabil u. nicht flüchtig ist, gewalzt, bis die Lösungsviscosität des Polymeren in 25%ig. Lsg. in Toluol wesentlich herabgesetzt ist. (Can. P. 431 359, ausg. 20/11. 1945.) 811.7181

* **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, *Gegossene Gegenstände aus Kunstharzen*. Man mischt 35—54 Teile eines feinverteilten Polymerisats (*Polymethylmethacrylat*) mit 65—46 Teilen eines fl. Monomeren, das als Lösungsm. für das Polymere dient (*Methylmethacrylat*), füllt die Mischung in eine Form, hält sie unter Bedingungen, bei denen keine Polymerisation eintritt, bis die M. mindestens teilweise homogen geworden ist, u. unterwirft sie Bedingungen, bei denen vollständige Polymerisierung des Monomeren stattfindet. (E. P. 569 684, ausg. 5/6. 1945.) 809.7181

* **Pinchin, Johnson & Co. Ltd. und George F. Wilkinson**, *Kunstharze*. Durch Polymerisation der Anlagerungsprod. von β -Naphthol an die ungesätt. Bindung von *Maleinsäureanhydrid* bei 180° werden Kunstharze gewonnen, die zur Herst. von Überzügen benutzt werden. (E. P. 572 455, ausg. 9/10. 1945.) 809.7181

* **Refiners Ltd. und Thorton Scott**, *Polymerisieren von Cumaron-Inden und Styrol* zu Harzen durch Behandlung von Naphtha mit einem Polymerisationskatalysator aus einem $AlCl_3$ -aromat. KW-stoff-Komplex oder dessen Mischung mit entweder einem $AlCl_3$ -Phenol-Komplex oder einem $AlCl_3$ -Phenol-aromat. KW-stoff-Komplex in Mengen von bis zu 2,5 Gew.-% der Naphtha; z. B. nimmt man einen Katalysator mit 25% Dichloraluminiumkresylat u. 75% $AlCl_3$ -Xylol-Komplex. Man erhält so Cumaron-Inden-Harze u. Styrolharze oder Cumaron-Inden-Styrol-Harze. (E. P. 570 152, ausg. 25/6. 1945.) 811.7181

* **John G. M. Bremner, Arthur W. C. Taylor, David G. Jones und Imperial Chemical Industries**, *Polymerisationsprodukte von Dihydropyran*. Dihydropyran wird in fl. Phase in Ggw. eines FRIEDEL-CRAFTS-Katalysators behandelt. Hierbei muß für die Abwesenheit von W. gesorgt werden. (E. P. 558 106, ausg. 21/12. 1943.) 820.7181

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Polyamiden* aus Di- oder Polyaminen u. aus di- oder polyfunktionellen Carbonsäureestern, in denen die Säurecarbonylgruppen wenigstens teilweise an Mercaptane gebunden sind. Für die Herst. linearer, verspinbarer Superpolyamide bevorzugt man bifunktionelle Substanzen, die im gleichen Mol. oder in verschied. Moll. annähernd äquivalente Mengen an Estergruppen u. wasserstoffhaltigen Aminogruppen aufweisen. Geeignete Ester sind bes. solche von niedrigen, leicht flüchtigen Mercaptanen; wünscht man keine allzu hohen Polymerisationsgrade oder kann man bei hohen Temp. u. stark vermindertem Druck arbeiten, können auch höhere Mercaptane u. Thiophenole herangezogen werden. Die Ester prakt. unflüchtiger Mercaptane werden bei der Fabrikation vernetzter Polyamide, z. B. auf Substraten, bevorzugt. — Die zur Erzeugung linearer Polyamide herangezogenen Mercaptanester leiten sich entweder von bei der Polyamidbildung üblichen Amino- oder Dicarbonsäuren ab u. enthalten mindestens 5 C-Atome zwischen Ester- u. Aminogruppe bzw. 4 oder mehr C-Atome zwischen den beiden S-Monothiocarboxygruppen; oder sind Ester von Aminosäuren mit kürzerer Kette, z. B. α - oder β -Aminosäureester bzw. Ester von leicht Imide bildenden Dicarbonsäuren, wie *Bernstein- oder Glutarsäure*. Es eignen sich also u. a. die Ester von α -Aminopropion- oder -buttersäure, α -Amino- α '-methyläthyllessigsäure, β -Aminopropionsäure, α , α -Dimethyl- β -aminopropionsäure, ϵ -Aminocaprinsäure, 9-Aminononan-, 11-Aminoundecansäure. Die Ester werden durch Umsetzung von Aminonitrilen mit Mercaptan u. HCl in Ggw. von neutralen Lösungsmitteln, wie Tetramethylsulfon, anschließende Hydrolyse der entstehenden Iminothioäthersalze u. Abtrennung der freien Ester mit Alkalicarbonat gewonnen. Sie reagieren häufig so heftig, daß sie als Salze verwendet werden müssen. Die Aminogruppen werden dann durch tert. Amine oder Verflüchtigung der Säuren freigesetzt. — An Dicarbonsäuren kommen *Oxal-, Glutar-, Adipin-, Sebacin-, Terephthal-, Isophthalsäure, β , β '-(p-Phenylen)-dipropionsäure, Dibutylthioäther- δ , δ '-dicarbonsäure, Dipropylsulfon- γ , γ '-dicarbonsäure, N-Methyliminodiessigsäure, N-Methyliminobisundecansäure, 6-Oxyundecan-1,11-dicarbonsäure, Benzol-1,3,5-tricarbonsäure* usw. in Betracht; ferner Säuren, die in ihrer Kette bereits amidartige Gruppen enthalten, wie *Oxalylbis- ϵ -aminocaprinsäure, Terephthaloylbis- ϵ -aminocaprinsäure, Tetramethylenglykolbisester von Carbaminsäure-N,N'-di- ϵ -caprinsäure* (aus Tetramethylglykolbischlorameisensäureester u. ϵ -Aminocaprinsäure nach SCHOTTEN-BAUMANN), N,N'-Hexamethylenbis-carbaminsäure- ω -carboxydecylester (aus oxyundecansäurem Na u. Hexan-1,6-diisocyanat), N,N'-Hexamethylendisulfo- ϵ -aminocaprinsäure, N,N'-Hexamethylendiharnstoff- ω , ω '- ϵ -caprinsäure, N,N'-Carbonylbis- ϵ -aminocaprinsäure, Sulfonylbis- δ -amino-

caleriansäure; linear polymerisierte Dicarbonsäureester mit endständigen Mercaptoestergruppen (aus Diaminen u. einem Überschuß an Estern von Dicarbonsäuren u. Mercaptanen). — Die Mercaptanester können teilweise durch andere mehrwertige Acylierungsmittel, wie *Oxalsäureester*, *Sebacinsäurediphenylester*, *Methionsäurediarylester*, Di- u. *Polyisocyanate*, *Diurethane*, *Disothiocyanate*, CS₂, *N,N'-Acylenbislactame*, z. B. die aus *ε-Caprolactam* u. *Adipin-* oder *Sebacinsäuredichlorid* erhältlichen *Dilactame* oder das *Dilactam* aus *α-Pyrrolidon* u. *Terephthalsäurechlorid*, ersetzt werden. — Die Di- oder Polyamine sollen mindestens 2 bas. N-Atome, die H-Atome tragen, enthalten. Es seien nur genannt: *Äthylen-*, *Trimethylen-*, *Hexamethylen-*, *Dekamethylen-*, *Diaminodipropyläther*, *Polyäthylamin*, *N-(β-Oxypropyl)-N-di-(γ-aminopropyl)-amin* (durch Umsetzung von *ω,ω'-Diformyldipropyltriämin* mit *Propylenoxyd* u. Verseifung des Prod.), *N-(β-Mercaptoäthyl)-N-di-(γ-aminopropyl)-amin* (wie die vorst. Verb., doch unter Verwendung von *1,2-Propylensulfid* als Alkylierungsmittel, *hergestellt), *symm. Dimethylhydrazin*, *N,N'-Diaminopiperazin*, *Semicarbazid*, *Carbodihydrazid*, *völlig* oder *teilweise entacetyliertes Chitin*, *Celluloseaminoäthyläther*, *Polyvinylamine* (durch Red. von *Polyvinylketonen* in Ggw. von NH₃ oder prim. Aminen), *Gelatine*, *Casein*, *Zein*, *Sojabohneneiweiß*, mit *Äthylenimin* behandeltes *Casein usw.* — Die Verwendung von Lösungsmitteln ist bes. bei der Herst. von linearen Polykondensaten zweckmäßig; vernetzte Polymere können auf Holzmehl, Geweben, Papier u. anderen Substraten erzeugt werden. Die Reaktionstemp. liegen im allg. zwischen 100 u. 200°; man kann kontinuierlich arbeiten, indem man z. B. Ausgangsgemische in dünnen Schichten über geheizte Oberflächen fließen läßt. Alkal. Stoffe beschleunigen die Rk. (Alkali- u. Erdalkalialkoholate, Alkalimercaptide, *ε-Caprolactam-Na*, *Tributylamin*, *Isochinolin*, *Diäthylanilin*, *Diäthylformamid*, *N-Methyl-α-pyrrolidon*). — Das Verf. ist bes. wichtig für die Herst. von Polyamiden aus Gemischen, die verhältnismäßig empfindliche Substanzen, z. B. *Diamine* u. /oder *Carbonsäurederiv.* enthalten, deren Kette tert., bas. N oder Amidgruppen aufweisen; oder auch *Diaminodicarbonsäuren* mit OH- oder SH-Gruppen, z. B. *Ester von Schleimsäure*, *acetalisierte Ester von Weinsäure*, *Ester von 6-Oxyundecan-1.11-disäure* oder *3-Oxyphenyladipinsäure*. In solchen Fällen arbeitet man bei möglichst tiefer Temp. u. gegebenenfalls in Ggw. von Lösungs- oder Weichmachungsmitteln. — Die Bldg. von Querbindungen wird durch Zugabe von bifunktionellen Stoffen, die OH- oder SH-Gruppen tragen, unterdrückt. — Die Prodd. können, soweit sie linear sind, zur *Herst. von Fasern*, *Folien usw.* verwendet werden. Diejenigen unter ihnen, die sich wie Salze in warmem W. lösen u. beim Abkühlen gelieren, dienen als *Ersatz für Gelatine u. dgl.* Die vernetzten Prodd. eignen sich als *Animatisierungsmittel*, bes. wenn sie aus Komponenten mit wasserlös. machenden Gruppen, wie Estern von Thioglykolsäure oder *β-Mercaptoäthyläthylamin*, gewonnen werden. — Z. B. rührt man in 41,75 (Teile) *Tetramethylenbis-γ-aminopropyläther* 51,73 *S-Äthylester von Bismonothioterephthalsäure* (F. 89—90°, aus *Terephthalsäurechlorid* u. *Äthylmercaptan-Na*) ein, erhitzt unter N₂ innerhalb 80 Min. auf 220°, hält ½ Stde. bei dieser Temp., dann ½ Stde. bei 230° u. vermindert den Druck zuletzt für 20 Min. auf 100 mm Hg. Die Schmelze wird zu *orientierbaren Fasern* versponnen werden. F. 200—210°. — Weitere Beispiele für die Kondensation von *S-Äthylester von Bismonothiosebacinsäure* mit *Dekamethylen-diamin*; von 3 Moll. *S-Äthylester von Bismonothioadipinsäure* mit 2 Moll. *N-Methyl-N-di-(γ-aminopropyl)-amin* u. 1 Mol. *Hexamethylen-diamin*; von mit *Polyäthylamin* insg. imprägnierter Zellulose mit dem Reaktionsprod. aus 1 Mol. *Terephthalsäurechlorid* u. 2 Moll. *β-Mercaptoäthyläthylamin*; von 3 Moll. *S-Äthylester von Bismonothioterephthalsäure* mit 1 Mol. *Sebacinsäure-di-p-isooctylphenylester* u. 4 Moll. *γ,γ'-Diaminodipropyläther*; von 1 Mol. *Oxalsäurediisopropylester*, 1 Mol. *Bismonothioterephthalsäure-S-äthylester* u. 2 Moll. *Tetramethylenbis-γ-aminopropyläther*; von je 1 Mol. *ε-Caprolactam*, *Bismonothioterephthalsäuremethylester* u. *Dekamethylen-diamin* (I) (in Ggw. von etwas *Caprolactam-Na*); von äquimol. Mengen an I u. *Bismonothiosebacinsäure-S-äthylester* (II); von äquimol. Mengen an II u. *6-Oxy-1.11-diaminundecan*, usw. (F. P. 904 087 vom 5/5. 1944, ausg. 25/10. 1945. D. Prior. 14/11. 1942.) 832.7181

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Polyamiden* durch Rk. von Bisalkylhydroximsäuren aus Dicarbonsäuren mit wenigstens 4 C zwischen den COOH-Gruppen mit ca. äquivalenten Mengen von Dicarbonsäuredihalogeniden mit wenigstens 3 C zwischen den CO-Hal-Gruppen. Man erhält die Alkylhydroximsäuren durch Verseifen von Alkylderiv. der Acylhydroxamsäuren oder durch Einw. von Hydroxylaminsalzen auf Iminoäther. Man bevorzugt Alkylhydroximsäuren mit niederen Alkylresten. Als Dicarbonsäurehalogenide sind genannt: *Glutarsäuredichlorid*, *Korksäuredibromid*, *γ-Thiodibuttersäurechlorid*, *γ-Sulfondibuttersäurechlorid*, *Isophthal-* oder *Terephthalsäure-dichlorid*, *7-Acetoxy-pentadecan-1.15-dicarbonsäurechlorid*, *8.9-Dioxyhexadecandicarbonsäurechlorid*. Man kann in Ggw. von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln arbeiten, wie

Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Anisol, Resorcindimethyläther, N-Methylpyrrolidon, Thioxan, u. gegebenenfalls im Verlauf der Rk. Phenole als Verdüner u. schwer alkylierbare tert. Amine, wie Triisopropylamin, als Beschleuniger zugeben. Die Polyamide bilden sich unter BECKMANN-Umlagerung unter Alkylchlorid- u. CO₂-Entwicklung. Man kann sie durch Behandlung mit Diisocyanaten, wie Hexan-1.6-diisocyanat, oder Dicarbonsäuren, wie Adipin- oder Sebacinsäure, noch weiter polymerisieren. Sie eignen sich zur Herst. von Fäden, Borsten, Bändern, Folien, Platten, Röhren u. Spritzgußwaren. — Man führt Decandicarbonsäurenitril in den Diiminobutyläther über, der in Bzl. unter Rühren mit Hydroxylaminhydrochlorid in den Dekamethylenbishydroximsäurebutyläther übergeführt wird; letzteren erhitzt man mit Adipinsäuredichlorid in Chlorbenzol allmählich auf 220°. Unter Gasentw. bildet sich nach kurzer Zeit eine viscose dunkle Schmelze, die zu rekbaren Fäden gesponnen werden kann; F. 143—144°. Weiter ist noch die Rk. von Sebacinsäuredichlorid mit m-Phenylendihydroximsäuremethyläther (F. des Reaktionsprod. 187—190°) u. die Kondensation von Dekamethylenbishydroximbutylester u. m-Phenylendihydroxim-methyläther mit Sebacinsäuredichlorid genannt. (F. P. 894 414 vom 4/5. 1943, ausg. 22/12. 1944. D. Prior. 4/5. 1942.) 811.7181

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Lösungs- oder Weichmachungsmittel für Polyamide, bestehend aus S-haltigen organ. Amino- oder Oxyverb. wie Dioxydiäthyl- oder -propylsulfid, Diaminodiäthyl- oder -propylsulfid, Thioharnstoff u. ihren Deriv., 2-Aminothiazol, 2-Amino-4-methylthiazol. — Man erhitzt 300 g zerkleinertes Polyamid aus ε-Caprolactam von einer relativen Lösungsviscosität von 2,4 in 700 ccm Dioxydiäthylsulfid mehrere Std. am Rückfluß bis zur völligen Lösung. Ebenso kann man das Polymere aus Adipinsäure u. Hexamethylendiamin oder aus Butandiol u. Hexamethylendiisocyanat in Dioxymethylsulfid lösen. — Man taucht ein Bündel Polyamidhaare von 100 mm Länge u. 0,3 mm Durchmesser in eine 80—100° heiße Lsg. aus 60% 2-Aminothiazol u. 40% W. u. wäscht 3 Min. mit heißem Wasser. Die Haare sind infolge oberflächlicher Lsg. matt. (F. P. 904 960 vom 9/6. 1944, ausg. 21/11. 1945. D. Prior. 16/6. 1943.) 811.7181

Thüringische Zellwolle Akt.-Ges. und Zellwolle- & Kunstseide-Ring G. m. b. H., Deutschland, Herstellung reiner ω-Aminocarbonsäuren aus Abfällen von linearen Polyamiden, die durch Polykondensation von ω-Aminocarbonsäuren gewonnen wurden. Man verseift diese Stoffe mit starker H₂SO₄ in Ggw. von Metallsalzen, die, wie diejenigen von Fe, Al oder Cr, gelartige Hydrate von erhöhtem Adsorptionsvermögen zu bilden vermögen; dann neutralisiert man mit Erdalkalioxyden, -hydroxyden oder -carbonaten, bes. mit Kalkmilch, filtriert u. isoliert aus dem Filtrat die Aminosäure. — Beispiel für die Verseifung eines Polyamids in Ggw. von FeSO₄ u. H₂SO₄ zu ε-Aminocaprinsäure, die als Ausgangsstoff für die Polyamidbereitung wieder verwendet werden kann. (F. P. 909 186 vom 29/4. 1944, ausg. 1/5. 1946.) 832.7187

* **E. I. du Pont de Nemours & Co., Gegenstände aus synthetischen Linearpolyamiden**. Man löst 20—80 Teile eines synthet. linearen Polyamids in 100 Teilen eines heißen Lösungsm., das aus einem unter 120° sd. Alkohol (mehr als 50%) u. einem aromat. KW-stoff oder einem chlorierten KW-stoff besteht, kühlt die Lsg. ab, formt das entstandene Gel u. entfernt das Lösungsmittel. (E. P. 569 073, ausg. 3/5. 1945.) 809.7181

* **E. I. du Pont de Nemours & Co., Gegenstände aus synthetischen linearen Polyamiden**. Man löst lineare Polyamide, die noch H in den Amidgruppen aufweisen, in O-haltigen Säuren, behandelt das Polyamid mit CH₂O, bis ein Teil der Amidgruppen in N-Methylolgruppen umgewandelt ist, gibt der Lsg., ehe Gelbildg. eingetreten ist, die gewünschte Form oder verwendet sie als Überzug u. entfernt dann das Lösungsmittel. (E. P. 576 362, ausg. 1/4. 1946.) 809.7181

* **E. I. du Pont de Nemours & Co., Preßmischungen**. Man erhitzt Harnstoff oder Thioharnstoff mit einem Aldehyd (CH₂O) u. einem Diamindicarbonsäuresalz (Hexamethylen-diammoniumadipat) in Ggw. von mindestens 15% W. auf 50—100°. Aus dem entstandenen Harz werden Gegenstände hergestellt, die gegen Schlag u. W. widerstandsfähig sind. (E. P. 572 245, ausg. 28/9. 1945.) 809.7181

Röhm & Haas G. m. b. H., Deutschland, Herstellung von Kondensationsprodukten. Man kondensiert Harnstoff, seine Derivv. oder seine am N substituierten Verb. mit Acrolein oder seinen α-Substitutionsprodd. bei Ggw. oder in Abwesenheit anderer Aldehyde bei Temp. zwischen 50 u. 70° u. fügt vor, während oder nach der Rk. (im letzteren Falle vor Abschluß der Kondensation) Hydroxylgruppen tragende Verb., wie Isopropyl-, Butyl-, Isoamyl-, Stearylalkohol, Butylenglykol, Trimethylenglykol, Glycerin, Polyglycerin, Allyl-, Methallyl-, Benzyl-, Phenyläthylalkohol, ein- oder mehrwertige Phenole, Ketonalkohole, Oxyssäureester u. aliph. u. aromat. Oxyssäuren, zu. Bei der Kondensation von Harnstoff u. Aldehyd kann Thioharnstoff als Reaktionsbeschleuniger dienen, statt

dessen kann man auch neutrale u. bas. Katalysatoren, wie Alkalisalze organ. u. anorgan. Säuren oder organ. u. anorgan. Basen, verwenden. Nach Zusatz der organ. Oxyverb. steigert man die Temp. auf 80—150°. Im allg. werden die Reaktionspartner im Verhältnis von 1 g/Mol Harnstoff: 0,5—4 g/Mol Aldehyd u. 0,1—4 g/Mol Oxyverb. verwendet. Die erhaltenen Prodd. lösen sich leicht in W., ein- u. mehrwertigen Alkoholen u. Äthyl-lactat, sie können durch weiteres Erhitzen in unlösl. Zustand übergeführt werden. (F. P. 895 231 vom 5/6. 1943, ausg. 18/1. 1945. D. Prior. 2/6. 1942.) 819.7181

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Kunstharzen.* Man erhitzt Tri- oder Tetramethylolharnstoff (I), wie man sie bei alkal. Kondensation von Harnstoffen u. HCHO erhält, oder ihre Mischungen mit Polyoxyderiv. oder ihre Mischungen mit einwertigen Alkoholen in Ggw. von sauer reagierenden Katalysatoren oder die beim Erhitzen von I mit einwertigen Alkoholen erhaltenen Kondensationsprodd. mit Polyoxyderiv. in Ggw. saurer Katalysatoren. Als Polyoxyderiv. sind mehrwertige Alkohole u. ihre partiellen Ester oder partiellen Äther oder Polyäther, Phenolcarbinole, mehrwertige Phenole u. ihre Kondensationsprodd. mit Aldehyden genannt. — Man erhitzt 60 (Gewichtsteile) Harnstoff in 400 einer wss. 30%ig. HCHO-Lsg. 15 Min. bei schwach saurer Rk. auf Siedetemp., entwässert im Vakuum weitgehend, gibt zum Rückstand 1000 Methanol, 75 Äthylenglykol u. 3 Oxalsäure u. erhitzt unter Methanolentfernung auf 85° u. dann bei 30—50 mm bei 70° u. erhält ein viscoses Harz, das bei 80—100° zu einem elast. Film trocknet. — Man kann auch zunächst aus I u. einwertigen Alkoholen Methyloluronäther herstellen, diese mit den Polyoxyderiv. mischen u. die Mischung verstreichen oder auf eine Oberfläche spritzen u. die Überzüge durch Erhitzen härten. (F. P. 906 183 vom 31/7. 1944, ausg. 26/12. 1945. D. Prior. 10/3. 1943.) 811.7181

* **General Electric Co.,** übert. von: **Gaetano F. D'Alelio,** *Verbindungen aus Salzen von Aminosäuren.* Die Reaktionsprodd. aus Salzen von Aminosäuren, HCHO u. einem Diamid, wie Harnstoff, sind sowohl feuerhemmende, wasserabstoßende, *leimartige Massen*, wie auch *verformbare harzartige* Produkte. Von den Reaktionszwischenprodd. können isoliert werden: *N-(Methylenglycin)-harnstoff*, F. ca. 175° Zers., u. sein Na-Salz; *N,N'-Bis-(methylenglycin)-harnstoff*, F. 173° Zers., u. sein Na-Salz, u. *N-(Methylenglycin)-acetamid*. (A. P. 2 389 416, ausg. 20/11. 1945.) 813.7181

General Electric Co., New York, N. Y. übert. von: **Gaetano F. D'Alelio,** Pittsfield, Mass., V. St. A., *Herstellung von in der Wärme härtbaren Aminotriazin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten*, welche als Zusatzstoffe ein *Oxamid* oder ein *Protein* in geringer Menge enthalten. Als Ausgangsstoffe kommen Triazine in Betracht, welche wenigstens eine Aminogruppe enthalten. Z. B. Melamin, Formoguanamin, 2-Amino-1.3.5-triazin u. Substitutionsprodd. davon, 2.4.6-Trihydrazino-1.3.5-triazin, 2.4.6-Triäthyltri-amino-1.3.5-triazin, 2.4.6-Triphenyltri-amino-1.3.5-triazin; ferner am Ring substituierte Aminotriazine, wie 1-Cyan-4-amino-4.6-dimethyl-1.3.5-triazin, 2-Chlor-4.6-diamino-1.3.5-triazin, 6-Methyl-2.4-diamino-1.3.5-triazin, 2-Alkyl-4-amino-6-oxy-1.3.5-triazine, z. B. die 2-Methylverb., 2-Aryl-4-amino-6-oxy-1.3.5-triazine, z. B. die 2-Phenylverbindung. — Ein Gemisch aus 126 (Gewichtsteilen) *Melamin*, 240 einer 37,1%ig. wss. Formaldehyd-lsg., 12,0 einer 28%ig. wss. NH₃-Lsg., 0,2 NaOH in 10 W. wird 10 Min. unter Rückfluß erhitzt. Danach werden 1,7 Teile *Oxamid* zugesetzt u. weitere 10 Min. unter Rückfluß gekocht. Man erhält einen Harzsirup, w welchem 116,5 (Teile) α -Cellulose in Flockenform u. 0,7 Zn-Stearat zugesetzt werden. Das feuchte Gemisch wird 3 Stdn. bei 70° getrocknet, danach wird das getrocknete Prod. bei einem Druck von 2000 lbs./sq. in 5 Min. bei 130° geformt. Man erhält ein hartes, mechan. widerstandsfähiges Prod., welches sich in sd. W. nicht verändert. — Bei Verwendung von Proteinen als Zusatzmittel kommen z. B. in Betracht einfache Protein-substanzen, z. B. Albumine, Globuline, Gluteline, Prolamine, auch konjugierte Proteine, z. B. Nucleoproteine, Glykoproteine, Phosphoproteine, Hämoglobine, Lecithoproteine sowie Proteosen, Peptone, Peptide, Polypeptide, Albumosen, Keratin, Albumin, Serum-globulin, Fibroin u. Sojaproteine. — Für die Herst. der harzartigen Kondensationsprodd. können an Stelle von Formaldehyd auch andere Aldehyde benutzt werden. Genannt sind z. B. Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Acrolein, Methacrolein, Crotonaldehyd, Benzaldehyd, Furfuraldehyd. — Ein Gemisch aus 252 (Gewichtsteilen) *Melamin*, 560 einer 37,1%ig. wss. Formaldehyd-lsg., 12,0 einer 28%ig. wss. NH₃-Lsg., 0,48 NaOH in 120 W. wird 10 Min. unter Rückfluß gekocht, danach werden 10,0 *Casein* zugesetzt, u. es wird weitere 10 Min. unter Rückfluß gekocht. Man erhält einen Harzsirup. In diesen werden 267 (Teile) α -Cellulose in Flockenform u. 1 Teil Zn-Stearat eingetragen. Durch Erhitzen bei 67° ca. 105 Min. wird die M. getrocknet u. die Kondensation beendet. Das getrocknete Prod. wird durch Erhitzen 3 Min. bei 130° unter einem Druck von 2000 lbs./sq. in geformt u. gehärtet. Man erhält ein hartes u. mechan. widerstandsfähiges Formprodukt. Es ist widerstandsfähig beim Kochen mit Wasser. — Ein ähnliches Prod.

mit gleichen Eigg. wird erhalten, wenn an Stelle von Melamin als Harzbildner ein Gemisch von Melamin mit *Harnstoff* oder *Thioharnstoff* benutzt wird; auch *Dicyandiamid* ist als Harzbildner mit Melamin benutzt worden. Die erhaltenen Harze dienen bes. zur Herst. von Formprodukten. (A. PP. 2315401 u. 2315402 vom 10/10. 1940, ausg. 30/3. 1943.) 808.7181

* **Wingfoot Corp., Cyanstyrolmischpolymerisate.** Eine wss. Emulsion eines *Cyanstyrols*, bei dem die CN-Gruppe sich in einem Ring befindet, der mindestens ein konjugiertes Dien, z. B. 1.3-Butadien, Isopren oder 2.3-Dimethyl-1.3-butadien, aufweist, wird polymerisiert. Die Mischpolymerisate sind beständig gegen Gasolin. — Die Herst. des Cyanstyrols erfolgt durch Halogenierung der Seitenkette von einem Äthylbenzozonitril u. Abspaltung von Halogenwasserstoff durch Pyrolyse. Man erhält auf diese Weise *o-Cyanstyrol* vom Kp.₀ 96—100°, u. *p-Cyanstyrol* vom Kp.₀ 85°. (E. P. 571 829, ausg. 11/9. 1945.) 809.7181

* **British Thomson-Houston Co. Ltd., Reaktionsprodukte aus Aldehyden und Bis-** (4.6-diamino-symm.-triazin-2-ylthio)-cyanalkylenen. Verb. der allg. Formel I (R = H, CH₃ oder C₂H₅, n = 1 oder 2) werden mit Aldehyden (CH₂O oder *Paraformaldehyd*) in Ggw. von Bis-(oxymethyl)-harnstoff oder Tris-(oxymethyl)-melamin kondensiert. Die entstandenen *Harze* werden auf plast. Massen oder Überzüge verarbeitet. (E. P. 576 163, ausg. 21/3. 1946.) 809.7181

Soc. à responsabilité limitée Etablissements H. B., Frankreich, Rhône (Erfinder: Léon Reflet), Herstellung von Thioplast großer Reinheit durch Rk. von Äthylenchlorid (I) mit einem aus Ca(OH)₂ u. S vorteilhaft in Ggw. von sd. W. hergestellten Ca-Polysulfid. — Man mischt 7 (kg) Ätzkalk mit 14 S-Blumen u. kocht mit 100 W. ca. 30 Min., filtriert u. gibt zu 1000 ccm der Lsg. 150 g I u. erwärmt, wobei die Temp. auf 72° steigt, im geschlossenen Gefäß unter Kondensation der Dämpfe. Nach beendeter Rk. erhält man ein gleichmäßiges, reines Thioplast. (F. P. 895 321 vom 27/1. 1943, ausg. 22/1. 1945.) 811.7181

* **British Thomson-Houston Co. Ltd., Organosiliconhalogenide.** KW-stoffsubstituierte Si-Halogenide, die für die Herst. von *Si-Harzen* brauchbar sind, erhält man dadurch, daß man die Dämpfe eines Alkyl- oder Arylhalogenids u. Si innig vermischt mit Cu erhitzt. Zur Herst. von CH₃-Si-Chloriden erhitzt man gasförmiges CH₃Cl mit einer Si-Cu-M. auf 200—600°. — Nach E. P. 575 668 werden Organosiliconhalogenide dadurch erhalten, daß man ein Alkyl- oder Arylhalogenid u. eine feste, poröse, aus Si u. Cu bestehende Kontaktmasse zusammen erhitzt. — E. P. 575 669 beschreibt ein Verf. zur Herst. einer festen, porösen Kontaktmasse, mit der chem. Rkk. zwischen Si u. einem KW-stoff-Halogenid wirksam durchgeführt werden können. Man verformt ein Gemisch von 2 bis 45 (Gew.-%) Cu-Pulver u. 98—55 Si-Pulver, erhitzt in einer reduzierenden Atmosphäre auf 700—1060° u. kühlt die M. in einer nichtoxydierenden Atmosphäre. (E. PP. 575 667, 575 668 u. 575 669, ausg. 28/2. 1946.) 813.7181

* **British Thomson-Houston Co. Ltd., Tetrachloräthylen und Chlorsilane.** CCl₂: CCl₂ u. (SiCl₃)₂ zusammen mit anderen in Verb. einschließlich SiCl₄ erhält man dadurch, daß man CCl₄ in Dampfform mit Si in Ggw. eines Katalysators, der aus Cu, Ni, Sn, Sb, Mn, Ag oder Ti besteht, auf 80—300° erhitzt. Das Si u. der Katalysator werden nach E. P. 575 669 (vgl. vorst. Ref.) in Form einer festen, porösen Kontaktmasse hergestellt. (E. P. 575 672, ausg. 28/2. 1946.) 813.7181

Soc. Française Des Munitions De Chase, De Tir Et De Guerre, Akt.-Ges., Frankreich, Herstellung von plastischen Massen aus Rohteeren. Man behandelt Rohteere, bes. den in Gasanstalten anfallenden Steinkohlenteer, mit Chlor u. erhält plast. unbrennbare Prodd., die man mit Aldehyden, S, Olefinen oder synthet. Harzen weiterbehandeln oder mischen kann, die man mit Mineralsäuren oder ihren Salzen zur Verbesserung der plast. Eigg. behandeln u. mit anderen chlorierten Rohteeren mischen kann, um die Biegsamkeit der erhaltenen Prodd. zu erhöhen. Die Verwendung der chlorierten Teere ist vielseitig. Man kann mit ihnen unbrennbare biegsame Überzüge herstellen u. somit auch *Schutzanstriche an Bauten u. Schiffen* durchführen, kann die Prodd. zu *Isolierstoffen* verarbeiten, *Schutzanstriche gegen Schädlingsbefall* mit ihnen durchführen u. die chlorierten Teere als *Straßenbelag* verwenden. (F. P. 911 071 vom 28/12. 1944, ausg. 27/6. 1946.) 813.7193

* **Oel- & Chemie-Werk A.-G., Kondensationsprodukte aus Sulfitablauge.** Man erhitzt Kondensationsprodd. aus CH₂O u. aliphat. Aldehyden mit Sulfitablauge in Ggw. von

NH₃, bis die Prodd. bei einem pH-Wert von 7 in W. lösl. geworden sind, u. fällt sie durch Säuren aus der Lsg. aus. Man erhält thermoplast. MM., die mit Füllstoffen verpreßt werden können. (E. P. 569 973, ausg. 18/6. 1945.) 809.7193

* **British Boot, Shoe & Allied Trades Research Association und Abraham Colin-Russ, Harzartige Massen.** Man behandelt Chromleder mit einer Säure oder kocht vegetabil. gegerbtes Leder mit W., bis die Faserstruktur vollständig zerstört ist u. ein nichtgelierender Sirup oder ein thermoplast. Prod. entstanden ist, mischt innig mit einem Aldehyd, wie *Furfurol* oder *Önanthaldehyd*, u. stellt aus der Mischung *Harze* her, die gemahlen, vermischt oder einer andern der in der Technologie der plast. MM. gebräuchlichen Operationen unterworfen werden können. (E. P. 569 353, ausg. 18/5. 1945.) 809.7193

* **British Boot, Shoe & Allied Trades Research Association und Abraham Colin-Russ, Hydrolytische Behandlung von Proteinmaterial.** Man hydrolysiert proteinhaltige Stoffe, wie Chromleder, vegetabil. gegerbtes Leder, *Casein* oder *Eialbumin*, partiell durch stufenweises Lösen in einer wss. Lsg. von H₃BO₃ oder HCl, deren Konz. nicht größer als 2 n ist u. deren pH-Wert über 2,8 liegt. Die anfangs entstehenden koll. Dispersionen spielen die Rolle eines Lösungsm. für die Proteinstoffe. Im Fall von Chromleder läßt man der Hydrolyse eine Laugenbehandlung zur Entfernung von SO₄-Gruppen vorangehen. Bei vegetabil. gegerbtem Leder extrahiert man erst die Gerbstoffe, Nichtgerbstoffe u. Zucker mittels Wasser. Auch kann das proteinhaltige Material mit HNO₃ vorbehandelt werden. — Die entstandenen Prodd. werden auf thermoplast. oder wärmehärtbare Verbb. verarbeitet. (E. P. 572 038, ausg. 20/9. 1945.) 809.7195

Erich V. Schmid, *Ins Innere von Kunststoffen und Kautschuken.* Basel: Birkhäuser. 1945. (96 S. m. Abb.) 8^o. sfr. 11,50.

Anneliese Scholz, *Untersuchungen aus dem Gebiet der Kunststoffchemie.* (III + 113 gez. Bl.) 4^o (Maschinen schr.) Jena, Math.-naturwiss. F., Diss. v. 7/2. 1945.

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

* **Aurelio Calandra, Gewinnung von ätherischen Ölen aus Citrusfrüchten.** Die Schalen von Citrusfrüchten läßt man 2 Stdn. in 5%ig. NaOH aufquellen u. trocknet sie dann ca. 12 Stdn. an der Luft. Anschließend werden sie der üblichen Wasserdampfdest. unterworfen. Die Zeit für das Aufquellen kann durch Anwendung stärkerer Lsgg. bis auf einige Min. abgekürzt werden. (It. P. 416 569, ausg. 5/12. 1946.) 805.7267

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Riechstoffen. Durch Hydrierung der Kondensationsprodd. aus Terpenen u. Phenolen, die auch substituiert sein können, erhält man Alkohole, die starke, zur Herst. von Parfüms geeignete Riechstoffe darstellen. Die Oxydation dieser Alkohole zu Ketonen führt weiterhin zu einer Serie ebenso verwendbarer Riechstoffe. Ebenso sind Kondensationsprodd. benutzbar, in denen eine OH-Gruppe des Cyclohexanrestes frei u. eine andere veräthert ist. Beispiele für Verbb. sind: *1-Oxy-2-methoxy-4-camphylcyclohexan*, *1-Oxy-2-äthoxy-4-camphylcyclohexan*, *1-Oxy-2-methyl-4-camphylcyclohexan*, Kp.₄₅ 172—178^o; *1-Oxy-4-camphylbenzol*, Kp.₄₋₅ 185—190^o; *1-Oxy-4-camphylcyclohexan*, Kp.₄₋₅ 175—180^o; *1-Oxo-4-camphylcyclohexan*, Kp. 160—165^o (*Semicarbazon*, F. 206—207^o); *1-Oxo-2-methoxy-4-camphylcyclohexan*, Kp.₄₋₅ 170—175^o; *1-Oxy-2-äthoxy-4-camphylbenzol*, Kp.₄₋₅ 215—225^o. Es können ferner auch *Kondensationsprodd. von Pinen u. Dipenten* als Ausgangsprodd. benutzt werden. (F. P. 899 912 vom 19/9. 1943, ausg. 14/6. 1945. D. Priorr. 23/11. 1942 u. 6/4. 1943.) 805.7277

Marcel Homes und Fritz Jaffé, Belgien, Feste Parfüm- und Aromapräparate. Flüssige Parfüm- oder Aromapräpp. werden in der Lsg. eines Koll., z. B. Gelatine, zusammen mit einem Emulgator u. einem inerten Pulver, wie Kaolin oder Ca-Citrat, emulgiert. Die Lsg. wird dann in dünner Schicht in flache Schalen gegossen, der entstandene Gelatinefilm abgelöst u. so weit getrocknet, daß er zu einem feinen Pulver vermahlen werden kann. Dieses Pulver wird dann zur Herst. von Tabletten für die Getränkebereitung oder von parfümierten Textilien, Papieren usw. benutzt. Dadurch, daß jeder Tropfen der fl. Wirkungsstoffe gewissermaßen eine Gelatinehülle besitzt, ist ihre Konservierung sehr gut. Man setzt z. B. zu 4 (Voll.) 20—25%ig. Gelatinelsg. von 35^o 0,4 30%ig. Lsg. von Isopropyl-naphthalinsulfonsäure, 2 fl. Aroma oder Parfüm u. 5—10 Gewichtsteile inertes Pulver u. homogenisiert die Mischung gründlich. (F. P. 899 469 vom 6/11. 1943, ausg. 31/5. 1945. Belg. Prior. 26/5. 1943.) 805.7277

Colgate-Palmolive-Peet Co., V. St. A., Mittel zur Schweißbekämpfung. Um die Wäsche angreifende Wrkg. der zur Schweißbekämpfung allg. angewandten Al-Salze, wie AlCl₃ u. Al₂(SO₄)₃, abzuschwächen, werden als Puffersubstanzen *Ortho-* oder *Pyrophosphate* zugesetzt. Man verwendet hierzu *Tricalcium-* oder *Trimagnesiumphosphate* oder vor-

zugsweise *Na-Phosphate*, die sich in dem Gemisch zu Al-Phosphaten umsetzen. Die Menge des Zusatzes richtet sich nach der Form des Präp., d. h. je nachdem, ob es sich um eine Emulsion, Creme, Pomade oder um ein Pulver handelt oder um ein Mittel zum Imprägnieren von Kleidungsstücken, die ohne Naßwäsche heiß gebügelt werden. Ein erfindungsgemäßes Präp. besteht z. B. aus 16 (Gewichtsteilen) *Glycerinmonostearat*, 5 *Spermacetiöl*, 19 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, 7 *AlPO₄* u. 53 Wasser. (F. P. 914 736 vom 22/9. 1945, ausg. 16/10. 1946. A. Prior. 29/11. 1944.) 805.7285

André Balasko, Frankreich (Seine), *Schweiß- und geruchbeseitigendes Mittel für die Hautpflege*, bestehend aus ZnO (z. B. 10%) u. einer Fettmasse (z. B. 90%), die folgende Zus. hat: 67% festes Fett, 33% fl. Fett; Geh. an C: 76%, an H: 12%; an O: 12%; 25 bis 30% Palmitin, 25—50% Stearin u. 30% Olein (die Zus. entspricht etwa der von Rindertalg). Riechstoffe können zugegeben werden. (F. P. 911 011 vom 24/5. 1945, ausg. 26/6. 1946.) 832.7285

Böhme Fettechemie G. m. b. H., Deutschland, *Hautreinigungsprodukte* erhält man durch Vermischen von wasserfreien, wasserunlös. höheren Polymeren von Alkalimetaphosphaten (bes. den „Kurrol“ genannten Salzen), synthet. gegen die Härte des W. unempfindlichen Waschmitteln, Füllmitteln u. gegebenenfalls üblichen Zusatzmitteln, wie Gerbstoffen, Desinfektionsmitteln, fettenden Stoffen, Riech- u. Farbstoffen. — Die höheren Polymeren von Alkalimetaphosphaten quellen sofort bei Zugabe einer geringen Menge W. u. bilden eine seifige, pastenartige M., die sich leicht auf der Haut verteilt, Verunreinigungen gut aufnimmt u. auch dank ihrer neutralen Rk. die Haut nicht reizt. — Ein geeignetes Reinigungsmittel in Pulverform erhält man durch Mischen von: 5 (Gewichtsteilen) eines wasserunlös. höheren Polymers von K-Metaphosphat, 3 Dodecylnatriumsulfonat, 2 eines Gerbstoffs u. 90 Kaolin; oder 2,5 des wasserunlös. höheren Polymers von Na-Metaphosphat (Kurrol-Salz), 5 des Kondensationsprod. des Chlorids der Cocosußöfettsäuren mit Aminoäthansulfonsäure, 2 hellem Tannin, 4,5 Harnstoff u. 8,5 Bentonit. — 2 weitere Beispiele. (F. P. 891 659 vom 3/3. 1943, ausg. 15/3. 1944. D. Prior. 7/3. 1942.) 813.7285

Jean Peytral und **Georges Chapel**, Frankreich (Alpes-Maritimes), *Bereitung eines nicht fetten Bestandteiles für Salben, kosmetische Präparate usw.* Das Serum von Rinderblut wird unter Erwärmung u. Vermeidung der Koagulation sterilisiert, filtriert u. eingeeengt. (F. P. 911 062 vom 27/12. 1944, ausg. 27/6. 1946.) 832.7285

Josef Etbauer, Deutschland, *Hautcreme*. Die Hauptbestandteile der Hautcreme sind Stärke (I), ein auf die Haut leicht adstringierend wirkender Stoff (II) u. ein koll. gelöster Stoff (III). Es können außerdem noch Öle, wie *Cocos-* u. *Olivenöl*, *Glycerin*, u. Konservierungsmittel (IV), wie *Salicylsäure*, *Salicylate* oder *Methyl-p-oxbenzoat*, zugesetzt werden. I stellt *Reis-*, *Kartoffel-* oder *Tapioca-Stärkemehl* dar, II *Gummi arabicum*, *Acetate*, *Alaun* oder *Essigsäure* u. III *Gelatine* oder *Pektin*. Zur Herst. gibt man z. B. zuerst 300 g Reispuder in dest. W., erwärmt etwas u. setzt 6 g Cocosfett, 10 g Gummi arabicum in 30 cm³ W., 12 g in wenig W. gelöste Gelatine u. 280 g Weinessig zu. Nach Abkühlung gibt man noch 50 g Reispuder u. 50 g W., etwas Parfüm u. 0,5 g IV dazu. (F. P. 897 045 vom 7/8. 1943, ausg. 9/3. 1945.) 805.7285

Marcel Henri Gattefossé, Frankreich, *Herstellung von Pomaden* auf der Grundlage von Vaseline oder W.-in-Öl- oder Öl-in-W.-Emulsionen durch Zusatz von SCHIFFSchen Basen, wobei die einzelnen Rk.-Stoffe, z. B. p-Aminobenzolsulfamid, u. arom. oder heterocycl. Aldehyde, z. B. Anisaldehyd, Benzaldehyd, Zimtaldehyd, jeder für sich gelöst werden u. erst im Trägerstoff zur Rk. miteinander gebracht werden. Vorteil besserer Verteilung in der Masse. (F. P. 909 126 vom 9/8. 1944, ausg. 30/4. 1946.) 823.7285

Anciens Établissements Ferber, Frankreich, *Schminke, besonders Lippenschminke*, bestehend aus einer festen Grundmasse, einer veresterten u./oder neutralisierten Fettsäure von wenig erhöhtem F., wie Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Öl-, Ricinolsäure, einem fett- oder wasserlös. u. in der Schminkegrundlage gelösten Farbstoff (Eosin, Erythrosin, Rose Bengale usw.) u. etwas Riechstoff. Als feste Grundmasse verwendet man Bienenwachs, Ozokerit, Ceresin usw. Die Säure wird zweckmäßig mit einem zwei- oder dreiwertigen Alkohol verestert u. gegebenenfalls mit einem Amin, wie Mono-, Di- oder Triäthanolamin, Morpholin u. dgl., neutralisiert (bzw. ebenfalls verestert). Beispiele: *Laurinsäuremonoglykolmonoester*, *triäthanolaminmonoester* u. *Gemisch der beiden Verbindungen*. — 10 g Laurinsäure, 15 g Glykol u. 5 g Triäthanolamin werden umgesetzt u. 25 g des pastenförmigen Prod. mit 32 g Bienenwachs, Farb- u. Riechstoff vermischt. (F. P. 901 314 vom 19/1. 1944, ausg. 24/7. 1945.) 832.7285

Simone Jodry, Frankreich, *Abschminkmittel*, bestehend aus einer Seife, deren p_H-Wert kleiner als 8,5 ist, mit einem geringen Zusatz kurzkettiger Fettsäuren, wie Laurinsäure. Die Seife wird zu einem feinen Schaum verrieben u. nimmt beim Abwischen die Schminke mit. (F. P. 910 732 vom 11/12. 1944, ausg. 17/6. 1946.) 823.7285

George S. Baker, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Dauerwellenpräparat*. Das Präp. enthält im wesentlichen 4 Komponenten: ein Alkalihydroxyd, ein Alkalirhodanid, ein Alkalisulfid oder -bisulfid u. Thioglykol- oder Monochloressigsäure. Es werden vorzugsweise Ammonsalze verwendet, jedoch nicht Salze verschied. Alkalien zusammen, außerdem können noch als Stabilisatoren Glycerin, Äthylenglykol oder Polyglykole zugesetzt werden. Die Gemische enthalten im allg. 1—10 konz. NH₃, 3—9 Ammonrhodanid, 4,5 bis 21 Ammonsulfid, 0,5—5 Monochlor- oder Thioglykolsäure u. 0,25—2 Stabilisator, z. B. 500 W., 35 konz. NH₃, 45 NH₄CNS, 70 (NH₄)₂SO₃, 20 Thioglykolsäure (oder 7,7 Monochloressigsäure) u. 4 Diäthylenglykolmonoäthyläther. Man läßt die Mischung 12—36 Stdn. stehen u. setzt dann so viel W. zu, daß das Endprod. 70—90% davon enthält. (A. P. 2389755 vom 21/12. 1942, ausg. 27/11. 1945.) 805.7285

XV. Gärungsindustrie.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Beschleunigung der Hefegärung* in Ggw. anorgan. Nährsalze, dad. gek., daß die Gärung unter Zusatz von Glykokoll u. gegebenenfalls von Spaltstücken des Vitamins B₁ oder Derivv. davon u./oder Pantothenensäure erfolgt. An Stelle von Vitamin B₁ können auch Spaltstücke u. Derivv. davon, z. B. 2-Methyl-6-aminopyrimidin, die in 5-Stellung durch Methyl-, Oxymethyl-, Alkoxyethyl-, Acyloxyethyl-, Aminomethyl-, Halogenmethylreste substituiert sind, angewandt werden. — 1 g Bäckerhefe wird in 200 cm³ einer Nährlsg., enthaltend 10 (g) Glucose, 0,3 (NH₄)₂SO₄, 0,07 MgSO₄, 0,1 KH₂PO₄ u. 0,016 K₂HPO₄, 0,05 NaCl, 0,04 Ca(NO₃)₂, 0,3 mg Vitamin B₁ u. 20 mg Glykokoll suspendiert. — Gegebenenfalls werden neben 20 mg Glykokoll noch 50 mg Pantothenensäure zugesetzt. (D. R. P. 739946 Kl. 6a vom 3/12. 1940, ausg. 8/10. 1943.) 808.7509

* **Imperial Chemical Industries Ltd.**, übert. von: **Robert A. Walmesley**, *Gewinnung von Glycerin aus vergorenen Flüssigkeiten*. Glycerin (I) erhält man aus den Blasenrückständen vergorener Kohlenhydratmaischnen dadurch, daß man das fl. Konzentrat des Blasenrückstandes mit solch einer Menge eines Erdalkalioxyds oder -hydroxyds vermischt, die genügt, u. einen dünnen, ungelöstes Erdalkalihydroxyd enthaltenden Brei herzustellen, dann einen gesätt., alphet., einwertigen, mit W. in allen Verhältnissen mischbaren Alkohol in einer Menge, die genügt, u. nahezu alle fällbaren Verunreinigungen niederschlagen, u. in einer Stärke zugibt, die eine Mischung gewährleistet, in der die Menge des W. die Menge des I u. der nichtflüchtigen Verunreinigungen zusammen nicht überschreitet, u. schließlich die erhaltene alkoh. I-Lsg. von dem festen Rückstand abtrennt. — Eine entalkoholisierte Schlempe einer in saurem Medium durchgeführten Melassevergärung wird bis zu einem Geh. von 12,5% I, 47,5% nichtflüchtigen Verunreinigungen u. 40% W. eingedampft. 10 (g) CaO vermischt man bei 50° mit 100 dieses Konzentrats; den erhaltenen Brei mischt man mit 150 A., läßt die festen Teile absitzen u. entfernt die darüberstehende Fl. durch Dekantieren. Etwa 90% des bei der Vergärung entstandenen I ist in der alkoh. Lsg. enthalten. (E. P. 574008, ausg. 18/12. 1945.) 813.7511

* **G. S. Sacharowa** und **M. D. Utenkow**, *Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Milchsäure durch Vergärung*. 8—10%ig. *Bacterium Delbrückii* enthaltende Würze wird durch eine Reihe miteinander verbundener Gärgefäße geschickt. Die Vergärung wird in Ggw. von Kalk durchgeführt. Die Gärfl. wird am Tage mehrere Male gerührt, u. sie zu belüften u. die kontinuierliche Entfernung der Milchsäure zu erleichtern. Durch das Verf. wird die Würze vollständig zu einer 8—11%ig. Ca-Lactatlsg. vergoren. (Russ. P. 67563, ausg. 31/12. 1946.) 813.7511

* **Wisconsin Alumni Research Foundation**, *Butylalkohol und Aceton durch Gärung*. C₄H₉OH u. CH₃COCH₃ erhält man mit Butyl-Aceton-Bakterien aus vergärbarer Maische. Die Ausbeute an Aceton ist höher, als die normalerweise zu erwartende Ausbeute, wenn man die Bakterien vorher in einer Nährlsg. in Ggw. eines die Vergärung hindernden Virus heranzüchtet, wobei die Viruskonz. größer ist als in der Hauptmaische, u. dann die Maische mit der so entwickelten Bakterienkultur beimpft. (E. P. 570519, ausg. 11/7. 1945.) 813.7511

Eugen Stieh, Deutschland, *Kreislaufgärverfahren zur Hefegewinnung*. Die Gärung findet in geschlossenem Gefäßsystem statt, wobei die Belüftung u. Niederschlagung des Gär Schaumes außerhalb des eigentlichen Gärbottichs erfolgt. Gleichzeitig wird die Nährlsg. kontinuierlich zu- oder abgeführt, je nach Maßgabe ihres Verbrauchs u. Anreicherung mit Hefe. Die Zuführung der Nährfl. erfolgt derart, daß sie auf den aus der gelochten Haube des eigentlichen Gär Schaumes tretenden Gär Schaum gesprüht wird u. mit diesem nach der teilweisen Entlüftung dem Belüfter zugeführt wird. Die Nährlsg. mit Luft-Entmischung tritt dann von unten in den Gär Raum ein. Vorteile sind: steriles Arbeiten, ge-

ringer Raumbedarf u. Ausschaltung des Gärfettes. (F. P. 894 327 vom 28/4. 1943, ausg. 20/12. 1944. D. Prior. 18/3. 1942.) 823.7533

* **Kärnholaget Aktiebolag**, übert. von: **R. Nilsson, L. Enebo und E. H. Lundin, Gärverfahren.** Die Ausbeute an Hefe, Alkoholen, Ketonen, organ. Säuren u. dgl. bei Gärverf. kann dadurch verbessert werden, daß man die Gärung in Ggw. von Stroh, auch Leguminosenstroh, oder einem Auszug dieses Strohs durchführt. So erhöht sich die Ausbeute an Hefe bei der Vergärung eines Gemisches von roher u. gereinigter Melasse durch Zusatz von Erbsenstroh von 45 auf 51%. Bei der Vergärung von gereinigter Melasse erhöht sich die Ausbeute an Hefe durch Zugabe von Weizenstroh von 34 auf 48%. (Schwed. P. 115 342, ausg. 13/11. 1945.) 813.7533

Zellstoffabrik Waldhof, Deutschland, Abtrennung von Mikroorganismen aus ihren Suspensionen in Nährflüssigkeiten, wie Sulfitrestlaugen usw. Man fügt dem in bekannter Weise gewonnenen Filterkuchen ebensoviel W. zu, wie er Restfl. enthält. — Z. B. werden 100 Liter unverd. Buchenholzsulfitrestlauge, in der man mit *Torula utilis* Hefe erzeugt hat, in der Zentrifuge in 86 Liter hefefreie Restlauge u. 14 Liter Hefekonzentrat zerlegt, die aus dem Konzentrat abfiltrierte Hefe, die noch 2,8 Liter Restlauge enthält, mit der gleichen Menge W. einmal gewaschen. 8,35 kg Preßhefe (21,9% Trockensubstanz). (F. P. 898 071 vom 14/9. 1943, ausg. 10/4. 1945. D. Prior. 15/9. 1942.) 832.7533

* **H. J. Gladilin, Destillation vergorener Flüssigkeiten.** Die Dämpfe im oberen Teil der Kolonne gelangen durch einen Dephlegmator, in dem der A. kondensiert wird. Die unkondensierten Dämpfe einschließlich CO₂ u. etwas A. werden durch einen Kondensator geschickt, in dem der Rest des A. kondensiert wird, während CO₂ u. unkondensierte Gase in die Atmosphäre entweichen. (Russ. P. 65 086, ausg. 31/8. 1945.) 813.7537

Robert Gazagne, Frankreich, Verfahren und Vorrichtung zum Destillieren und Rektifizieren von alkoholischen Flüssigkeiten unter Vakuum in einem kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Verfahren. Dabei wird der durch Rektifikation gewonnene fl. Alkohol zum Teil als Kühlfl. verwandt. — Zeichnung. (F. P. 908 578 vom 28/7. 1944, ausg. 12/4. 1946.) 808.7537

Ulysses Prantice Hedrick, Grapes and wines from home vineyards. New York: Oxford. 1945. (339 S. m. Abb.) \$ 3,50.

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

Harry Lundin, Die Konservierung von Lebensmitteln durch Trocknen und nach dem Tiefgefrierverfahren. Literaturüberblick über die verschied. Trocknungsverf. (u. dazu nötigen Vorr.) für pflanzliche u. tier. Nahrungsmittel u. über das Tiefgefrieren bes. von Gemüse u. Obst. U. a. wird auf die Beeinflussung von Nährsalz- u. Vitamingeh. der Nahrungsmittel durch die Konservierungsverf. hingewiesen. — 7 Abb., zahlreiche Tabellen. (Kungl. Lantbruksakad. Tidskr. 83. 519—46. 1944.) 149.7634

M. J. Blish, Weizenkleber. Zusammenfassender Bericht über physikal. u. chem. Eigg. des Klebers, der Proteinkomponenten, Elementar- u. Aminosäureanalyse, Technologie des Klebers in der Brotindustrie, Gewinnung von Glutaminsäure aus Weizenkleber sowie industrielle Verwendung außer als Futtermittel. (Advances Protein Chem. 2. 337—59. 1945. Rossford, O., Internat. Miner. and Chem. Corp., Amino Prod. Div.) 457.7664

F. E. Denny und Norwood C. Thornton, Kohlendioxyd verhindert den rapiden Anstieg des Gehaltes an reduzierendem Zucker in bei niederen Temperaturen lagernden Kartoffeln. (Vgl. C. 1943. II. 1547; 1944. I. 326.) Das rapide Ansteigen des Geh. an reduzierendem Zucker in Kartoffeln, welche bei 5° lagern, ließ sich durch Einlagerung in mit 5% CO₂-haltiger Luft annähernd auf ein Fünftel zurückdrängen. (Contr. Boyce Thompson Inst. 12. 79—84. April/Juni 1941. Boyce Thompson Inst. for Plant Res.) 182.7678

Russell James Laurenee Allen, John Barker und Leslie William Mapson, Das Trocknen von Gemüse. I. Mitt. Kohl. Gestützt auf einen krit. Überblick über das Schrifttum, betreffend Trockengemüse im allg. u. Trockenkohl im besonderen, werden an 110 Verss. mit 14 Varietäten Kohl Erfahrungen über Verarbeitung zur Trockenkonserve gesammelt. Experimentell werden ermittelt Farbe, Geschmack, Gefüge, erforderliche Garzeit, Geh. an Vitamin C (Titration mit 2,6-Dichlorphenolindophenol, sichergestellt durch Tiervers. mit Meerschweinchen), an Vitamin B₁ (Thiochrommeth.) u. Carotin (Meth. nach BOLTON u. COMMON, C. 1942. II. 2325); getrocknet wird das in Streifen geschnittene Gut in einem Hordentrockner während 4—5 Stdn. bei 60—65°, eventuell unter vorangeschickter Vortrocknung bei 90—95°. Als wichtigste Ergebnisse sind anzuführen: Der Vitamin-C-Geh. des Kohles schwankt zwischen 2—181 mg-%; höchster Geh. bei Kohl, der im Herbst gepflanzt u. im Frühsommer geerntet ist. Vitamin-B₁-Geh. ist ohne Belang, wird bei der

Verarbeitung zerstört, vor allem bei Ggw. von SO₂. β-Carotin (3100—7400 γ-%) bleibt prakt. erhalten. Es wird keine in Betracht kommende Einbuße an Farbe, Geschmack, Gefüge bei guter Erhaltung von Vitamin C, nach dem Schneiden, Blanchieren in W. mit 0,22% Na₂SO₃·7 H₂O u. dem Trocknen beobachtet. Unblanchiertes oder dampfblanchiertes Gut fallen ab. Optimal für Farbe ist p_H 7,3—7,5 im Blanchierwasser. NaCl-Zusatz ergibt keine Vorteile. Kupferne oder eiserne Blanchierkessel erhöhen den Verlust an Vitamin C. Wiederverwendung des Blanchierwassers setzt Auslaugungsverluste herab. Das nach dieser Behandlung bei optimalen Bedingungen getrocknete Gut behält den Vitamin-C-Geh. zu 82%, bezogen auf den blanchierten, zu 78%, bezogen auf den frischen Kohl. Die mittlere Ausbeute an Trockenkohl beträgt 5% des Kaufgewichtes, 8% des eßbaren Anteiles. (J. Soc. chem. Ind. 62. 145—160. Okt. 1943. Cambridge, Univ., Low Temperature Station for Res. in Biochemistry and Biophysics; Dep. of Scientific and Industrial Res.; Dunn Nutritional Labor.) 294.7690

Ch'Uan Fan und Wu-Min Ch'En, *Schwankungen in der Zusammensetzung von Sojabohnen-, Milch*“. Bei Milchproben, die unter gleichen Bedingungen u. aus gleichem Material hergestellt worden waren, wurden trotzdem starke Schwankungen des Geh. an Protein u. Fett festgestellt. Der Einfl. anderer Faktoren war demnach nicht sicher feststellbar. Bei einem Verhältnis von Bohnen zu W. wie 1:8 wurden 0,5—1,8% Fett u. 0,178 bis 0,430% N in der Milch erhalten. (Chin. medical J. 58. 479—82. Okt. 1940. Peiping, Med. Coll., Div. Ped. (Orig.: engl.) 219.7694

Dr. F. Raschig G. m. b. H., Deutschland, *Konservieren von Nahrungsmitteln* durch Zusatz von reduzierend wirkenden Stoffen, wie Hydroxylaminsulfat oder -chlorid, Hydrazin, Phenylhydrazin, Hydroxylaminbenzoat oder Semicarbazidbenzoat, in Mengen von ca. 1%₀₀. 8 Anwendungsbeispiele. (F. P. 894 864 vom 21/5. 1943, ausg. 9/1. 1945. D. Prior. 5/5. 1942.) 823.7635

Novadel-Agene Corp., übert. von: **John C. Baker**, Montclair, N. J., V. St. A., *Bleichung von Getreide*. Die Körner werden mit einem gasförmigen Gemisch aus ClO₂ u. Cl₂, NCl₃ oder NBr₃ u. Luft behandelt, nachdem sie vorher mit einer Lsg. einer anorgan. Base angefeuchtet worden sind, die mit ClO₂ Chlorite bilden kann, z. B. mit NaOH oder KOH. Hierbei sollen 5—6 (Teile) Lsg. auf 100 Getreide angewandt werden. Die Voll. von ClO₂:Cl₂ (oder NCl₃) sollen sich wie 2:1 verhalten u. beide zusammen 0,3—2,0% des Gas-Luft-Gemisches bilden. Man wendet zur Begasung 30—500 (Teile) ClO₂ + Cl₂ (oder NCl₃ oder NBr₃) auf 1 Million Getreide (Trockengewicht) an. Durch diese Behandlung sollen nur die äußeren Teile des Kornes gebleicht u. die inneren unverändert bleiben, außerdem eine schwache Desinfektionswirkung herbeigeführt werden. (A. P. 2 379 335 vom 1/3. 1941, ausg. 26/6. 1945.) 805.7665

Standard Brands Inc., New York, N. Y., übert. von: **George William Kirby**, **Jonkers, Marvin Halmar Rasmusson**, Brooklyn, und **Stanley Adolphus McHugh**, Bronx, N. Y., V. St. A., *Mittel zur Sauerteigerstellung*. Es wird ein trocknes Gemisch aus milchsäurebildenden Bakterien, die von ihren Stoffwechselprod. befreit sind, u. Cerealien- oder Leguminosenmehl verwendet. Die Bestandteile werden so weit getrocknet, daß das Endprod. 6% W. enthält. (A. P. 2 322 940 vom 12/3. 1940, ausg. 29/6. 1943.) 805.7675

Board of Supervisors of the Louisiana State University and Agricultural & Mechanical College, übert. von: **Ernest A. Fieger** und **Virginia R. Williams**, Baton Rouge, Calif., V. St. A., *Vitaminisierung von Reis*. Gerochener Reis wird für ca. 15 Min. in eine Lsg. eingelegt, die NaH₂PO₄ u. ein Vitamin, z. B. *Thiamin*, enthält. Die Lsg. wird dann durch Abzentrifugieren oder Absaugen entfernt, der Reis getrocknet u. schließlich mit einer dünnen Schicht von Nitro- oder Acetylcellulose überzogen. Die hierzu verwendete Lsg. enthält 1 lb. Nitrocellulose, 2 lbs. A., 2 lbs. Ae. Diese Schutzschicht soll das Auslaugen der eingeführten Verbb. bei dem üblichen kurzen Abwaschen des Reises verhindern. Sie beeinträchtigt in keiner Weise die Koch- u. Genußfähigkeit. An Stelle von NaH₂PO₄ können auch andere genießbare Salze, z. B. *Citrate, Lactate* u. *Tartrate* verwendet werden, jedoch nicht solche, die zu stark alkal. reagieren, da der Reis hierdurch gelb gefärbt wird. (A. P. 2 390 210 vom 8/3. 1944, ausg. 4/12. 1945.) 805.7687

Brogdex Co., Pomona, übert. von: **Lloyd W. Burrick**, **Charles D. Cothran**, Pomona, und **Thomas George Cuning**, Upland, Calif., V. St. A., *Wachsüberzug für frisches Obst*. Frische Früchte werden zur Verhinderung des Schrumpfens mit einem Aerosol von festen Wachsteilchen überzogen. Dieses wird in der Weise hergestellt, daß man fl. Wachs zerstäubt u. die Atmosphäre 40—50° unter den F. des Wachses abkühlt. Dabei entstehen hohle Wachsteilchen von durchschnittlich 0,0025 in. Durchmesser, die kleinsten mit 0,0003 in. Durchmesser. Man verwendet dazu vorzugsweise Gemische aus *Carnaubawachs* u. *Hartparaffin*, die in der üblichen Weise auf die Früchte aufgetragen u. poliert werden. (A. P. 2 364 946 vom 12/10. 1943, ausg. 12/12. 1944.) 805.7689

Duzzel Corp., Dover, Del., übert. von: **James Otis Handy**, Orlando, Fla., V. St. A., *Wachsemulsionen zum Überziehen von Obst*. Man schm. *Candelillawachs* mit *Fettsäuren* bei 190—210° F (88—99°C) zusammen u. gibt der Schmelze so viel einer wss. Lsg. von 4n NaOH zu, daß eine vollständige Verseifung u. eine Neutralisierung der im Wachs enthaltenen Säuren eintritt, jedoch kein Alkaliüberschuß bleibt. Dabei wird so lange gerührt, bis ein Gel mit 25% festen Bestandteilen entsteht. Für seine Verwendung wird es mit W. auf einen Geh. von 2—3% festen Komponenten verd. u. im Tauch- oder Sprühverf. auf die Früchte aufgetragen. Als Neutralisierungsmittel kann auch Monoäthanolamin verwendet werden. Man schm. z. B. 79 (lbs.) *Candelillawachs*, 10 Paraffin vom F. 135° F (57°C), 11,2 Stearinsäure, 2,8 Ölsäure, verrührt darin 3,0 95%ig. NaOH u. gibt nach u. nach W. bis zu einem Gesamtv. von 50 gal. des Gemisches zu. (A. P. 2 364 632 vom 18/4. 1942, ausg. 12/12. 1944.) 805.7689

F. E. Booth Co., Inc., San Francisco, Calif, übert. von: **Harold K. Derby**, Berkeley, Calif., V. St. A., *Trocknung von Citrusfrüchten zu Pulver*. Die Früchte werden ungeschält in dünne Scheiben geschnitten. Diese läßt man in einem geschlossenen Gefäß bei etwas Unterdruck mit einer 1%ig. Lsg. von Aceton in W. vollsaugen. Dann wird zur restlosen Verdrängung der Luft in dem Material durch die Lsg. noch einmal etwas stärker evakuiert u. anschließend in der üblichen Weise bei 127° F (53°C) getrocknet, bis noch ca. 3% W. enthalten sind. Dann wird es zu einem Pulver vermahlen, das durch ein 80-Maschen-Sieb hindurchgeht. Dasselbe quillt mit W. leicht wieder auf u. kann zur Limonadenherst. sowie für Koch- u. Backzwecke verwendet werden. Trotz des Geh. an Schalenpartikeln haben die damit hergestellten Prodd. keinen bitteren oder brennenden Geschmack. Statt Aceton können auch andere Ketone oder Aldehyde verwendet werden, soweit sie keinen unangenehmen Geruch oder Geschmack besitzen u. nicht giftig sind. (A. P. 2 379 068 vom 8/6. 1943, ausg. 26/6. 1945.) 805.7689

Arnold A. Kaehler, Red Wing, Minn., V. St. A., *Sojamehlpräparat*. Sojamehl wird mit den aleuronhaltigen Teilen von Weizen gemischt, die nach der 3. Mahlung übrigbleiben. Dadurch wird der bittere Geschmack des Sojamehls weggenommen, ebenso der typ. Sojageruch, auch beim Kochen treten diese Eigg. nicht wieder auf. Man mischt gleiche Volumenteile von Soja- u. Weizenmehl u. setzt gegebenenfalls noch Getreide-, Fleisch-, Gemüsemehl oder Milchpulver hinzu, um die verschiedenartigsten Präpp. herzustellen. Ein Zusatz von Getreidemehl allein gibt ein gut backfähiges Mehl. (A. P. 2 379 441 vom 17/5. 1943, ausg. 3/7. 1945.) 805.7695

* **Felice Ramorino**, *Herstellung von marmeladeähnlichen Fruchtpasten*. Stark zuckerhaltige Früchte, wie Datteln, Feigen, Rosinen usw., werden mit stark ölhaltigen Früchten, wie getrockneten Oliven, Mandeln u. Nüssen, zu homogenen MM. unter Zusatz von 5% Glycerin verarbeitet. Diese sind dann ohne weiteren Zuckerzusatz genüßfähig. (It. P. 415 732, ausg. 2/11. 1946.) 805.7703

* **Hroar Hafel**, *Pektinergewinnung*. Getrocknete Preßrückstände von *Ebereschensbeeren* werden in 4 Stufen mit W. extrahiert. Die ersten beiden Extraktionen mit W. von 90 bis 100° dauern je 30 Min. u. die beiden letzten im Autoklaven mit 0,4 atü je 5 Minuten. Die 4 Extrakte werden vereinigt, im Vakuum bei einer Temp. unter 55° konz. u. das Pektin schließlich mit A. + Säure ausgefällt. Das Endprod. hat optimale gelbildende Wrkg. bei p_H-Werten von 2,25—2,5. (N. P. 69 651, ausg. 15/10. 1945.) 805.7707

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

J. M. Kolthoff und **W. F. Johnson**, *Löslichkeitssteigerung von p-Dimethylaminoazobenzol in Seifenlösungen*. Ausgehend von der Tatsache, daß Reinigungsmittel (Seifenlsgg.) einen löslichkeitssteigernden Einfl. auf wasserunlös. Substanzen ausüben u. daß letztere in den Micellen enthalten sind, wird gefolgert, daß die Löslichkeitssteigerung ein Indicator für die Micellenbildg. ist u. damit die „krit. Konz.“ zu ermitteln ermöglicht. Gemäß den Verss. mit p-Dimethylaminoazobenzol muß man 2 Klassen von Reinigungsmitteln unterscheiden. Klasse 1 umfaßt solche Seifen mit gut definierter „krit. Konz.“, bei denen die Löslichkeitssteigerung der Zunahme an Micellen proportional ist, Klasse 2 solche, die den unlösl. Stoff in Abhängigkeit von der Konz. stetig in seiner Löslichkeit begünstigen. Als Vertreter der Klasse 1 wird *Na-Laurat* (Löslichkeitskurve aus 2 linearen Teilen bestehend, deren Schnittpunkt die „krit. Konz.“ angibt), als solcher der Klasse 2 *Na-Resinat* (typ. S-Kurve) studiert. Für eine Reihe von Seifen werden „krit. Konz.“ u. gelöste Menge p-Dimethylaminoazobenzol (vgl. Original) sowie der Einfl. von Neutral-salz angegeben; letzteres erhöht die Löslichkeit bei Klasse 2 bei allen Konz., verschiebt die „krit. Konz.“ bei Klasse 1 zu niedrigeren Werten, ohne die Löslichkeit prakt. zu ver-

ändern. Auch das elektrochem. Verh. zwischen Klasse 1 u. 2 ist verschieden, wie aus Messungen der Leitfähigkeit u. der Aktivität der Na-Ionen hervorgeht. Micellen der Klasse 1 haben mehr nichtionogenen, solche der Klasse 2 typ. ionogenen Charakter. (J. phys. Chem. 50. 440—42. Sept. 1946. Minneapolis, Minn., Univ. of Minnesota, School of Chem.) 294.7906

* Carl C. L. G. Budde, *Bleichen von Ölen und Fetten mineral., pflanzlichen oder tier. Ursprungs durch Zusatz von Ton oder ähnlichen Substanzen, z. B. Bleicherden, u. danach von H₂SO₄ von weniger als 66° Bé Stärke. Das Gemisch wird zunächst kalt gerührt u. danach auf 85—90° erhitzt.* (Dän. P. 58 629, ausg. 28/4. 1941.) 808.7887

Metallgesellschaft Akt.-Ges., Deutschland, *Entfernung der freien Fettsäuren aus tierischen, pflanzlichen oder synthetischen Ölen oder Fetten, welche gegebenenfalls vorher von Eiweiß- u. Schleimstoffen, sowie von Verunreinigungen befreit worden sind, durch Verseifung der Fettsäuren mittels alkal. Lsgg., Entfernung der Seife aus den ganz oder teilweise neutralisierten Ölen oder Fetten. Während oder nach der Verseifung werden die Seifen in dem Gemisch mit dem Öl oder Fett mittels Vakuums getrocknet, worauf ein Adsorptionsmittel, wie Fullererde oder Tonsil, zugesetzt u. filtriert oder geschleudert wird, um das gereinigte Fett von dem Gemisch der Seife mit dem Adsorptionsmittel zu trennen.* (F. P. 891 271 vom 17/2. 1943, ausg. 2/3. 1944. D. Prior. 4/11. 1941.) 808.7887

Constant Trottmann, Frankreich, *Gewinnung von Baumwollsaatöl.* Die zerkleinerten Samen werden 2 selektiven Extraktionen unterworfen, von denen die erste mit A. ausgeführt wird, u. die freien Fettsäuren u. die gelbbraunen Farbstoffe daraus entfernt. Aus dem Extraktionsrückstand wird der A. zunächst durch kleine Mengen von KW-stoffen verdrängt u. dann eine Extraktion mit leichtflüchtigen KW-stoffen ausgeführt. Das Gemisch aus A. + KW-stoff aus der Zwischenoperation wird durch geringen Wasserzusatz getrennt u. der Preßkuchen in der üblichen Weise weiterverarbeitet. Zur selektiven Extraktion kann auch ein andres Lösungsmittelpaar verwendet werden. (F. P. 910 730 vom 9/12. 1944, ausg. 17/6. 1946.) 805.7895

American Cyanamid Co., übert. von: Elmer W. Cook, New York, N. Y., V. St. A., *Verbesserung von Seifen* zwecks Erhöhung der Widerstandsfähigkeit gegen Verfärbung u. Ranzigwerden durch Zusatz von 0,01—0,5% eines Stabilisierungsmittels in Form eines *Biguanidsalzes einer p-tert.-Amylphenylphosphorsäure.* — Das Biguanid kann auch substituiert sein. Solche Verbb. sind z. B. Monophenylbiguanid, Monoxylylbiguanid, Biphenylbiguanid. — Die Mono- oder Diphosphorsäureester werden hergestellt durch Umsetzung von p-tert.-Amylphenol mit P₂O₅. Bei Verwendung von 1 Mol P₂O₅ u. 3 Mol p-tert.-Amylphenol u. 1 Stde. Erhitzen erhält man ein Gemisch des Mono- u. Diesters. (A. P. 2 375 626 vom 2/3. 1944, ausg. 8/5. 1945.) 808.7907

Compagnies Réunies des Huileries du Congo Belge & Savonneries Lever Frères, Huilever S. A., Belgien, *Herstellung von Schwimmseife.* Zur Gewinnung einer homogenen u. harten Schwimmseife mit weniger als 40% Fettsäuren u. mit mineral. Füllmitteln müssen die Bestandteile in mehreren Phasen miteinander gemischt u. die Luft erst zuletzt eingeblasen werden, wobei nur ein Druck von 20—200 g/cm² angewendet werden darf. Man mischt z. B. zunächst eine Seife mit 63% Fettsäuren mit Talkum, Ton oder Kreide u. synthet. Schaummitteln bei 30—40° bis zur völligen Homogenität. Das erhaltene Prod. wird dann in einem Autoklaven bei 65—80° mit reiner Seife von 63% Fettsäure gemischt. Dann wird mit einem Druck von 200 g/cm² so lange Luft eingeblasen, bis die D. des Gemisches 0,5 beträgt. Schließlich wird das Material mit W. von 15—25° gekühlt u. mit 400—800 g/cm² in Stücke gepreßt. Man verwendet z. B. bei der 1. Mischung 10 kg Seife mit 63% Fettsäuren, 42 kg Kreide u. 8 kg Na-Mersolat mit 50% Sulfonsäuren u. gibt in der 2. Phase 40 kg Seife mit 63% Fettsäuren zu. Das Endprod. enthält dann 36% Fettsäuren. (F. P. 906 279 vom 3/8. 1944, ausg. 28/12. 1945. Belg. Prior. 6/8. 1943.) 805.7907

National By-Products, Inc., übert. von: Floyd E. Joyce und Erik J. Lindhardt, Des Moines, Iowa, V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von gekörnter Seife und gekörnten Seifenprodukten* aus handelsüblichen Seifenschnitzeln durch Zusatz von 20—25% W. unter Bldg. einer Seifenpaste in einer Mahl- u. Mischmaschine. Gegebenenfalls werden noch weitere Zusatzmittel, z. B. Alkalisalze, Füllmittel, äther. Öle, Parfüms, u. wasserweichmachende Stoffe, z. B. Na₂CO₃, Na₃PO₄, Na₄P₂O₇, oder Hexametaphosphat zugegeben. Nach dem Durchmischen läßt man die M. stehen u. zerkleinert sie in Körnchenform. Das Endprod. enthält die Seife in wasserfreier Form. (A. P. 2 382 063 vom 23/10. 1943, ausg. 14/8. 1945.) 808.7907

Hercules Powder Co., übert. von: Paul R. Mosher, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von Seifenpulver* durch Versprühen einer fl. Seife, welche das Verseifungsprod. von Harz mit Alkalilauge u. das Verseifungsprod. von Fetten, Ölen oder Fettsäuren mit

Alkalilauge bei einem Gesamtwassergeh. von 67% enthält, bei 200—325° F (93—163° C) u. 40—300 at Druck in eine Atmosphäre von 200—500° F (93—260° C). Dabei wird das Seifenprod. so weit getrocknet, daß es noch ca. 1—13% W. enthält. — 1500 (Teile) *Rindertalg* u. 500 *Cocosöl* u. 355 eines *polymerisierten Harzes*, welches durch Polymerisation von Kolophonium mit H₂SO₄ erhalten wurde u. welches einen Tropfschmelzpunkt von 98° u. eine SZ. von 145 besitzt, werden mit NaOH in geringem Überschuß verseift. Die Seife enthält 47% Wasser. Sie wird in einem Autoklaven auf 300—320° F (149—160° C) erhitzt u. dann unter einem erhöhten Stickstoffdruck bei 250 lbs./sq. in. in einem Turm, welcher Trockenluft von ca. 240° F (116° C) enthält, versprüht. Das erhaltene weiße Seifenpulver enthält 4% Wasser. — 900 Teile der wie vorstehend erhaltenen, aber nicht getrockneten Seife werden mit 227 Teilen eines 35% ig. festen Na₂SiO₃ (Na₂O:SiO₂ = 1:3) u. mit 29 Teilen wasserfreiem Na₂CO₃ gerackert. Die erhaltene Seife enthält 47% Wasser. Sie wird wie vorher versprüht u. getrocknet. Das erhaltene Seifenpulver enthält 9% Wasser. (A. P. 2 376 499 vom 27/4. 1942, ausg. 22/5. 1945.) 808.7907

Marie Émile Alfred Baule, Frankreich, *Verbesserung der reinigenden und antiseptischen Eigenschaften von Seifen und Waschlaugen für die Textilwäscherei* durch Zusatz von Al-Silicaten, Kaolinen, Fullererden oder feuchten Tonen, welche mit einem Alkali, z. B. NH₃-Gas, oder O₂ oder mit beiden vorbehandelt worden sind. (F. P. 891 661 vom 24/10. 1941, ausg. 15/3. 1944.) 808.7919

Soc. des Savons Français, Frankreich, *Stabilisieren von Schaum*. Die zur Herst. von Seifen verwendeten Seifenersatzstoffe oder andere schaubildende Zusatzstoffe liefern einen nicht fallenden, beständigen Schaum, wenn man sie mit den aus Skleroproteiden (Kollagene, Keratine) erhaltenen Abbauprodukten versetzt. Zum Aufschluß geeignete Ausgangsprod. sind Haare, Rückstände von Häuten oder Talgrieben (I). — Behandelt man 100 (Teile) I mit 280 einer 20% ig. KOH-Lsg. bei 80°, so ist der Aufschluß nach ca. 2 Stdn. beendet. Als Zusatzmittel wendet man das erhaltene Prod. in ca. 5% ig. Verdünnung an. (F. P. 907 013 vom 25/3. 1944, ausg. 27/2. 1946.) 813.7919

Lavix und Établissements Burlaton et Richelmy, Frankreich, *Gewinnung eines Wasch- und Reinigungsmittels in Blättchenform* aus einem Gemisch von Sulfonierungsprod. u. Reinigungsmitteln durch Kristallisation aus W., worauf das pastenförmige Kristallprod. zwischen Kühlwalzen aus Stahl, gegebenenfalls unter Zuleitung eines kalten Luftstroms in leichte, feine u. regelmäßige Blättchen übergeführt wird. (F. P. 902 951 vom 26/10. 1943, ausg. 18/9. 1945.) 808.7921

Böhme Fettchemie G. m. b. H., Deutschland, *Hautreinigungsmittel*. 6—20 (Teile) eines *Fettalkoholsulfonats* aus Alkoholen, welche durch katalyt. Red. von Cocosfettsäuren gewonnen wurden, werden mit 10—60 Kaolin oder Talk, 60—10 wasserfreiem Na₂SO₄, 5 NaHCO₃ u. 10 *Na-Hexametaphosphat* gemischt u. in einem Zerstäuber zu einer einheitlichen Suspension in Pulverform verwandelt. Dazu werden dann 2,5 eines höheren polymeren Na-Metaphosphats (KURBOLsches Salz) gegeben. Das Prod. gibt beim Waschen der Hände einen guten Wascheffekt bei großer Schaumbildung. — An Stelle des Fettalkoholsulfonats kann man auch das Kondensationsprod. von *höhermol. Fettsäuren* mit *Methyltaurin* verwenden. (F. P. 901 040 vom 7/1. 1944, ausg. 16/7. 1945. D. Prior. 12/12. 1942.) 808.7921

Hermann Greif, Frankreich, *Handreinigungsmittel*. Es werden kalt gemischt: 900 ccm dest. W., 30 g wasserfreie *Soda*, 5 g *Na-Bicarbonat*, 2 g wasserfreies *Glycerin* u. 3 g 95% ig. Alkohol. Das Mittel kann unverd. angewandt werden, für die Gesichtsreinigung kann man auch etwas W. zusetzen. (F. P. 915 266 vom 2/10. 1945, ausg. 31/10. 1946.) 805.7921

Max Landecker, Schweiz, *Reinigungsmittel*. Es enthält eine Mischung von HCHO-Kondensationsprod. (*Harnstoff-*, *Albumin-HCHO*) u. a. Stoffen (Alkali, Parfüm, Farbstoffe, Heilstoffe, O-abgebende Stoffe); dabei kann man zusätzlich Kunstharzpulver, z. B. von Phenol- oder Amin-HCHO-Kondensationsprod., anwenden. — Man mischt 1 kg Bakelitbohrspäne, 100 (g) Seife, 500 Na₂CO₃, 250 Na₃PO₄ u. 700 lösl. Harnstoffharzkonzentrat, wie man es z. B. durch Eindampfen einer 50% ig. Dimethylolharnstofflsg. bis auf 20% ihres Vol. erhält; dient zum Händewaschen. (F. P. 913 403 vom 16/8. 1945, ausg. 10/9. 1946. Schwz. Priorr. 1/11. 1943 u. 16/6. 1944.) 811.7921

Roger Cannesson, Frankreich (Nord), *Reinigungsmittel*. Man stellt aus Harz u. Na₂CO₃ das Na-Salz der Harzsäure her, erwärmt es mit W. unter Rühren auf 40°, versetzt mit Na-Silicat u. Anthracensulfonat, mischt 3 Stdn. u. läßt mittels NH₄Cl gelatinieren. Man erhält ein als *Seife* geeignetes Prod., dessen Herst. z. B. aus folgenden Mengen der Bestandteile erfolgt: 10 (%) Na-Resinat, 35 Na-Silicat (36° B_é), 3—25 Anthracensulfonat u. 0—30 NH₄Cl (20° B_é). (F. P. 899 248 vom 6/7. 1943, ausg. 24/5. 1945.) 809.7921

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Wasserlösliche Kondensationsprodukte*. Halogenketone, die in Nachbarschaft zur Ketogruppe eine Methylen- oder Methingruppe enthalten, werden mit organ. Verbb. umgesetzt, die ein mit dem Halogen reagierendes H-Atom u. eine wasserlöslichmachende Gruppe besitzen. Z. B. behandelt man ein *Keton* (erhältlich aus Fettsäuren von 7—9 C-Atomen) 5½ Std.n. mit Cl₂ u. erhitzt 100 g des gebildeten Prod. mit 110 g des Na-Salzes von *Methyltaurin* in Ggw. von 800 g Methanol 10 Std.n. zum Sieden. Man erhält eine als *Reinigungsmittel* geeignete *Sulfonsäure*. Statt Methyltaurin kann mit demselben Erfolg auch *Sarkosin* verwendet werden. (F. P. 899 333 vom 30/10. 1943, ausg. 28/5. 1945. D. Prior. 22/9. 1942.) 809.7921

Émile Clair, Frankreich (Loire), *Herstellung oxydierender Lösungen von Alkaliresinaten* durch Einw. von Oxydationsmitteln, wie O₂, Alkaliperoxyden, H₂O₂ oder gasförmigem Cl₂ auf das geschmolzene Harz oder während der Verseifung usw. — Z. B. versetzt man eine ziemlich konz. Na-Resinat-Lsg. (250 g Harz/Liter) mit einem geringen Überschuß NaOH bis zu schwach alkal. Rk., dekantiert in der Kälte den fl. Teil, schmilzt den pastenförmigen Anteil, verrührt ihn mit 1/5 seines Vol. an H₂O₂ u. zieht nach dem Abkühlen eine klare Fl. ab, die ölige Beschaffenheit hat, ca. 150 g Harz/Liter enthält u. verd. werden kann. — Die Prodd. schäumen stark, haben gutes Reinigungsvermögen, entfärben tier. Fasern (Haare) u. können mit Riechstoffen u. Mineralsalzen versetzt werden. (F. P. 910 056 vom 28/3. 1945, ausg. 27/5. 1946.) 832.7921

Casimir Bez & Ses Fils, Frankreich (Seine), *Entfettungs- und Reinigungsmittel*, bes. für Maschinenteile u. dgl. Man verwendet Gemische aus mindestens einem hydrophilen, vorzugsweise auf Harze einwirkenden u. einem hydrophoben, bes. die Fettstoffe angreifenden organ. Lösungsm. unter Zusatz von Äthanolaminseifen. Eins der Lösungsm. soll einen hohen, ein anderes einen niedrigen Kp. haben; außerdem wird eine nicht entflammbare Fl. zugegeben. — Beispiel: 30 (Teile) Trichloräthylen, 15 A., 20 Bzl., 15 Solventnaphtha, 2 Fettsäure-sulfonate, 5—8 Fettsäuren, 3—5 Triäthanolamin. (F. P. 909 338 vom 10/10. 1944, ausg. 6/5. 1946.) 832.7921

Beo Petri & Co., Deutschland, *Trockenreinigungsmittel*, anwendbar ohne W., bestehend aus einem Quellmittel, einem Weichmacher u. ca. 1% eines fetten oder mineral. Öles oder eines Fettes. Z. B. läßt man 60 g Methylcellulose in 500 ccm W. quellen, setzt 30 g Weichmacher, z. B. „Praecutan“, dazu u. emulgiert 2 g Olivenöl hinein. Das sich bildende Gel wird in Tuben abgefüllt. (F. P. 898 005 vom 11/9. 1943, ausg. 9/4. 1945. D. Prior. 11/9. 1942.) 823.7921

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

Alex. Engblom, *Forschung und Fortschritt in der Textilindustrie*. Übersicht über die Unters. über die Morphologie u. Histologie der Faserstoffe u. die makromol. Stoffe; über die koll. Erscheinungen der Faser u. der Reinigungsmittel; über den Einfl. der Temp., des pH-Wertes u. des Salzzusatzes beim Färben; über die Aufgaben u. Arbeiten der Textilforschungsinstitute in Schweden. (Svedberg-Festschrift 1944. 639—58.) 196.7950

—, *Mitteilungen des Textilnorm-Fachausschusses der Textilwirtschaft*. Die Ausführungen beschäftigen sich mit den Grundbegriffen u. Begriffsbestimmungen der Faserstoffe, ferner mit den Kurzzeichen u. Zahlenkennzeichnungen der Normenblätter. (Textil-Praxis 1. 97—105. 13/11. 1946.) 104.7950

—, *Vor- und Nachteile der Verwendung von Paraffinwachs beim Schlichten*. Durch Schlichten paraffinhaltig gewordene Waren müssen vor dem Färben auf dem Jigger durch Kochen mit 5 g Soda u. 3 g *Cykloran M* oder ähnlichen Mitteln im Liter W. von Paraffin befreit werden, da man sonst unegale u. nicht genügend reibechte Färbungen erhält. Gefärbte Baumwollketten, die beim Verweben nachträglich mit Paraffin bestrichen werden, liefern beim Behandeln auf dem Kalandar mit heißer Stahlwalze eine Ware mit fettstreifigem Aussehen. Beim Beuchen von Baumwollwaren wird die Schlichte nur dann entfernt, wenn sie kein Paraffin enthält; um letzteres auch zu entfernen, muß man der Beuchflotte *Perpentol* zusetzen. Bei der Mitverwendung von Paraffin bei Appreturen wird das Paraffin beim Kochen des Appreturmittels zugegeben, die Flotte muß heiß angewendet werden, damit das Paraffin in geschmolzenem Zustande u. möglichst gleichmäßiger Verteilung bleibt, vorteilhaft setzt man der Flotte 1—4 g *Perpentol* zu. (Allg. Text.-Z. 2. 272—73. 9/9. 1944.) 196.7958

H. Jones, *Plastische Massen und ihre Zukunft in der Textilindustrie*. Überblick über die Eigg. u. das Verh. der plast. MM. als faserbildende Stoffe. Verwendung von plast. MM. als Bindemittel zur Herst. von Mehrschichtengewebe, zum Binden von Pigmenten auf Gewebe oder zum Drucken, Appretieren u. Überziehen von Geweben. (J. Soc. Dyers Colourists 60. 225—32. Sept. 1944.) 196.7966

L. G. Ray jr., *Dehnungs- und Drehungseigenschaften von Textilfasern*. Es werden Fasern auf ihre physikal. Eigg. geprüft u. die Ergebnisse in Beziehung zum Herstellungsverf., zur Faserstruktur u. zum Verh. der aus diesen Fasern hergestellten Gewebe gebracht. Die beim Strecken u. Entspannen von Einzelfäden auftretende Hysteresis wird mit dem elast. Verh. (elast. Dehnung) verglichen. Es werden auch Vgl. über die mechan. Beeinflussung der Fasern, beispielweise durch Torsion, auch hinsichtlich der Anisotropie angestellt. Als Versuchsmaterial dienen Wolle, Caseinfasern, Acetatseide u. Nylon. (Physic Rev. [2] 70. 802. 1/15. 11. 1946.) 104.7968

P. W. Carlene, *Beziehung der Feuchtigkeit zu Textilien. Literaturübersicht*. Die Bedeutung der Wasserabsorption von Baumwolle, Kunstseide, Wolle, Seide, Jute u. Nylon für die Hersteller, Verarbeiter u. Veredler, Einfl. der Feuchtigkeit auf die physikal. Eigg. der Faser, wie Elastizität, Quellen, Steifheit. Wrkg. der Behandlung der Faserstoffe auf das Feuchtigkeitsabsorptionsvermögen. (J. Soc. Dyers Colourists 60. 232—37. Sept. 1944.) 196.7968

A. J. Hailwood und S. Horrobin, *Absorption von Wasser durch Polymere: Analyse auf Grund eines einfachen Modells*. An Stelle der üblichen Zerlegung der experimentellen Wasseradsorptionsisotherme von Textilfasern in eine reine Adsorption durch polare hydrophile Gruppen u. eine zusätzliche Capillarkondensation in den Faserporen stellen Vff. zur Erklärung des Isothermenverlaufes ein völlig abweichendes Adsorptionsmodell auf, wonach das durch die hochpolymeren Faserstoffe absorbierte W. teils in freier Form u. teils als Hydrat an bestimmte Einheiten des Fasermod. gebunden auftritt, wobei freies W., Polymerenhydrat u. anhydr. Polymer eine ideale, einphasige feste Lsg. bilden. Die Wasserdampfadsorption wird dann durch die beiden Gleichgewichte der Bldg. einer festen Lsg. des freien W. im Polymer u. der Hydratbildg. beherrscht. Diese setzen voraus, daß die gelösten Wassermol. in der festen Phase frei beweglich sind. Unter diesen Voraussetzungen leiten Vff. die Isotherme für dieses einfache Modell ab u. finden, daß die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten bei Wolle, Baumwolle, Haar, Seide u. Nylon sehr gut ist. Dasselbe einfache Modell kann zur Berechnung der speziellen Volumina u. damit der Quellungs- u. Schrumpfungsvorgänge bei verschied. Feuchtigkeitsbedingungen ebenfalls mit anscheinend guter Übereinstimmung mit der Erfahrung dienen. Auch das Verhältnis der kristallinen zu den amorphen Anteilen im Hochpolymer läßt sich aus dieser Adsorptionsisotherme ableiten u. steht bei den erwähnten Stoffen größenordnungsmäßig durchaus mit den röntgenolog. Befunden in Einklang. Schwierigkeiten macht das Modell hinsichtlich der Erklärung der Hysteresiserscheinungen. Vff. vermuten, daß nach ihrem Modell die Unterschiede zwischen Adsorptions- u. Desorptionsisotherme vielleicht dadurch bedingt sind, daß der Betrag der zur Hydratbildg. fähigen Gruppen nicht während der Gesamtadsorption konstant bleibt, sondern durch Kristallitumwandlung anwächst u. damit der Hydratbildungsanteil u. womöglich auch die Löslichkeit, so daß bei der Desorption infolge nur zögernder u. mangelhafter Kristallitrückbildungen die entsprechenden Werte höher liegen. (Trans. Faraday Soc. 42B. 84—102. 1946.) 300.7968

S. A. G. Caldwell, *Einige Kennzeichen der Flachsfaser. Ihr Verhalten beim Bleichen*. Es werden die Eigg. des nach verschied. Verff. gewonnenen Flachses angegeben u. die Wrkg. des Bleichens beschrieben. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 92. 291—93. 13/10. 1944.) 196.7974

Dorothy Jordan Lloyd, Mary Dempsey und Marjorie Garrod, *Quellung von Proteinfasern in organischen Lösungsmitteln*. Es wird die Längen- u. Dickenänderung beim Quellen von Nylon u. einer Reihe tier. Proteinfasern in den ersten vier Gliedern der aliph. Alkohole u. Säuren, ferner Thioglykolsäure, Milchsäure, Formamid u. m-Kresol bei verschied. Temp. gemessen u. daraus gefolgert: 1. Der Quellungsgrad von Proteinfasern u. Nylon hängt von der Art der Faser, dem chem. Typ des Lösungsm. u. innerhalb desselben von der Stellung des Lösungsm. in einer homologen Reihe ab; je niedriger in der homologen Reihe stehend, um so stärker die Quellung. 2. Gespinnene Nylonfaser u. Nylon quellen ebenso wie Gelatine in der Längen- u. Dickenausdehnung, was auf einen unorientierten mol. Bau zurückgeführt wird. Einzelne elast. Fasern kräuseln sich beim Quellen, wahrscheinlich infolge ungleichmäßiger Packung während des Wachstumsvorganges. Kaltgezogene Nylonfaser, Seide, Pferdehaar, Kollagen u. Reticulin quellen überwiegend radial, dies wird mit ihrem orientierten mol. Aufbau erklärt. 3. Unter gewissen Bedingungen zeigen Seide, Kollagen u. Reticulin deutliche axiale Verkürzung im Anschluß an deutliche radiale Quellung u. eine kautschukartige Dehnbarkeit. Dieser axiale Verkürzungszustand wird als (beständige) Zwischenstufe auf dem Wege zur Lsg. gedeutet. Nylon zeigt diesen Zustand nicht, sondern geht unmittelbar in Lösung. 4. Die Verss. deuten darauf hin, daß der Übergang von nichtdehnbaren zum kautschukartig dehnbaren Zustand reversibel ist, aber von einer nicht reversiblen Strukturänderung begleitet wird. Nach Aus-

waschen des kontrahierenden Stoffes mit A. können sich bei vollkontrahierter oder gespannter Faser neue seitliche Verbb. einstellen. 5. Die Temp. beeinflußt die Quellung nur insofern, als viele Fl. anscheinend eine krit. Temp. besitzen, unterhalb der sie nicht in die Faser eindringen können. Zur Erklärung der Einw. von Lösungsm. auf die Faser ist weder die Größe noch die DE. des Dispersionsmittels ausreichend. 5. Die Fadenmoll. in den geprüften Fasern können unorientiert sein (Nylon, Elastin, Gelatine) oder parallel angeordnet u. durch Querverbb. zusammengehalten sein (kaltgezogene Nylonfaser, Seide, Kollagen, Reticulin) oder in paralleler regelmäßig gefalteter Anordnung, wie beim Keratin, vorliegen. Sind alle Querverbb. gleicher Art, wie beim Nylon, so wird ein diese Bindungen öffnendes Lösungsm. die Faser auflösen. Gehören die Querverbb. zwei oder mehreren Typen an, so wird ein Lösungsm., das die eine Art öffnet u. die andere nicht angreift, Abschnitte der langen Hauptstützen frei setzen u. so zu einem Kräuseln unter Entropiezunahme, Verkürzung u. kautschukartiger Dehnbarkeit führen. Ein Lösungsm., das schließlich alle Bindungsarten angreift, führt zur Auflösl. der Faser. Eine Quellung mit axialer Verkürzung liegt bei Seide, Kollagen u. Reticulin vor. (Trans. Faraday Soc. **42B**. 228—44. 1946.) 116.7992

Edwin R. Theis, *Beziehung zwischen Quellung und Schrumpfungstemperatur des Kollagens*. Die wiederholt gemachte Feststellung des Vf., wonach Quellung von Kollagen (I) u. Beständigkeit gegen warmes W. notwendig zusammenhängen, wird durch eine ausgedehnte Unters. über den Einfl. von Säuren, Basen, Salzen u. Formaldehyd auf I weiterhin bestätigt. Dabei zeigt sich, daß im isoelekt. Gebiet zwei Rkk. auftreten: als Hauptvorgang eine Wrkg. auf die salzartigen Bindungen u. daneben eine Wrkg. auf die Wasserstoffbindungen, wodurch sich die inneren Kohäsionskräfte des I ändern. Bei p_H -Werten < 3.0 oder > 10 ist die Wrkg. einer Säure oder Base diejenige, die sich auf die Wasserstoffbindungen erstreckt, da in beiden Bereichen ein deutlicher Knick in der Beständigkeit des I gegen heißes W. auftritt. Bei der Besprechung der Wrkg. 1- u. 2-wertiger Salze wird darauf hingewiesen, daß Salze wie $CaCl_2$ u. $MgCl_2$ einen ganz verschied. Einfl. auf den inneren Zusammenhalt des behandelten n. I ausüben. (Trans. Faraday Soc. **42B**. 244—53. 1946. Bethlehem, Pa., Lehigh Univ.) 116.8000

Wilfred W. Barkas, *Sorption, Quellung und Elastizitätskonstanten von Zellwandmaterial in Holz*. Für vollkommen elast., hyroskop. Gele können die elast. Eigg. derselben aus Sorption u. Quellung berechnet werden. Nach quantitativer Entw. der allg. mathemat. Theorie u. der rechner. Ableitung der Elastizitätskonstanten aus den Sorptions- u. Quellungsgrößen wendet Vf. diese auf die Verhältnisse in Hölzern u. zur Ermittlung der Elastizitätskonstanten der Holzstoffe in den Zellwänden an. Abschließend werden gewisse Folgerungen der Theorie in bezug auf Capillarsorption u. die bekannte Sorptions-hysteresis eingehend erörtert. Die Plastizität der Gele unter Scherkräften bietet danach eine ausreichende Erklärungsgrundlage für die beobachtete Sorptionshysteresis in Gelen u. ihre Abwesenheit in echten Lösungen. Beim Trocknen weicher Gele mit capillaren Hohlräumen werden diese instabil, indem alle Lücken jenseits einer gewissen krit. Größe verschwinden, wenn die Feuchtigkeit unter einen bestimmten Grenzwert sinkt. (Trans. Faraday Soc. **42B**. 137—50. 1946. Princes Risborough, Bucks., Forest Products Res. Labor., Phys. Sect.) 300.8020

Fritz Müller, *Über die funktionellen Gruppen der oxydierten Cellulose*. IV. Mitt. (III. vgl. C. 1939. I. 4408.) Um zu entscheiden, ob die durch Oxydation von Cellulosefasern (Viscose) mit $KMnO_4$ auf der Faser erzeugte Oxycellulose Aldehyd- oder Ketongruppen enthält, wendet Vf. die früher beschriebenen topochem. Rkk. auf solche Proben an, die zur Zerstörung der Aldehydgruppen einer Zwischenbehandlung unterworfen wurden, u. vergleicht den Ausfall dieser Rkk. mit dem derjenigen Proben, die keine solche Zwischenbehandlung erfahren haben. Diese Zwischenbehandlung bestand: 1. in der Einw. von 0,1n Jod in nNa_2CO_3 -Lsg. nach HUSEMANN u. WEBER (C. 1943. I. 824) (Oxydation der CHO- zu COOH-Gruppen) u. 2. in der Blockierung der Aldehydgruppen mit Benzolsulfhydroxamsäure in 1—3%ig. Phosphatpufferlsgg. von p_H 7,4, 7,8 u. 8,3 (Dauer 3 bis 4 Tage). In beiden Fällen konnte die Rk. mit fuchsinschwefliger Säure fast ganz zum Verschwinden gebracht werden, während die HALLERSche Goldpurpur-Rk. nur wenig geschwächt wurde u. die Methylenblau-Rk. in fast unveränderter Stärke erhalten blieb. — Ferner wurden 2 neue Methoden zum Nachw. der CO-Gruppen eingeführt. Die 1. besteht in der Kondensation mit aromat. Monoaminen u. Überführung der Kondensate in Azoverbindungen. Z. B. wurde mit p-Nitroanilin kondensiert, die NO_2 -Gruppe red., diazotiert u. mit β -Naphthol, H-Säure oder „Naphthol AS“ gekuppelt. An Stelle von p-Nitroanilin wurden auch H-, γ -, S- u. RR-Säure in verd. Essigsäure verwendet. Die 2. Meth. besteht in der Kondensation mit aromat. o-Diaminen, z. B. 1,2-Diamino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure (I) oder o-Phenylendiamin (II). Das Kondensationsprod. mit I wird durch Kuppeln mit Diazoniumsalzen nachgewiesen, während man das Reaktionsprod. mit II nach

E. GEIGER durch Behandeln mit sauren Wollfarbstoffen, z. B. Erioechtcyanin FL oder Erioechtcyanin grün G, die von unbehandelter oxydierter Cellulose nicht angenommen werden, sichtbar machen kann. — Schließlich wurden die oxydierten Cellulosefasern so lange mit verd. Alkalien extrahiert, bis die Rk. mit fuchsin-schwefliger Säure negativ ausfiel. Die so behandelten Proben ergaben bei den Kupplungs- rkk. mit Hydrazinen u. Diazoniumsalzen noch starke, nicht auswaschbare Färbungen. — Vf. nimmt daher an, daß in der Oxycellulose neben Aldehyd- auch Ketogruppen vorhanden sind. (Helv. chim. Acta 29. 130—39. 1/2. 1946. Basel.) 167.8044

A. G. Assaf, R. H. Haas und C. B. Purves, *Eine Untersuchung des amorphen Anteils trockener, gequollener Cellulose nach einer verbesserten Thalliumäthylatmethode*. Die amorphe Cellulose wird als derjenige Anteil der Cellulose definiert, der von einem Äther mit dem Molekularvol. Null benetzt wird. Zur Best. des „amorphen“ Anteils der Cellulose werden in Natronlauge hochgequollene u. mit Methanol u. Bzl. getrocknete Baumwoll- linters mit Thalliumäthylat umgesetzt u. mit Methyljodid in Bzl. methyliert. Der Methoxylgeh. ist proportional dem Anteil der Cellulose, der durch das jeweilige Lösungsm. benetzt wird. Bei Verwendung von unverzweigten Äthern besteht lineare Abhängigkeit des Methylierungsgrades von dem Molekularvol. des Lösungsmittels. Keine Abhängigkeit wird beim Benutzen von n. KW-stoffen als Lösungsm. beobachtet. Der amorphe Anteil der gequollenen Lintersproben wird durch Extrapolieren der für Äthyl- bis Amyläther gefundenen Werte ermittelt u. liegt bei $27 \pm 2\%$, in ungequollenem Zustand bei $0,25 \pm 0,5\%$. (J. Amer. chem. Soc. 66. 59—65. Jan. 1944. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.) 243.8044

Karl Rieth, *Zellstoffausbeute und Nutzeffekt*. 1. u. 2. Mitt. Unter Nutzeffekt wird der %-Satz der Höchstaubeute der Praxis gegenüber den Ausbeuten nach einem Idealaufschlußverf. nach HÄGGLUND (Vorbehandlung durch Dämpfen u. Evakuieren) verstanden. Durch Vgl. der im Betrieb erzielten Ausbeuten mit den Idealausbeuten nach HÄGGLUND wird an Hand einer Kurve die nutzbar gemachte Ausbeute oder der Nutzeffekt erhalten. Behandelt wird die prakt. Durchführung der Ermittlung des Nutzeffektes in ausgesprochenen Zellstoffabriken u. solchen mit angeschlossenen Papierbetrieben. Weiter wird über das Problem der Erzielung von Höchstaubeuten bei der industriellen Herst. von Zellstoff gesprochen, u. prakt. Hinweise werden gegeben. (Papierfabrikant, Wbl. Papierfabrikat. 1945. 19—22. Febr. Beilage zum Wbl. Papierfabrikat. 75. Nr. 1. 8—11. Mai. Nr. 2. 26—29. Juni 1947.) 104.8044

Thérèse Petitpas und Marcel Mathieu, *Die bei der Gelatinierung der Nitrocellulose stattfindenden Reaktionen*. Im Anschluß an frühere Arbeiten, die sich mit der Absorption verschied. Reagenzien an Nitrocellulose beschäftigen, ergab sich eine Änderung der Dichte. Auf Grund von Strukturbestimmungen durch Röntgenunters. werden allg. Schlußfolgerungen gezogen. Danach sind drei Arten von Gelatinierungsmitteln für Cellulosederiv. zu unterscheiden: solche, deren Wrkg. nicht durch den Zusammenhalt der Ketten innerhalb der mosaikförmig verteilten Gebiete einer regelmäßigen Kristallgitterordnung gehemmt wird; solche, welche nur auf die freiliegenden Kettenteile, auf die Oberfläche der Micellen u. auf die Gebiete ohne Gitterordnung wirken; u. solche, die für sich reaktionsunfähig sind u. erst in Ggw. kleinerer Moll., welche den Kettenzusammenhang lockern, wirken. Zur ersten Gruppe gehören Aceton, andere Ketone u. Alkylacetate, zur zweiten Alkylnitrate, wahrscheinlich auch Glykoldi- u. Glycerintrinitrat sowie W. bei der Absorption durch Cellulose, zur dritten Campher. Zwischen allen Gruppen gibt es Übergänge, z. B. nehmen die Alkylester organ. Säuren eine Mittelstellung zwischen der ersten u. zweiten Gruppe ein. (Trans. Faraday Soc. 42B. 17—29. 1946. Services chimiques de l'Etat, Labor Central.) 129.8046

—, *Fortschritte auf dem Gebiet der Kunstseide seit früheren Tagen*. — Wettbewerb mit der Natur kann künstliche Textilstoffe beeinflussen. Allg. gehaltener Bericht über Fortschritte auf dem Kunstfasergebiet. Behandelt werden vor allem die Feinheit der Faser, die Festigkeit im trockenen u. nassen Zustand, die Qellung, der Glanz, die Mattierung, der Griff u. a. m. Hingewiesen wird auch auf die Entw. der völsynthet. Fasern, wie Nylon, Vinyon u. Saran. (Silk and Rayon 18. 515. 517. Mai 1944.) 138.8048

M. T. O'Shaughnessy, *Die Dauerstandfestigkeitsverhältnisse bei Textilfasern*. Behandelt wird das Verh. der Viscosefaser bei mäßiger Belastung während verschiedener langer Dauer; das elast. Verh. wird ermittelt (elast. Dehnung). Als Berechnungsgrundlage wird eine Gleichung angegeben. (Physic Rev. [2] 70. 802. 1/15. 11. 1946.) 104.8048

—, *Prüfung von durch chemische Mittel auf Kunstseide verursachten Schädigungen*. Das Vorhandensein von Hydro- oder Oxycellulose durch Einw. gewisser Säuren oder saurer Salze oder bleichender u. oxydierender Mittel in der Kunstseide wird, sofern sich

der Angriff auf das gesamte Material erstreckt, durch Best. der Cuprammoniumviscosität (vgl. J. Textile Inst. 1928. T 77; 1932. T 319; 1936. T 285) nachgewiesen. Der Nachw. beruht auf dem Viscositätsunterschied von in Cuprammoniumlsg. gelöster n. u. abgebauter Cellulosefaser. — Ist die Schädigung der Kunstseide auf bestimmte Stellen beschränkt, so werden die geschädigten Stellen durch Farbrk. erkannt, die auf der reduzierenden Wrkg. abgebauter Cellulose beruhen. So erhält man mit den Lsgg. nach HARRISON oder GÖTZE, die Silbernitrat enthalten, graubraune Färbungen. — Bei Behandlung der geschädigten Kunstseide mit Lsgg. von Indanthrengebl werden die angegriffenen Stellen innerhalb einer Min. tief blau gefärbt. — Methylenblau färbt nur die angegriffenen Stellen blau u. läßt ungeschädigte Kunstseide ungefärbt, doch ist diese Prüfung nicht so gut wie die beschriebenen, da bestimmte Arten von Oxycellulose geringe oder keine Affinität für Methylenblau zeigen. — Die Prüfung auf Metalle erfolgt mit einer Lsg. von 0,5 g Alizarin in 5—10 ccm A., aufgefüllt mit sd. W. auf 1 Liter. Das zu prüfende Gewebe wird bei 90° in das Alizarinbad eingebracht, nach 5 Min. gewaschen u. getrocknet. Bei Vorhandensein von Ca erhält man eine violettrosa, von Al eine rote, von Eisen eine violette u. von Cu eine roststichig violette Färbung. Ist Fe in einer Menge von mehr als 0,002% vorhanden, so kann Fe auch mit angesäuertes K-Ferrocyanidlsg. durch Auftreten einer blauen Färbung u. mit einer K-Thiocyanatlsg. durch Auftreten einer roten Färbung nachgewiesen werden. — Metallteilchen werden durch Schütteln aus dem Gewebe entfernt u. unter das Mikroskop gebracht. Nach dem Waschen der Teilchen mit Ae., A. u. W. u. Bedecken der Teilchen mit verd. Ag-Nitrat-Lsg. bilden Cu, Pb, Zn, Al u. Mg charakterist. Silberbäumchen. (Text. Colorist 62. 556—57. 563. Aug. 1940.) 140.8048

—, *Verbesserung der Kunstseide durch Strecken*. Das unter dem Namen „Fort“ u. „Fortisan“ im Handel befindliche Material ist eine nach besonderen Verf. gestreckte u. verseifte Acetatseide. Gestreckt wird um 100—1000% in einem mit feuchtem Dampf gefüllten Rohr durch Aufwickeln auf eine schneller laufende Walze. Zum Verseifen der Acetatseide verwendet man organ. Basen, wie Äthylamin, Äthylendiamin, Monomethyläthylendiamin, alkoh. NaOH. Man erhält hiernach sehr feine u. hochfeste Kunstfäden aus Celluloseacetat oder regenerierter Cellulose. Fasern, wie Vinyon, Nylon müssen gestreckt werden, da sie sonst nicht verarbeitbar sind. Das Strecken erfolgt in kaltem oder warmem W. um ca. 300%, die Nylonfäden haben dann bei hoher Festigkeit eine Dehnbarkeit von 20—30%. (Silk J. Rayon Wld. 20. Nr. 245. 37—39. Okt. 1944.) 196.8052

R. W. Work, A. M. Thorne und M. R. Livingston, *Untersuchungen über das Wesen der Deformierung durch Belastung von Celanese und Wolle unter besonderer Verwendung dieses Materials für Teppiche*. Beschrieben werden die kennzeichnenden Merkmale bei der Belastung von Stapelfasern in Teppichen durch Druck. Untersucht wird der Einfl. der Faserstärke sowie der Steifheit u. dabei festgestellt, daß der Stand (Steifheit) der Faser von der Faserstärke (Titer) abhängig ist. Diese Abhängigkeit ist bei Celanese (Acetatseide) ausgeprägter als bei Wolle. Dementsprechend erholt sich die letztere schneller nach einer Druckbeanspruchung als die erstere. (Physic. Rev. [2] 70. 803. 1/15. 11. 1946.) 104.8048

J. B. Speakman und N. H. Chamberlain, *Herstellung von Kunstseide aus Alginsäure*. (Vgl. C. 1943. II. 974.) Eine Kunstseide von befriedigendem Aussehen, Griff u. Festigkeit erhält man durch Spinnen einer Lsg. von Na-Alginat in ein Koagulationsbad, das CaCl₂ (n), HCl (0,02n) u. 2,5 Vol.-% Olivenöl, emulgiert mit Lissapol C, enthält. Das Mol.-Gew. des benutzten Na-Alginats hat nur geringen Einfl.; die Konz. muß so hoch sein, daß eine Lsg. 7,5—8,0 g des trockenen Alginats auf 100 g W. enthält. Zum Spinnen soll ein Na-Alginat von solchem Mol.-Gew. gewählt werden, daß die Lsg. eine Viscosität von 100 bis 150 Sek. bei 25° (Kugelfallviscosimeter) hat. Unter diesen Bedingungen kann man ohne Schwierigkeit Fäden mit einer Festigkeit von 2,0 g/den. bei 64,8% relativer Luftfeuchtigkeit herstellen. Eine auf diese Weise hergestellte Ca-Alginat-Seide wird durch verd. Alkali gelöst. Das gefärbte Cr- u. das farblose Be-Alginat sind widerstandsfähig gegen Alkali. Die alkalibeständigen Kunstseiden sind schwierig durch direktes Verspinnen der Na-Alginat-Lsg. in ein Cr- oder Be-enthaltendes Fällbad herzustellen. Man kann sie jedoch aus der durch Verspinnen von Ca-Alginat leicht erhältlichen Kunstseide durch Behandeln mit bas. Chrom- oder Be-Acetat, mit oder ohne vorheriges Entfernen des Ca mit 0,5n HCl, in der Kälte herstellen. Gewünschtfalls kann die Umwandlung des Ca-Alginates in Gewebeform erfolgen, da Ca-Alginat ohne Schwierigkeit gewebt oder gewirkt werden kann. Eine andere Meth. zur Herst. einer alkalibeständigen Alginatseide kann durch Verspinnen einer Na-Alginat-Lsg. in ein Fällbad, das H₂SO₄, gesätt. mit Na₂SO₄ u. 2,5% Olivenöl mit Fixanol emulgiert, enthält. Die Alginsäure kann als Garn oder als Gewebe mit einer Lsg. von bas. Cr- oder bas. Be-Acetat behandelt werden. Ferner wurden noch Al-, Cr-, Fe-, Ba-, Zn- u. Be-Alginate hergestellt. (J Soc. Dyers Colourists 60. 264—72. Okt. 1944. Leeds Univ., Textile Chemistry Labor.) 196.8048

—, *Bakterien zerstören neue Wollkleider*. Kurzer Hinweis auf Unterss. (ohne Literaturangabe) über Caseinfasern, wobei gefunden wurde, daß Bakterien, die Caseineiweiß zerstören, auch die Caseinfaser vollständig lösen. Die Wrkg. der Mikroorganismen scheint mit Hilfe eines Enzymes vor sich zu gehen, beispielsweise durch Bldg. einer chem. Verb., welche die Caseinfaser angreift. Beim Erhitzen der Fasern u. der Bakterien auf die Temp. von sd. W. scheint die Enzymwrkg. jedoch aufgehoben zu werden. (Text. Colorist 62. 13. Jan. 1940.) 138.8052

—, *Ardil, eine neue britische synthetische Faser*. Aus Erdnüssen wird in bekannter Weise das Protein (*Ardein*) gewonnen u. aus schwach alkal. Lsg. versponnen. Das Härten der Faser mit CH₂O-Lsg. erfolgt zur Vermeidung einer Hydrolyse unter Erniedrigung des p_H-Wertes. Die erhaltene Stapelfaser kann zu Mischgespinnsten verarbeitet werden. Ardil ist eine cremefarbene, krause Faser mit weichem, warmem Griff, absorbiert Feuchtigkeit wie Wolle, schrumpft nicht, sie läßt sich verfilzen, mit Wollfarbstoffen aus saurem Bade färben u. wird nicht von Motten angegriffen. (Chem. Age 51. 560. 16/12. 1944.) 196.8052

—, *Kettenmoleküle. Herstellung von Kunstfasern, Harzen und Kautschuk*. Überblick über die Herst. von Phenolformaldehydharzen, Harnstoff Formaldehydharzen, Polymerisaten von Isobutylen, Styrol, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetalen, Acrylaten u. die Herst. von Copolymeren. (Silk J. Rayon Wld. 20. Nr. 245. 40—43. Okt. Nr. 247. 48—50. Dez. 1944.) 196.8052

—, *Synthetische Fasern*. Es werden die zur Herst. von Kunstfäden verwendbaren Vinylverb. u. Mischungen von Vinylchlorid u. Vinylacetat angegeben. Eigg. von Vinyon u. Polyvinylalkohol. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 91. 283—84. 31/3. 1944.) 196.8052

—, *Nylonwiedergewinnung*. Nylonabfälle werden durch Hydrolyse mit H₂SO₄ zu *Adipinsäure* (I) u. dem Sulfat des *Hexamethyldiamins* (II) abgebaut. Zur Reinigung wird I wiederholt umkristallisiert u. geschleudert. Das Sulfat von II wird mit Kalk neutralisiert u. vom CaSO₄ abgeschleudert. Aus dem Filtrat wird zunächst W. u. dann II im Vakuum abdestilliert. Die wiedergewonnenen I u. II liefern Polymere, die den aus den ursprünglichen Rohstoffen hergestellten in ihren Eigg. gleichen. (Chem. Age 51. 565. 16/12. 1944.) 196.8052

—, *Schlichtefragen beim Wirken von Nylon*. Eine für Wirkzwecke geeignete Präparation für Nylon wird durch Verseifung von Polyvinylacetat u. teilweiser Blockierung der polaren Gruppen erhalten. Die Einstellung der erforderlichen Viscosität erfolgt durch Zusatz von Borsäure. Herstellungsvorschriften werden gegeben. Ferner werden die für die Schlichte zur Anwendung gelangenden Polyvinylverb. ausführlich beschrieben. (Silk and Rayon 18. 315—16. März 1944.) 138.8052

—, *Kunstfasern. — Laufender Fortschritt in Herstellung und Verfahren*. Zusammenfassende Besprechung einiger engl. Patente. Behandelt wird die Herst. von Faltenmichereffekten auf Acetatseide-, Vinyon- oder Nylongewebe sowie die Herst. von Mehrschichtgeweben durch Imprägnieren der Stoffe mit Kunstharzen. Um eine Zerstörung der Schichtstoffe beim Waschen zu vermeiden, wird das innere Gewebe mit Verb. behandelt, die diesem eine erhöhte Absorptionsfähigkeit gegenüber der Kunstharzlg. verleihen. Als geeignete Verb. wird koll. Kieselsäure angeführt. Auch koll. Zinnsäure oder koll. Al(OH)₃ kann verwendet werden. Schließlich wird auf die Herst. von Nyloneiweißfasern aus einer Mischung von Superpolyamid u. einem Eiweiß eingegangen u. dann die Erzeugung eines seidenähnlichen Griffes auf mit substantiven Farbstoffen gefärbter Viscoseseide durch Behandlung mit Diphenylguanidin-CH₂O-Harzen besprochen. (Silk and Rayon 18. 540—41. Mai 1944.) 138.8052

Helmut Wakeham, Edith Honold und Ewald L. Skau, Vergleich einiger elastischer Eigenschaften von Autoreifeneinlagen. Das elast. Verh. einer textilen Autoreifenanlage hängt von einer Vielzahl meist schwierig zu erforschender Faktoren ab. Die Dehnung einer gegebenen Einlage ist nicht nur eine Funktion der auftretenden mechan. u. therm. Beanspruchungen u. ihres Feuchtigkeitsgeh., sondern hängt auch beträchtlich von der Zeitdauer sowie der vollständigen Vorgesichte des Materials ab. Die Beurteilung der Brauchbarkeit von Textilfasern u. Garnen hierfür ist auf Grund ihrer mechan. Eigg., bes. ihrer Reißfestigkeit, unsicher. Daher wurden an teils handelsüblichen, teils versuchsmäßig hergestellten Reifeneinlagen aus Nylonfaser, Kunstseide sowie gestreckter u. ungestreckter Baumwolle eingehende Unterss. über das elast. Verh. durchgeführt. Dabei wurden Vgl. hinsichtlich des bei der Aufnahme der Kraft-Dehnungs-Diagramme auftretenden Ausdehnungen sowie Beobachtungen der unter variablen stat. Belastungen im Temperaturbereich von 25—200° erzielten Dehnungsbeiträge angestellt. Hierbei, wie auch bei mechan. Hystereseverss. mit cycl. schwankenden Zugbeanspruchungen spielte neben der

Temp. der Feuchtigkeitsgeh. eine besondere Rolle. Ein Hysteresisvers. wird mitgeteilt, aus dem der für jeden Last-Entlastungszyklus sich ergebende Energieverlust berechnet werden kann. Auf Grund der durchgeführten Unterss. konnten wertvolle Einsichten in das mögliche Verh. der Einlagen im Reifen gewonnen werden, mit deren Hilfe vollständiger Prüfkriterien aufgestellt werden konnten. (J. appl. Physics 16. 388—401. Juli 1945. New Orleans, La. Southern Regional Res. Labor.) 300.8052

—, *Verfahren zur Herstellung von neuen Cellulosemassen und von Gegenständen daraus.* (Vgl. C. 1939. II. 1605.) Man mischt *Viscose* mit *Celluloseäther* in Ggw. von NaOH u. W. in solchen Mengen, daß das Verhältnis von Cellulose zu Celluloseäther in der Lsg. 66:100 bis 100:66 beträgt. Die Menge des zur Herst. der *Viscose* erforderlichen CS₂ kann in weiten Grenzen wechseln. (Rev. gén. Matières plast. 15. 77—80. März 1939.) 132.8054

Erich Wagner, *Mechanisch-technologische Textilprüfungen.* I. u. II. Mitt. Behandelt werden die Normvorschriften (DIN 3801, Blatt 1), der Begriff der relativen Luftfeuchtigkeit, die Messung u. Kontrolle der Luftfeuchtigkeit sowie einige Klimatisierungsanlagen. Besprochen werden ferner die Best. des Trockengeh. (Konditionierung), die Abhängigkeit des Wassergeh. von Luftfeuchtigkeit u. Temp., die Vorschrift zur Durchführung der Konditionierung (nach DIN 3821) sowie der Konditionierungsapp. (Trockengehaltsprüfer) (4 Tabellen, 2 Abb., 3 Kurven). (Textil-Praxis 1. 129—33. 13/12. 1946. 2. 49 bis 53. Febr. 1947.) 104.8080

A. Rossie, *Kritisches zum Weiterreißwert.* Allg. Ausführungen über den Einreiß- u. Weiterreißwert. Bekannte Meßmethoden werden beschrieben. Anschließend wird der Vorschlag für eine Normalmeßanordnung gemacht. (Textil-Praxis 1. 50—53. 1/9. 1946.) 104.8080

Herbert F. Schiffer und **Josephine M. Blandford**, *Untersuchungen am Dehnungsprüfapparat.* Es wurden Unterss. mit einem elektr. Spannungsdynamometer (strain-gauge dynamometer) an dem verschiedensten Fasermaterial durchgeführt u. die Dehnung als eine Funktion der Zeit festgestellt. Es wurde weiterhin gefunden, daß die Belastung im Verlauf einer Prüfung beträchtlich schwankt. Ein gleiches konnte hinsichtlich des Verhältnisses der wirklichen Dehnung zur festgestellten gezeigt werden. Die Ursachen hierfür werden beschrieben, u. eine Gleichung zur Errechnung der wirklichen Dehnung wird angegeben. (Physic. Rev. [2] 70. 803. 1/15. 11. 1946.) 104.8080

Francis B. Breazeale, *Apparat zur Bestimmung des Reibungskoeffizienten bei laufenden Garnen.* Ein entsprechender App. mit den dazu erforderlichen Zusatzapp. wird beschrieben, u. eine Berechnungsformel wird angegeben. (Physic. Rev. [2] 70. 803. 1. u. 15/11. 1946.) 104.8080

—, *Identifizierung und Analyse von Textilfasern und Geweben.* Nach einer Übersicht über die verschied. Faserarten werden geeignete Methoden zur Ermittlung der einzelnen Faserarten, der Veredelungs- u. Appreturmittel beschrieben. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 91. 223—26. 17/3. 265—66. 31/3. 307—08. 14/4. 343—45. 28/4. 1944.) 196.8080

—, *Prüfungsmethoden von Webwaren.* Zum Zwecke einheitlicher Vergleichsmöglichkeiten werden die vom UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE ausgearbeiteten Standardprüfmethode für Webwaren der Bekleidungsindustrie u. die zur Berichterstattung über die Prüfungsergebnisse gemachten Vorschläge aufgeführt. Die Prüfung erstreckt sich auf die Messung der Bruchfestigkeit u. des Schrumpfens beim Waschen sowie chem. Reinigen des Stoffes sowie bzgl. der Färbungen auf die Feststellung des Grades der Reib-, Wasch-, Licht-, Schweiß- u. Bügelechtheit sowie der Echtheit gegen die chem. Reinigung mit Lösungsmitteln. (Text. Colorist 62. 263—65. April 1940; 316—19. Mai 1940; 379—81. Juni 1940.) 140.8080

J. A. Radley, *Ultraviolette Lampen für die Fluoreszenzanalyse in der Textil- und verwandten Industrien.* Beschreibung von verschied. Lampen u. Filtern u. ihre Verwendung. (J. Soc. Dyers Colourists 60. 114—19. Mai 1944.) 196.8080

W. James Lyons, **Hilda M. Ziifle**, **Mary L. Nelson** und **Trinidad Mares**, *Feuchtigkeitsaufnahme und -abgabe bei Reifengeweben in GR-S.* Beobachtungen hinsichtlich der Feuchtigkeitsaufnahme bei Raumtemp. durch Textilien, wie Baumwolle oder Kunstseide bei der Reifenherst., hat zu der Einführung von GR-S-Prüfstücken geführt. Die vulkanisierten Reifengewebe werden zu 1 in. dicken Bündeln zusammengefaßt u. bis zu einem Jahr in einer Atmosphäre von 100% relativer Luftfeuchtigkeit aufbewahrt. Nach Ablauf einer bestimmten Aufbewahrungszeit in der mit Wasserdampf gesätt. Atmosphäre werden die Muster in einen Behälter mit CaCl₂ gebracht. Durch Best. der Gewichtszunahme u. -abnahme in bestimmten Zeitintervallen werden die Absorptions- u. Desorptionskurven aufgenommen. (Physic. Rev. [2] 70. 802. 1/15. 11. 1946.) 104.8080

—, *Komplexe organische Verbindungen in der Textilindustrie. Prüfung von Reinigungsmitteln.* Best. der Schutzkolloidwrkg., der Netzzeitg., des Ca-Seifen-Dispergierungsvermögens u. der Emulgierungskraft. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher **90**. 359—60. 12/11. 1943.) 196.8092

—, *Komplexe organische Verbindungen in der Textilindustrie. Prüfung und Bewertung von Textilhilfsmitteln.* Prüfung von Netzmitteln durch Best. der Untersinkzeiten. Messung der Oberflächenspannung. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher **91**. 183—85. 3/3. 1944.) 196.8092

Korn und K. Pietrzyk, *Modifikation der Brightmethode zur Unterscheidung von gebleichtem und ungebleichtem Zellstoff in Papier.* Die BRIGHT-Meth. beruht auf der Behandlung des Zellstoffs mit einem Lösungsgemisch aus FeCl₃ u. Ferricyanalkalium in Ggw. eines roten substantiven Farbstoffs. Hierbei ergeben sich Unterschiede hinsichtlich der Färbung von gebleichten u. ungebleichten Zellstoffen. Bestehende Abänderungsvorschläge zur BRIGHT-Meth. werden untersucht u. neue Verbesserungen von den Vff. vorgeschlagen. (Papierfabrikant, Wbl. Papierfabrikat. **1945**. 3—4. Jan. 1945.) 104.8097

Leo B. Genung und Russell C. Mallatt, *Methode zur Analyse von Cellulosederivaten. Bestimmung des gesamtgebundenen Acyls in organischen Celluloseestern.* Einleitend wird eine kurze Beschreibung der wichtigsten bekannten Bestimmungsmethoden gegeben u. dann über die Ergebnisse eigener Verss. berichtet. Es wurde gefunden, daß die besten Resultate erzielt wurden, wenn man die Best. in einer 1/4 n NaOH-Lsg. vornimmt u. die Probe 24 Stdn. bei 30° in dieser beläßt. (Amer. Dyestuff Reporter **29**. 491. 30/9. 1940.) 104.8100

Th. Goldschmidt A. G., Deutschland, *Herstellung von Textilölen* unter Verwendung von *synthet. gesätt. aliph. Fettsäuren* mit einer Kette von wenigstens 7 C-Atomen, welche aus Olefinen durch Einw. von CO u. H₂ über die Alkohole durch Oxydation erhalten werden. (F. P. **891 526** vom 25/2. 1943, ausg. 9/3. 1944. D. Prior. 22/12. 1941.) 808.7959

Böhme Fettechemie G. m. b. H., Deutschland, *Schmälzmittel für die Spinnerei*, bestehend aus einem Gemisch von *milchsauren Alkalisalzen, ligninsulfonsauren Alkalisalzen* mit Harnstoff in wss. Lsg. unter Zusatz von Eiweißzersetzungsp. u. gegebenenfalls von synthet. Waschmitteln, bes. in Form von Fettsäurealkoholsulfonaten oder der Kondensationsp. von Fettsäuren mit Oxy- oder Aminoalkylsulfonsäuren. — Nach dem Beispiel werden verwendet 20 (Gewichtsteile) Na-Lactat, 40 Sulfitablauge (50%ig), 20 Harnstoff, welche mit 15 einer Emulsion verrührt werden, die 0,5 eines Netzmittels, z. B. des *Na-Salzes des H₂SO₄-Esters von n-Pentadecanol-8*, CH₃·(CH₂)₁₂·CH·(CH₂)₄·u.



4,5 W. enthält. Von dem Eiweißzersetzungsp., z. B. von Leim, werden bis zu 2 Gewichts-%, berechnet auf die Trockensubstanz des Schmälzmittels, verwendet u. von dem Waschmittel ca. 3%. (F. P. **898 020** vom 13/9. 1943, ausg. 9/4. 1945. D. Prior. 7/6. 1943.) 808.7959

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Verfahren zur Faserleimung.* Als Schlichte zur Erzeugung gegen mechan. Beanspruchung bei der Weiterverarbeitung des Fasergutes schützenden Faserschlusses behandelt man die Fasern mit Polymerisationsp. aus Oxalkylamiden der Acrylsäure gemäß Formel CH₂=CH—CO—N(R₁)—R—OH₁, worin R ein aliph. Radikal mit mindestens 2 C-Atomen u. R₁, H, ein aliph. oder cycloaliph. Radikal oder auch die Gruppe ROH sein kann. (F. P. **906 363** vom 22/10. 1942, ausg. 4/1. 1946. D. Prior. 23/10. 1941.) 819.7959

Rudolf Hofmann, Schweiz, *Verfahren zum Dämpfen von Stoffen im Stück.* Um die Dämpfzeit herabsetzen zu können, verwendet man sauerstofffreien Dampf, gewonnen entweder aus entlüftetem W. oder aus einem W., das vor der Verdampfung mit sauerstoffbindenden Mitteln behandelt worden ist. (F. P. **904 983** vom 10/6. 1944, ausg. 21/11. 1945. D. Prior. 18/6. 1943.) 819.7961

Aug. Luhn & Co. G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung von Kondensationsprodukten aus Eiweißabbauprodukten und Fettsäurehalogeniden.* Läßt man in alkal. Medium bei n. Temp. oder mäßiger Erwärmung (50—60°) auf wasserlösl. Eiweißabbaup. mit 45 bis 60% Gesamtstickstoff in Form von prim. Aminostickstoff (aus Leder-, Haut-, Horn- oder Haarabfällen mit 15—25%ig. H₂SO₄ unter Weiterverarbeitung in üblicher Weise) Halogenide von gesätt. oder ungesätt. Carbonsäuren mit mindestens 8 C-Atomen, die aus natürlichen Fetten gewonnen worden sind, einwirken, so erhält man Kondensationsp., die als *Wasch- u. Dispergiermittel* von großer Beständigkeit gegenüber Ca- u. Mg-Salzen u. gegenüber Säuren bei der Veredlung von Textilgut Verwendung finden können. (F. P. **900 153** vom 26/11. 1943, ausg. 21/6. 1945. D. Prior. 10/11. 1942.) 819.7961

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von nichtaromatischen thiosulfonsauren Salzen durch Umsetzung der *Sulfohalogenide* mit Metallsulfiden oder -sulfhydraten in Ggw. von wasserfreien Lösungsmitteln, welche befähigt sind, die beiden Reaktionskomponenten zu lösen. Solche Lösungsmittel sind z. B. Methyl-, Äthyl- oder Propylalkohol. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung: $R \cdot SO_2Cl + 2 MeSH \rightarrow R \cdot SO_2SMe + MeCl + H_2S$. — In eine methyllkoh. Lsg. von NaSH werden bei 15° 580 Teile eines Gemisches eingerührt, welches 300 Teile eines Monosulfochlorids mit 13% an S gebundenem Cl u. 280 Teile eines neutralen KW-stoff-Öles enthält. Dieses Gemisch war durch unvollständige Sulfochlorierung eines bei der CO-Hydrierung entstandenen u. danach vollständig hydrierten KW-stoff-Öles gewonnen worden. Das Reaktionsgemisch wird zu nächst $\frac{1}{2}$ Stde. bei Raumtemp. u. danach noch 10 Min. bei 50° gehalten. Das gebildete *thiosulfonsaure Na-Salz* dient als *Netz-, Reinigungs- u. Schaummittel*. — 100 (Teile) *Propandisulfochlorid* werden eingetragen in eine Lsg. von 93 KOH in 300 A., welche mit H₂S gesätt. worden ist. Dabei entsteht das *dithiosulfonsaure K-Salz*. (F. P. 899 956 vom 22/11. 1943, ausg. 15/6. 1945. D. Prior. 29/9. 1942.) 808.7961

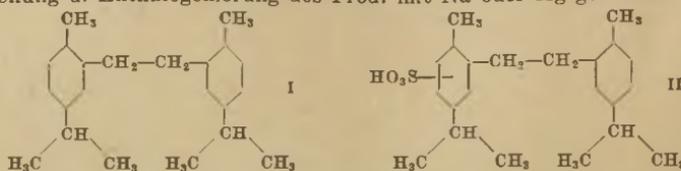
Th. Goldschmidt A. G., Deutschland, Herstellung von primären oder sekundären, stickstoffhaltigen, höhermolekularen Phosphorsäureestern. Eine in W. unlösl., höhermol. Oxyverb., die mindestens einen KW-stoff-Rest mit mehr als 7 C-Atomen enthält, wird mit einer solchen Menge W. verrührt, daß auf 1 Mol W. $\frac{1}{2}$ —2 Mol der Oxyverb. treffen; oder mit W. u. einer niedrigmol. Oxyverb. derart vermischt, daß auf 1 Mol. W. bis zu 2 Mol der Oxyverb., d. h. mindestens 1 Mol der höhermol. u. höchstens 1 Mol der niedrigmol. Verb., vorhanden sind, wobei mindestens eine der Oxyverb. Stickstoff enthalten muß; dann wird das Gemisch mit POCl₃ verestert. Die Rk. verläuft bes. glatt, wenn die Oxyverb. genügend bas. N-Atome enthalten, um die gesamte, im Laufe der Rk. freierwerdende HCl binden zu können. Hauptsächlich für die Herst. von prim., aber auch von sek. Estern geeignete, höhermol. Ausgangsstoffe sind die Derivv. von Äthanolaminen; die Ester von Diäthanolamin u. Stearinsäure; Polyamine, wie N-Lauryloxyäthyläthylentriamin, Diäthanolaminoölsäureamid usw. Wünscht man hauptsächlich sek. Ester herzustellen, so kann eine der beiden Oxyverb. frei von N sein. Man verwendet dann etwa eif. äquimol. Gemisch aus einer der genannten Verb. mit Dodecylalkohol, Isooctylmonoglykoläther oder Glycerindistearinsäureester. Werden andere Mengenverhältnisse gewählt, so können Gemische von prim. u. sek. Estern auftreten. — Die Prodd. sind meist amphotere Verbindungen. — 61 g des Amids aus Ölsäure u. Oxyäthyläthylentriamin werden mit 5,4 g W. vermischt u. zu einer Lsg. von 26 g POCl₃ in 250 ccm CCl₄ unter Rühren u. Kühlen gegeben. Nach 15—20 Stdn. entfernt man CCl₄ u. überschüssiges POCl₃. Der gewonnene prim. Ester der Phosphorsäure ist eine visc. u. in W. mit saurer Rk. lösl. M., die starken Schaum erzeugt u. kräftige *Washwirkung* hat. — In weiteren Beispielen ist die Herst. von ähnlichen Prodd. beschrieben, die sich durch *Netz-, Schaum-, Reinigungs-, Emulgier- u. weichmachende Wrkg. bei Textilien* auszeichnen. (F. P. 895 821 vom 24/6. 1943, ausg. 5/2. 1945. D. Prior. 16/6. 1942.) 832.7961

* **Arthur E. Everett, James A. Wallwork und Myer Briscoe, Herstellung von Netzmitteln**, welche mit Mineralölen mischbar sind, durch Behandlung eines Gemisches von einem oder mehreren *cycloaliph. Aminsalzen* von sulfonierten oder schwefelsäureveresterten *aliph. prim., sek. oder tert. Alkoholen*, welche wenigstens 8 C-Atome im Mol. enthalten, mit einem anorgan. Salz in Ggw. eines oder mehrerer organ. Lösungsmittel u. gegebenenfalls von Wasser. Geeignete organ. Lösungsmittel sind Butylalkohol, Kienöl, Cyclohexanol, Methylcyclohexanol oder Cyclohexanon. Es entsteht dabei ein fl. Gemisch, welches sich beim Stehen in eine ölige u. in eine wss. Schicht trennt. Das ölige Material wird als solches oder gemischt mit einem Mineral- oder Steinkohlenteeröl als *Netz- u. Durchdringungsmittel* verwendet. Genannt ist z. B. das *Cyclohexylaminsalz des Laurinalkohol-schwefelsäureesters*. (E. P. 564 369, ausg. 25/9. 1944.) 808.7961

* **National Oil Products Co., Netz-, Schaum- und Reinigungsmittel** mit oberflächenakt. Eigg. werden hergestellt durch Kondensation von 1 Mol eines arom. KW-stoffes, z. B. Bzl., Toluol, Xylol, Naphthalin oder Anthracen, mit 2 Mol eines prim. Alkohols mit 12—14 Kohlenstoffatomen, z. B. Lauryl- oder Myristylalkohol, oder mit Alkoholen, welche sich aus den Fettrückständen von Cocosöl gewinnen lassen. Die Kondensationsprodd. werden mit sulfonierenden Mitteln behandelt. Man erhält dabei dialkylierte monosulfonierte arom. Verbindungen. (E. P. 559 265, ausg. 11/2. 1944.) 808.7961

Soc. d'Innovations Chimiques, genannt: Sinnova oder Sadic (Erfinder: Léonce Bert), Frankreich (Seine-et-Marne), Netz-, Schaum-, Emulgier- und Reinigungsmittel, die sich von Dibenzyl ableiten. Es handelt sich um Monosulfonsäuren von Diisopropyl- oder Di-tert. butyldibenzylen u. von symm. Dicarvacryläthan (I) u. ihren anorgan. u. organ. Salzen. Bes. bewähren sich Prodd. der Zus. II. — I wird entweder durch Behandlung von p-Cymol

(III) mit symm. Dichloräthan (V) in Ggw. von AlCl₃; oder durch Chloromethylierung von III in 2-Stellung u. Enthalogenerierung des Prod. mit Na oder Mg gewonnen. — Weitere



Prodd. durch Dialkylierung von Dibenzyl (IV) mit Isopropyl- oder Isobutylalkohol in schwefelsaurem Medium; durch FRIEDEL-CRAFTS-Rk. von IV mit Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, tert. Butylchlorid oder -bromid; durch Kondensation von Monoalkylbenzolen (Cumol oder tert. Butylbenzol) mit V in Ggw. von AlCl₃ usw. Für die Sulfo- nierung wird ClSO₃H bevorzugt. — Die Prodd. sind *Hilfsmittel für die Behandlung von Leder, Kautschuk, Textilien, ferner Waschmittel usw.* — Beispiele. (F. P. 909 851 vom 6/11. 1944, ausg. 21/5. 1946.) 832.7961

Chemische Fabrik Pfersee G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung von Netz-, Disper- gier- und Emulgierungsmitteln* durch Umsetzung von *Polyalkylenharnstoffen* mit äquimol. Mengen eines *aliph. Carbonsäurechlorids* mit 6–12 C-Atomen in geschmolzenem Zu- stand. — 190 (g) *Triäthanolharnstoff*, erhalten aus je einem Mol Triäthanolamin u. Harn- stoff, werden auf 60° vorgewärmt u. dazu langsam 160 eines *synthet. Fettsäurechlorids* (SZ. 396, VZ. 399) unter Kühlung eingerührt. Temp. nicht über 90°. Es wird 1 Stde. bei 75° C nachgerührt, u. danach werden 550 ccm W. von 60° eingerührt. Das erhaltene Prod. schäumt stark u. gibt mit Paraffinöl eine W.-in-Öl-Emulsion. — 150 (g) *Polyalkylen- harnstoff* aus Harnstoff u. Diäthanolamin werden bei 90° mit 180 eines *Säurechlorids* mit 10 C-Atomen umgesetzt. Man erhält ein *Schaum- u. Dispergiermittel*. (F. P. 891 427 vom 22/2. 1943, ausg. 7/3. 1944. D. Prior. 23/2. 1942.) 808.7961

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung eines Avivagemittels*. Mittels sogenannter hydrotroper Stoffe führt man an sich in W. unlösl. oder zumindest wenig lösl. Salze, Amide oder Ester von Sulfocarbonsäuren in wasserlösl. über. Solche hydrotrope Stoffe sind z. B. wasserlösl. Salze von Benzoe-, Naphthoe- u. Salicylsäure, von Benzyl- oder Naphthalinsulfonsäuren, Tetrahydronaphthalin- u. Octahydroanthra- censäuren, Phenyl- u. Phenoxyessigsäure, Naphthen- u. Harzsäuren, Salze von Säuren der Thiophen- u. Furanreihe, Salze der Valerian- u. Capronsäure, Säureamide, Harnstoff u. Thioharnstoff. Als Salze, Amide u. Ester von Sulfo-carbonsäuren sind zu nennen: das Octa- u. das Methyloctadecylamid der Sulfoessigsäure, das Dioctylamid der β-Sulfopropionsäure, das Didodecylamid, das Dihexadecylamid u. das Dodecylomethyl- dodecylamid der Sulfoessigsäure, das Octadecylthiomethyldecylamid der β-Sulfopropion- säure u. die Alkylamide der 4-Sulfo-2-methylphenoxyessigsäure. Zu 24 (Gewichtsteilen) Harnstoff in 46 W. fügt man bei Kochtemp. unter gutem Rühren allmählich 30 des Na- Salzes des Didodecylamids der Sulfoessigsäure. Man erhält eine völlig stabile, gelatinöse M., die mit W. ein schaumiges Avivagebad liefert, welches kochbeständig ist. Für die Avivage von matter Kupferkunstseide verwendet man z. B. ein wss. Bad, welches 0,25 bis 1 g 30% ig. Paste im Liter enthält. Die Härte der Rohware geht durch diese Behandlung verloren, sie nimmt einen weichen u. fülligen Griff an. Bes. wichtig ist hierbei, daß die Avivierung gleichzeitig mit der Färbung des betreffenden Stückes vorgenommen werden kann. (F. P. 900 610 vom 17/12. 1943, ausg. 4/7. 1945. D. Prior. 4/7. 1939.) 819.7961

Ges. für Chemische Industrie in Basel, Schweiz, Veredlung von Textilien aus Viscose- kunstseide. Gewebe aus Viscose- bzw. Kupferkunstseide oder aus Zellwolle oder auch aus Cellulosehydrat u. Naturfasern gefertigte Mischgewebe werden mit wss. Lsgg. von Verb. der allg. Formel R-CH₂-O-CH₂-R₁ behandelt, worin R u. R₁ gleiche oder verschied. Reste darstellen, die durch ein Heteroatom, wie N, S u. O, an eine der CH₂-Gruppen der

Brückenbindung —CH₂-O-CH₂— geheftet sind. Als solche Verb. sind bes. zu erwähnen: 1. Iso- thioharnstoffe der nebenst. Formel oder ihre wasserlösl. Salze, worin R₂-R₇, H, Alkyl oder Aryl sein kann. Die halogenwasserstoffsauren Salze der Thioharnstoffe sind leicht erhältlich aus α,α'-Dihalogen-dimethyläther u. Thioharnstoffen, die in der Isoform zu reagieren vermögen, z. B. Thioharnstoff, N-Alkylthioharnstoff u. N-Phenylthioharnstoff, in Ggw. indifferenten organ. Lösungsmittel, 2. diquaternäre Ammoniumsalze mit der Atomgruppierung

~~—N-CH₂-O-CH₂-N—~~, die leicht zu erhalten sind aus α,α'-Dihalogen-

dimethyläthern u. tert. Aminen, wie Trimethyl-, Triäthanolamin, Dimethylanilin, Dimethylcyclohexylamin u. Pyridin. Man imprägniert z. B. einen Viscosekunstseidenkrepp mit einer Lsg., die im Liter 10 ccm 85%ig. Ameisensäure, 40,8 g kryst. Na-Acetat sowie 40 g eines aus α,α' -Dichlordimethyläther u. 2 Mol Thioharnstoff hergestellten Prod. enthält, preßt ab, trocknet bei 60—70° u. erhitzt schließlich 20 Min. auf 100°. Ein so behandeltes Gewebe geht beim Waschen viel weniger ein als ein nichtbehandeltes. (F. P. 900 141 vom 25/11. 1943, ausg. 20/6. 1945. Schwz. Prior. 3/12. 1942.) 819.7961

Fritz Drechsel, Deutschland, *Behandlung von Textilgut mit Kupferoxydammoniak-celluloselösungen*. Man behandelt Kettfäden für Gewebe mit einer Kupferoxydammoniak-celluloselsg. (I) von Schmierölkonsistenz, verdampft den NH₃-Überschuß, verarbeitet die noch kupferhaltigen trocknen Fäden zum Gewebe, ohne das Cu vorher zu entfernen, u. appretiert hierauf das Gewebe nochmals mit I, worauf das Cu in bekannter Weise entfernt, das Gewebe gekocht, gebleicht u. gegebenenfalls gefärbt u. bedruckt wird. (F. P. 53 062 vom 27/7. 1943, ausg. 7/9. 1945. D. Prior. 17/8. 1942. Zusatz zu F. P. 868 101; C. 1942. I. 2478.) 819.7961

Böhme Fettchemie G. m. b. H., Deutschland, *Waschechte Appretierung von Faserstoffen*, dad. gek., daß man auf diese außer Lsgg. von Alkalialginat gleichzeitig oder in beliebiger Reihenfolge Lsgg. von Salzen, die mit den Alkalialginaten wasserunlös. Verbb. bilden, bes. Lsgg. von Erdalkali-, Mg- oder Al-Salzen, einwirken läßt. — Z. B. imprägniert man Kunstseideserge mit einer Lsg. von 10 g Na-Alginat pro Liter W., preßt bis auf eine 100%ig. Gewichtszunahme ab, trocknet, imprägniert mit einer Lsg. von 3 g CaCl₂/Liter u. trocknet wieder. (F. P. 899 856 vom 17/11. 1943, ausg. 13/6. 1945. D. Prior. 5/11. 1942.) 832.7961

Hermann Schubert, Deutschland, *Veredeln von Textilgut aller Art* aus natürlichen oder künstlichen Fasern. Wolle, Baumwolle, Leinen, regenerierte Cellulose, Celluloseester erfahren hinsichtlich der Wasserfestigkeit ihrer Appretur eine starke Erhöhung, wenn man sie in irgendwelcher Stufe ihrer Verarbeitung einestils mit einer Emulsion oder wss. Dispersion eines Polymerisationsprod. u. andernteils mit einer wss. Lsg. saurer Salze (Chloride) vier- oder mehrwertiger Metalle, wie Th, Zr u. Cr, behandelt. Es genügen geringe Salzmengen, z. B. 5 (Teile) Thoriumchlorid auf 1000 W.; bei günstiger Beeinflussung des Griffs wird die Reiß-, Knitter- u. Reibfestigkeit des Textilgutes stark erhöht. Dem Polymerisationsprod. kann ein Weichmacher oder ein Füllmittel zugesetzt werden. Prakt. wird im allg. so verfahren, daß man die Polymerisation so weit treibt, daß ein Prod. erhalten wird, das in W. Dispersionen oder Emulsionen liefert, welche dann auf die Faser aufgebracht werden. Hierfür kommen vor allem Polymere auf Vinylgrundlage, wie solche aus Polyvinyläther u. Polyvinylalkohol, in Frage. (F. P. 897 520 vom 25/8. 1943, ausg. 23/3. 1945. D. Prior. 6/10. 1942.) 819.7961

Zellwolle- & Kunstseide-Ring G. m. b. H., Deutschland, *Veredlung von Textilgut, wie Fäden, Fasern, Filme und Häutchen, aus natürlicher oder künstlicher Cellulose oder Albumin, namentlich hinsichtlich ihrer Naßfestigkeit*. Man behandelt geformte Gebilde oder Textilgut bei ihrer Weiterverarbeitung mit wss. Lsgg. von Kondensationsprod. aus tert. Aminen u. Rk.-Prodd. aus Aldehyden u. Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen oder Mercaptanen, Polycyanhydrinen, Polynitrilen, Polyaminen oder Polyamiden, die alkyliert oder aryliert sein können, oder auch mit anderen Verbb., die noch mehrere reaktionsfähige H-Atome besitzen. Es kommen z. B. in Frage: Äthylen-, Hexamethylen-, Dekamethylendi-, Dekamethylen-1.2.10-trioxymethylpyridiniumchlorid, die entsprechenden Thioäther, Tetramethylendiaminomethylpyridiniumchlorid, das Diaminomethylpyridiniumchlorid der Adipinsäure, die quaternäre Ammoniumverb. aus dem Diiminochlormethyläther der Sebacinsäure u. Pyridin. Die bemerkenswerte W.-Löslichkeit dieser Verb. gestattet ihre Verwendung in hoher Konzentration. Nach der Behandlung des Textilgutes trocknet man bei Temp. unterhalb 50° u. erhitzt schließlich auf mindestens 70°. Spinnkabel, auch auf Stapel geschnittene Fasern, ferner Häutchen u. Filme werden mit Vorteil vor der ersten Trocknung, also frisch gesponnen, in dieser Weise behandelt. — Man löst z. B. 10 g Hexamethylendioxyethylpyridiniumchlorid (aus 100 g Hexan-1.6-diol u. 50,3 g Paraformaldehyd, gasförmiger HCl u. Pyridin) in 500 ccm W. u. fügt 7,2 g kryst. Na-Acetat zu. In dieses Bad taucht man ca. 10 Min. Zellwolle bei 15—30° oder an der Luft getrocknete Kunstseide, preßt schließlich auf das Doppelte des Trockengewichtes ab u. trocknet so in einem Luftstrom, daß die Ware sich nicht erwärmt. Zuletzt erhitzt man 5—30 Min. auf 120—140°. (F. P. 887 553 vom 6/11. 1942, ausg. 17/11. 1943. D. Prior. 8/11. 1941.) 819.7961

Heberlein & Co. Akt.-Ges., Schweiz, *Behandlung von Cellulose mit Formaldehyd*. Man behandelt natürliche oder regenerierte Cellulose in Ggw. stark dissoziierter Säuren von solcher Konz., daß unter den gegebenen Reaktionsbedingungen eine Pergamentierung

noch nicht stattfindet, mit wss. Formaldehyd so lange, daß sich die Cellulose nicht mehr in gewöhnlichen Kupferoxydammoniaklsg. löst. Man kann dabei so vorgehen, daß man das cellulosehaltige Prod. mit der Formaldehydlsg. imprägniert u. im feuchten Zustand oder nach Trocknung der Einw. der Säure aussetzt. Aldehyd- u. Säurebehandlung können auch gleichzeitig unter Anwendung eines Gemisches dieser Stoffe erfolgen. Als Säure dient H₂SO₄ von 40—45° Bé bei Temp. zwischen 15 u. 90° oder HCl von 17° Bé bei Temp. zwischen 20 u. 70° oder H₃PO₄ mit 750 ccm H₂PO₄ von 55° Bé im Liter bei Temp. zwischen 60 u. 70°. Die Behandlung kann während oder nach der Fadenbldg. vorgenommen werden. Z. B. kann man den Formaldehyd der Spinnlsg. zufügen u. diese in ein geeignetes Säurebad spinnen, oder man behandelt den fertigen Spinnkuchen oder Faden. Gewebe behandelt man unter Breiten- u. Längendehnung, so daß sie keine Minderungen in ihren Abmessungen erleiden. An Stelle von Formaldehyd sind z. B. auch Trioxymethylen u. Hexamethylentetramin geeignet. (F. P. 889 680 vom 6/5. 1942, ausg. 17/1. 1944. Schwz. Prior. 16/6. 1941.) 819.7965

* N. P. Solowjew, *Luftundurchlässige Gewebe*. Man überzieht Gewebe mit einem Film aus Oxäthylcellulose, die etwas Chloroprenlatex enthält. (Russ. P. 65 199, ausg. 31/8. 1945.) 812.7965

* Robert Kingan, John W. C. Phillips und Bernard H. Wilsdon, *Beständigmachen von Geweben gegen schädliche Gase, Dämpfe und Flüssigkeiten*. Feinverteilte aktivierte Holzkohle, Bentonit, Levillit oder Al₂O₃ bringt man auf den Textilstoff auf u. befestigt diese feinverteilte absorbierende Substanz auf dem Gewebe mit Hilfe eines Bindemittels, wodurch es beständig gegen schädliche Gase wird. (E. P. 575 379, ausg. 15/2. 1946.) 812.7965

* Roxalin Flexible Finishes Inc., *Pilz- oder wasserfleckenbeständige Flugzeuggewebe*. Man verleibt die beständigmachende Substanz — Kupfer-, Zink- oder Quecksilbernaphtenat — einer Nitrocellulose- oder Celluloseacetat-butyrat-Imprägniermasse ein u. bringt diese auf das Gewebe auf. (E. P. 572 165, ausg. 26/9. 1945.) 812.7965

* American Viscose Corp., übert. von: Kenneth R. Brown, *Gleitendmachen und Konditionieren von Textilfasern, -garnen u. dgl.* Man verleibt Textilfaserstoff Geschmeidigkeit u. Weichheit durch Imprägnieren mit einer fettigen festen Substanz, die zwischen 30 u. 70° schm. u. aus einem höhermol. Fettsäureester eines Ätherkondensationsprod., aus einem Polyol mit mindestens drei Hydroxylgruppen u. einem Olefinoxyd besteht; mindestens 70% der Hydroxylgruppen in dem Ätherkondensationsprod. sollen verestert, mindestens $\frac{2}{3}$ der Säureradikale in dem Ester gesätt. sein, u. die Säureradikale sollen mindestens 16 C-Atome in gerader Kette enthalten. (E. P. 575 531, ausg. 21/2. 1946.) 812.7965

Soc. Electro-Cable, Frankreich, *Verbesserung der Haftfähigkeit von Gummi auf Fasern und Geweben aus Baumwolle, Kunstseide oder Zellwolle*. Um natürlichen oder künstlichen Kautschuk auf Fäden oder Geweben aus natürlicher oder regenerierter Cellulose besser haftbar zu machen, bringt man auf die Fäden usw. zunächst eine Mischung folgender Stoffe auf: 25000 abgebauter Buna SS, 5000 „Cumar“-Harz, 5000 Glycerinphthalsäureharz, 400 S, 250 Pb-Resinat, 250 Co-Resinat, 5000 Pigment u. 160000 Benzin. (F. P. 911 609 vom 10/3. 1944, ausg. 16/7. 1946.) 819.7965

Goldfischwerk Landgraf & Co., Deutschland, *Herstellung gummierter, elastischer, wasserundurchlässiger und luftdichter Gewebe und Trikotwaren*. Die Gummierung der Stoffe erfolgt durch Besprühen mit einer Kautschuklsg.; nachdem der Stoff einen Vernebelungsraum durchlaufen hat, gelangt er in eine Fällkammer, in welcher die Nebelteilchen, sofern sie sich noch nicht von selbst niedergeschlagen haben, zum Niederschlagen gebracht werden. Das geschieht mittels eines den Nebel lenkenden Luftstromes, dessen Wrgk. noch gesteigert wird durch eine elektr. Ladung, die gegenüber und unmittelbar hinter den Sprühdüsen erteilt wird. Auf diese Weise werden die einzelnen Teilchen des vernebelten Kautschuks, die sich nicht aus eigener Kraft niederschlagen, durch elektr. Kraft in Richtung auf den Stoff gelenkt. Vor der Gummierung kann mercerisiert werden. Verwendung finden kann Kautschukmilch oder -Lsg., sei es ein Gemisch aus natürlichem oder synthet. Kautschuk, sei es eine Lsg., die zu 100% aus synthet. Kautschuk besteht. (F. P. 898 951 vom 17/8. 1943, ausg. 14/5. 1945.) 819.7965

Goldfischwerk Landgraf & Co., Deutschland, *Herstellung eines gummierten, elastischen und porösen Stoffes*. Solcher Stoff besteht entweder aus einer Grundstoffschicht u. einer porösen gummierten Schicht oder aus 2 Grundstoffschichten u. einer gummierten Zwischenschicht. Der Gummi wird auf den Stoff durch Besprühen oder Benebeln aufgebracht u. bewirkt die Vereinigung der beiden Grundstoffschichten durch Verklebung. Durch Überdehnung des Stoffes wird die Kautschuk- bzw. Gummischicht mit Spalten oder feinen Löchern versehen. (F. P. 898 952 vom 17/8. 1943, ausg. 14/5. 1945.) 819.7965

Courtaulds Ltd., England, *Erhöhung der Knitterfestigkeit von Cellulosetextilgut*. Man imprägniert die Stoffe mit einer Lsg. von Formaldehyd u. Harnstoff bzw. Thioharnstoff (als solchen oder in Form von noch wasserlös. Zwischenkondensaten) unter Beigabe eines sauren Katalysators, bestehend aus einem Gemisch von Borsäure u. einer Oxycarbon-säure der aliphat. Reihe, worauf man das behandelte Gut der Hitze aussetzt, so daß Harnstoff oder Thioharnstoff bzw. ihre Zwischenkondensationsprodd. in eine wasser-unlös. Form übergeführt werden. Als Oxycarbon-säuren werden vorzugsweise Milch- u. Weinsäure verwendet. Man mischt z. B. 5000 (Teile) neutralen 40%ig. Formaldehyd mit 2160 Harnstoff, fügt dazu Natronlauge bis zu pH 9—9,5 u. erhitzt das Ganze 4 Min. zum Kochen oder 10 Min. auf 80° u. kühlt rasch ab. 40 von dem erhaltenen Gemisch löst man in 40 Wasser. Jetzt löst man 0,16 Borsäure u. 0,52 50%ig. Milchsäure in 20 W. u. gibt diese Lsg. zu der des Vorkondensates. Unmittelbar darauf verwendet man das Gemisch zur Imprägnierung einer Popeline, die ganz aus Viscosekunstseidenfasern besteht. (F. P. 913 398 vom 16/8. 1945, ausg. 5/9. 1946. E. Priorr. 24/12. 1942 u. 20/12. 1943) 819.7965

Franz H. Rentsch und Zellwolle- & Kunstseide-Ring G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung von Textilgut, wie Gewebe, mit guter Wärmehaltung, wie Wolle*. Man bringt zwischen 2 textile Schichten, bes. Gewebe, die durch textile Bindung oder andere vorbereitende oder nachfolgende Maßnahmen möglichst luftundurchlässig gemacht sind, eine die Luft zurückhaltende Zwischenschicht, die sowohl mit der oberen als auch mit der unteren Schicht innig verbunden ist. (F. P. 903 631 vom 24/4. 1944, ausg. 10/10. 1945. D. Prior. 26/3. 1943.) 819.7967

* **Certain-Teed Products Corp.**, übert. von: **Philip G. Duechler**, *Faserstoff*. Pflanzlicher Faserstoff wird in Dampf entfasernd, in einem Gas oder Dampf suspendiert u. in diesem Zustande mit Chemikalien behandelt, die sich mit den inkrustierenden Substanzen auf der Faser umsetzen können. (Can. P. 433 260, ausg. 26/2. 1946.) 812.7967

Teobaldo Barberis und Giovanni Riva, Italien, *Präparierung von Fasern oder Geweben zum Zwecke ihrer Verwendung als Putzmaterial*. Man läßt Gewebe oder ganz allg. Fasern mit einer ein Reinigungsmittel enthaltenden Fl. durchtränken, so daß das Reinigungsmittel darin haften bleibt. Das kann durch Mitverwendung eines Leimes oder eines Appretiermittels erzielt werden. Nach Einw. der Fl. auf das Gewebe wird dieses getrocknet. Zweckmäßig läßt man eine in der Hitze mit Reinigungsmittel gesätt. Lsg. auf die Faser einwirken u. senkt die Temp., so daß die maßgeblichen Verbb. infolge Verminderung ihrer Löslichkeit ausfallen u. imstande sind, sich mit der Faser innig zu verbinden Als Reinigungsmittel dienen Alkalicarbonate u. -hydroxyde, -phosphate, z. B. Trinatriumphosphate, -silicate, wie Na- oder K-Silicat. (F. P. 891 069 vom 10/9. 1942, ausg. 25/2. 1944. It. Prior. 18/9. 1941.) 819.7967

Arthur Bechtold, Deutschland, *Beseitigung der Kalkverbindungen von verschmutzter Gerberwolle mittels verdünnter Salzsäure*. Die zu reinigende Wolle wird in eine Kufe eingeführt, die eine der anhaftenden Menge Kalk entsprechende Menge verd. Salzsäure enthält, u. passiert zwischen reihenweise angeordneten Walzenpaaren das Neutralisationsbad, worauf sie in einer zweiten Kufe zwischen Preßwalzenpaaren mittels neutralen oder schwach alkal. W. säurefrei gewaschen wird. Eine Behandlung mit W., das mittels einer organ. Säure auf pH zwischen 4,5 u. 5,8 eingestellt u. dem ein synthet. Waschmittel, z. B. „Leonil O“, zugesetzt ist, erfolgt in einer 3. bzw. 3. u. 4. Kufe. Zwischen den Walzenpaaren werden zweckmäßig Transporteure angeordnet. Auf dem Boden der ersten Kufe befinden sich trichterförmige Vertiefungen zum Abziehen des abgesetzten Schlammes. — 2 Figuren. (F. P. 891 370 vom 19/2. 1943, ausg. 6/3. 1944. D. Prior. 9/5. 1941.) 819.7993

* **Arthur Abbey**, übert. von: **Hat Corp. of America**, *Verfilzte Gewebe*. Man erhält ein Gewebe durch inniges Verfilzen eines Gemisches aus Wolle, Pelz u. Prolonfasern von hohem Mol.-Gew. aus Sojabohnen. Das Gewebe ist bes. geeignet für die Herst. von Hutstumpfen. (E. P. 565 187, ausg. 31/10. 1946.) 812.7993

* **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, **Edward T. Cline** und **Frank K. Signaigo**, *Keratinstoffe*. Die chem. u. physikal. Eig. von Keratinstoffen werden durch Behandeln mit einem wasserlös. Mercaptoalkohol, wie 1-Thiosorbit, vorzugsweise in einer wss. Lsg. vom pH-Wert 4,5—8,0, veränd. Man führt die Behandlung bei 15—50° durch u. setzt sie bis zur vollständigen Red. der Disulfidbindungen in dem Keratin fort, welcher Zeitpunkt durch die jodometr. bestimmte Menge des verbrauchten Mercaptoalkoholes angezeigt wird. Durch diese Behandlung wird die Schrumpfung der Keratinstoffe herabgesetzt u./oder ihre Neigung zu dauerhafter Verfestigung u./oder Umsetzungs-fähigkeit gegenüber Alkali erhöht. (E. P. 572 041, ausg. 20/9. 1945.) 812.7993

François-Joseph Jager, Frankreich, *Verfahren, um Flaumfedern in dünner Schicht einen Zusammenhalt zu erteilen*. Man bestreut Federflaum mit Stearin oder einem anderen

schlecht wärmeleitenden, zwischen 50 u. 70° schm. Mittel, nachdem man ihm vorher die gewünschte Form erteilt hat, erhitzt hierauf bis zum F. des Stearins u. kühlt ab. Man erhält eine filzartige, dünne Flaumschicht, die als Zwischenschicht für Gewebe dienen kann, wobei die Flaumfedern nicht, wie sonst üblich, sich verlagern können. Die Übersteubung mit Stearin u. d.e Agglomerierung des Flaums kann auch in Gegw. zweier Gewebelagen erfolgen, was prakt. zur Folge hat, daß nicht nur die Flaumfedern untereinander, sondern auch der verfilzte Flaum mit den beiden Gewebelagen Zusammenhalt bieten. Die Erhitzung kann auf mannigfache Weise vorgenommen werden, u. zwar entweder in einem entsprechenden Ofen oder mittels einer anderen Heizvorr., wie Bügeleisen u. Dampfkalander. (F. P. 891 166 vom 7/9. 1942, ausg. 29/2. 1944.) 819.8001

* **Thos. W. Ward Ltd., Wm. Hartill, Percy R. Childe und Leonard Stocks, Plastische Masse aus Holzabfällen.** Man befreit Sägemehl, Hobelspäne usw. von Lignin mittels Alkalihydroxyd, entfernt das Alkali durch Waschen oder Ansäuern, setzt die M. der Einw. eines Säurebades aus, wäscht sie säurefrei u. bringt sie in feuchtem oder trockenem Zustande unter Druck u. Hitze zum Abbinden. In irgendeiner Stufe des Verf. vor dem Pressen können wasserfeste Mittel zugegeben werden. (E. P. 569 623, ausg. 1/6. 1945.) 809.8011

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Holzkonservierungsmittel, bestehend aus einem Alkalibifluorid, einem Alkaliarseniat u. Sublimat. Verwendet werden z. B. 3—4% ig. neutrale bis schwach saure Lsgg. folgender Salzzuss.: 16 (Teile) K-Bifluorid, 57 Na-Arseniat, 22 Sublimat u. 5 Dinitrophenol, oder 18 K-Bifluorid, 60,5 Na-Arseniat, 16,5 Sublimat u. 5 Dinitrophenol. Bes. geeignet für Telegraphenstangen u. dgl. (F. P. 902 358 vom 2/3. 1944, ausg. 29/8. 1945. D. Prior. 12/2. 1943.) 823.8011

Bruno Schulze, Deutschland, Holzschutzmittel gegen tier. u. pflanzliche Schädlinge, bestehend aus einer wss. Lsg. oder Paste von $KF \cdot HF$ u./oder $NH_4F \cdot HF$. Zweckmäßig verwendet man ein Gemisch aus 10—25(%) $KF \cdot HF$ u. 3—10 $NH_4F \cdot HF$, bes. aus 20% des K-Salzes u. 5% des NH_4 -Salzes. (F. P. 891 497 vom 24/2. 1943, ausg. 8/3. 1944. D. Prior. 16/1. u. 11/9. 1940, 5/3. u. 23/7. 1942.) 808.8011

West Australian Paper Bag Co., Ltd., Imprägniertes Papier. Papier wird in eine Schmelze getaucht, die aus Paraffin, Lanolin, Borax u. KW-stoffen besteht. Das Lanolin muß vorher durch Behandlung in geschmolzenem Zustande mit einer $KMnO_4$ -Lsg. u. Auswaschen mit H_2SO_4 u. W. gereinigt werden. (Aust. P. 115 398, ausg. 9/7. 1945.) 805.8037

* **Phelps Dodge Copper Products Co.,** übert. von: **Edwin J. Merrell, Poröses Papier.** Cellulosefasern werden mit submkr. Teilchen von SiC gemischt, zu Papierm. verarbeitet u. daraus dünnes, elast. Papier hergestellt. SiC ist wegen seiner rauen Oberfläche als Papierfüllmittel bes. gut geeignet. (A. P. 2 389 678, ausg. 27/11. 1945.) 805.8037

* **Maurice F. Monbot und Charles F. Sharman, Feuchtigkeitsfeste Massen.** Es handelt sich um eine Überzugsm., die ein *Cumaronharz*, ein für Feuchtigkeit undurchlässiges Mittel, z. B. ein wachähnliches Material, u. einen als Lösungsm. dienenden Weichmacher enthält. Mit der M. werden Papier, Pappe u. ähnliche Faserstoffe überzogen. (E. P. 568 552, ausg. 10/4. 1945.) 809.8039

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Herstellung von wasserarmer Alkalicellulose, welche bes. zur Herst. von Celluloseäthern geeignet ist. Die Cellulose wird mit wss. Alkalilauge kurze Zeit bei höherer Temp. behandelt u. danach die überschüssige Lauge sofort abgepreßt. Durch das Arbeiten bei höherer Temp. wird die Cellulose sehr schnell benetzt u. die Quellung herabgesetzt. Man erhält dabei eine homogene Alkalicellulose mit einem für die Weiterverarbeitung günstigen Geh. an W. u. Alkali. Sie eignet sich bes. für die Herst. von schwach verätherteter Cellulose, welche in W. u. alkal. Lsgg. lösl. u. in organ. Lösungsmitteln unlösl. ist. Die Herst. der Alkalicellulose geschieht z. B. bei 60—90°, bes. bei 60—80°, wobei die Cellulose mit der Lauge nur wenige Sek. in Berührung kommt. Diese Zeit ist von der Konz. der Lauge abhängig. — Eine Tafel aus gebleichtem Sulfitzellstoff wird in Rollenform in eine 40%ig. NaOH bei 60—70° ca. 3 Sek. eingetaucht u. danach sofort auf das doppelte Gewicht abgepreßt. Die erhaltene Alkalicellulose dient z. B. zur Herst. von *Methylcellulose*. (F. P. 905 066 vom 14/6. 1944, ausg. 23/11. 1945. Schwz. Prior. 2/7. 1943 u. 25/4. 1944.) 808.8047

Celanese Corp. of America, übert. von: **Clifford H. Haney, Greenwich, Conn., Marvin E. Martin und Thomas E. McGoury, Cumberland, Md., V. St. A., Herstellung von Acetylcellulose.** Holzmehl wird 1—10 Stdn. mit Eisessig auf 130—220° erhitzt u. die erhaltene Acetylcellulose so gereinigt, daß kein Verlust an Acetylgruppen eintritt. Man erhitzt z. B. 20 (Teile) trockenes Sägemehl im Autoklaven mit 125 Eisessig 5 Stdn. auf 180° u. wäscht zweimal mit Essigsäure von abnehmender Konz., zuletzt mit heißem W. bis zur

neutralen Reaktion. Das Reaktionsprod. wird erst 30 Min. mit Cl₂ u. dann 3 Stdn. bei 35° mit NaClO ausgebleicht, es hat dann einen Acetylgeh. von 15%. In gleicher Weise kann die Cellulose mit Propion- oder Buttersäure oder mit Gemischen davon u. mit Eisessig behandelt werden. (A. P. 2 389 195 vom 26/2. 1943, ausg. 20/11. 1945.) 805.8047

Patentverwertungs-Ges. m. b. H. Hermes, Deutschland, *Verarbeitung von Triestern von Cellulose*. Cellulosetriester aus Cellulose u. niedrigen Fettsäuren, bes. Cellulosetriacetat, werden zwecks Verarbeitung auf Lacke, Filme u. Fäden u. zum Zwecke der Isolierung metall. Drähte mit Estern als Weichmacher versetzt, die aus einer einbas. Säure u. mehrwertigen Alkoholen oder umgekehrt aus einem einwertigen Alkohol u. mehrbas. Säuren aufgebaut sind. Das Mol.-Gew. der verwendeten Ester muß möglichst hoch, z. B. über 100 sein; sie sollen lange Ketten aufweisen, der Brücken-O kann durch S ersetzt sein. Verwendung finden z. B. die Thioglykolsäureester von Säuren mit 7—9 C-Atomen. Die behandelten Prodd. zeichnen sich durch erhöhte Hitzebeständigkeit, erhöhte mechan. Widerstandsfähigkeit u. sehr gute Isolierfähigkeit aus. (F. P. 897 462 vom 24/8. 1943, ausg. 22/3. 1945. D. Prior. 30/7. 1942.) 819.8047

Lonza-Werke, Elektrochemische Fabriken G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung von gemischten Celluloseestern mit erheblichem Gehalt an höheren Fettsäuren*. Man läßt auf Cellulose ein Gemisch von einer oder mehreren höheren Fettsäuren mit dem Anhydrid einer niedrigeren Fettsäure, also z. B. ein Gemisch aus Buttersäure u./oder Crotonsäure (I) mit Essigsäureanhydrid (II), in Ggw. von Katalysatoren einwirken. Das Gemisch wird vor der Zugabe der Cellulose erhitzt. Dabei stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den verschied. an der Rk. teilnehmenden Stoffen ein; die Säuren u. Anhydride bilden gemischte Anhydride. Man verwendet das Veresterungsgemisch ohne Abtrennung der sich bildenden niedrigmol. Fettsäure(n) u. ohne Zufügung eines Lösungsm., das keine veresternde Wrkg. hat. Das Gleichgewicht läßt sich in weiten Grenzen durch die Wahl des Mengenverhältnisses zwischen Fettsäuren u. Säureanhydrid variieren; dadurch wird auch der Geh. des Esters an höheren oder niedrigeren Säureresten festgelegt. — 500 (Teile) I u. 270 II werden ½—1 Stde. zum Sieden erhitzt u. das Gemisch mit Cellulose behandelt, wobei ein gemischter Triester entsteht. Er löst sich in einem Gemisch von gleichen Teilen Aceton u. Bzl. zu einer klaren, hochviscosen Lösung. (F. P. 896 197 vom 6/7. 1943, ausg. 14/2. 1945. D. Prior. 15/7. 1942.) 832.8047

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Celluloseestern höherer Fettsäuren*. Eine mit Ameisensäure bei erhöhter Temp. vorbehandelte Cellulose wird bei wesentlich unterhalb 100° liegenden Temp. in Ggw. tert. Basen u. Lösungsmittel mit Fettsäurechloriden behandelt, die wenigstens 6 C-Atome im Mol. enthalten. Die so erhaltenen Celluloseester zeigen prakt. keine Verfärbung u. sind gut lösl. in PAe. — 1 (Teil) Lintens wird z. B. mit 10 Ameisensäure ¼ Stde. bei 90° behandelt, bis zur Säurefreiheit gewaschen u. getrocknet. Zu der so vorbehandelten Cellulose fügt man in einem Rührgefäß 1,57 Pyridin, welches in 7,6 Methylenchlorid gelöst ist, u. erhitzt nach Zugabe von 2,58 Capronsäurechlorid auf 45°. Nach einigen Stdn. erhält man ein viscoses u. nicht verfärbtes *Cellulosecaproat*, welches sich ohne Hinterlassung von Fasern in organ. Lösungsmitteln u. PAe. klar löst. — Man behandelt eine gewöhnliche Cellulose mit 10 Ameisensäure ¼ Stde. bei 90°, wäscht gründlich u. trocknet. Hierauf mischt man dieses Prod. unter Rühren mit 4,29 Säurechlorid einer Naphthensäure, 2 β-Picolin u. 6 Methylenchlorid u. erhitzt mehrere Stdn. auf 42°. Auch dieses *Cellulosenaphthenat* ist unverfärbt. Es kann ohne Weichmacher u. Lösungsm., lediglich durch Druck u. Wärme in geformte Gegenstände, Fäden u. Filme umgewandelt werden. (F. P. 903 658 vom 25/4. 1944, ausg. 11/10. 1945. D. Prior. 15/2. 1943.) 819.8047

Gevaert Photo-Producten N. V., Belgien, *Oberflächenverseifung von Filmen, Schichten und anderen ebenen Gebilden aus Celluloseestern*. Um eine Entglanzung der Oberfläche des behandelten Gebildes bei der Verseifung zu vermeiden, bedeckt man dieses vorher mit einer W. enthaltenden koll. Schicht, läßt hierauf das Verseifungsmittel durch diese Schicht einwirken u. entfernt diese nach Beendigung des gegebenenfalls mehrmals wiederholten Seifungsvorganges. Man bringt z. B. auf das Transportband einer Filmgießmaschine in drei aufeinanderfolgenden Schichten 15 kg Celluloseacetat in 100 Liter Aceton. Nach der Trocknung des Filmes gießt man darüber eine 55° warme Lsg. von 15 kg Gelatine in 30 Liter W., die man durch Abkühlen auf 20° zum Gelieren bringt. Die so gebildete Gelatineschicht wird nun zehnmal mit einer 20%ig. Kalilauge behandelt u. hierauf entfernt. Die Filmoberfläche hat ihren Glanz behalten u. ist bis zu einer Tiefe von 100 μ in regenerierte Cellulose umgewandelt. (F. P. 897 404 vom 23/8. 1943, ausg. 21/3. 1945. D. Prior. 9/9. 1942.) 819.8047

Phrix-Arbeitsgemeinschaft (Erfinder: Josef König, Hirschberg, Riesengeb., Eduard Moosmüller, Bad Warmbrunn, und Roswitha Döderlein, Hirschberg, Riesengeb.), *Her-*

stellung von künstlichen Gebilden, wie Fasern und Fäden, aus Viscose. Das Verf. ist dad. gek., daß man eine durch Tauchen von Zellstoff in eine Lauge von mehr als 18% Alkaligeh. erhaltene, vorgereifte Alkalicellulose verwendet, die unmittelbar vor der Sulfidierung mit ca. 5—8%ig. Natronlauge bei Temp. von 0—30° extrahiert worden ist. (D. R. P. 749 922 Kl. 29b vom 1/4. 1941, ausg. 9/12. 1944.) 819.8049

Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H., Deutschland, *Verfahren zur Verbesserung der Widerstandsfähigkeit von Zellwolle und Kunstseide aus Viscose*. Der Spinnlsg. werden 1—20% Ortho- oder Polykieselsäureester in emulgierter Form, gegebenenfalls nach Vermischung mit indifferenten organ. Lösungsmitteln, wie Bzl., einverleibt. Es wird eine wollähnliche, reibfeste Faser erhalten. (F. P. 892 744 vom 22/3. 1943, ausg. 17/5. 1944. D. Prior. 30/3. 1942.) 819.8049

Phrix-Arbeitsgemeinschaft (Erfinder: Alfred Ecke, Herbert Bader und Josef König, Hirschberg, Riesengeb.), *Verfahren zur Herstellung von Fäden und Filmen erhöhter Festigkeit aus Viscose*. Das Verf. ist dad. gek., daß Viscosen versponnen werden, die Tallöl oder ein Tallölderiv. enthalten. (D. R. P. 749 923 Kl. 29b vom 11/7. 1942, ausg. 9/12. 1944.) 819.8049

—, *Verfahren und Vorrichtung zum Spinnen, Nachbehandeln, Schneiden und Trocknen künstlicher Fäden für die Zellwolleherstellung in fortlaufendem, ununterbrochenem Arbeitsgang*. Das Verf. ist dad. gek., daß die aus vielen nebeneinander in einer Reihe angeordneten Spindüsen austretenden u. im Fällbad erhärteten Einzelfäden unter Einhaltung der durch die Spindüsenanordnung gegebenen Abstände von den Spindüsen an beginnend, in Form eines breiten Fadenschleiers, also parallel nebeneinander liegend, durch die Nachbehandlungsbäder u. alsdann durch die Schneid- u. Trockenvorr. geführt werden. (D. R. P. 745 650 Kl. 29a vom 3/1. 1939, ausg. 30/11. 1944.) 819.8049

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Verfahren und Vorrichtung zur Nachbehandlung von Textilgut, wie künstliche Fäden, auf perforierten Spulen*. Man benutzt den Arbeitsdruck der Nachbehandlungsfl. einestils zur Schaffung eines Abschlusses nach außen hin u. andernteils zum Pressen der Fl. durch die perforierten Spulen. Das ermöglicht eine Drucknachbehandlung unter weitestgehender Schonung des aufgespulten Materials. (F. P. 900 133 vom 25/11. 1943, ausg. 20/6. 1945. D. Prior. 26/11. 1942.) 819.8049

Süddeutsche Zellwolle Akt.-Ges., Deutschland, *Gewinnung von Atznatron und Schwefeldioxyd aus Natriumsulfat*. Durch Anwendung von Kupferoxyd als Katalysator (an Stelle des bisher benutzten Eisens oder Eisenoxyds) läßt sich durch Red. mit Kohle fast quantitativ Na₂O u. SO₂ gewinnen. Das Verf. ist bes. für die Viscoseherst. geeignet, da aus dem hier anfallenden Nebenprod. Na₂SO₄ die sofort wieder verwendbare NaOH u. SO₂ entstehen, wobei die letztere zu Ausfällung der Hemicellulose dient oder zur Gewinnung von H₂SO₄. Das bei der Red. außerdem anfallende Gasgemisch wird als Heizgas benutzt, da es reich an CO ist. (F. P. 895 844 vom 25/6. 1943, ausg. 5/2. 1945. D. Prior. 4/8. 1942.) 805.8049

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Alfred Haltmeier, Bergisch Gladbach), *Rückgewinnung von Ammoniak und Wärme aus gebrauchtem Kupferkunstseidefällwasser*. Das Verf. nach Pat. 718 364 (C. 1942. I. 3276) zur gleichzeitigen Rückgewinnung von NH₃ u. Wärme aus gebrauchtem Kupferkunstseidefällwasser ist dad. gek., 1. daß das bei der Umformung von ammoniakreichem in ammoniakarmen Dampf gebildete Kondensat im unmittelbaren Austausch mit dem mit NH₃ aus dem Fällwasser beladenen Dampf teilweise entgast u. hierauf dem zu entgasenden Fällwasser beigemischt wird; 2. daß ein Teil der bei der Verdampfung im Dampfumformer übrigbleibenden Fl. den Verdampfungsf lächen wieder zugeführt wird, wobei die durch die Verdampfung verminderte Wassermenge aus der Abtriebssäule oder aus anderen Quellen ergänzt wird; 3. daß ein Teil des durch Kühlung mit frischem Fällwasser aus dem ammoniakreichen Dampf gebildeten Kondensats im Austausch mit dem durch Teilkondensation bei der Dampfumformung gebildeten Kondensat zugemischt wird; 4. daß der noch nicht kondensierte Teil des Dampf-NH₃-Gemisches in unmittelbarem Gleichstrom mit dem nach Abzug der in den Ansprüchen 1 u. 3 genannten Kondensatmengen verbleibenden Kondensatrest an gekühlten Rohrflächen, vorzugsweise im Innern von lotrechten Rohren, niedergeschlagen wird; 5. daß die Kühlung eines Teiles der Rohrflächen mit frischem Fällwasser im Gegenstrom oder Kreuzgegenstrom erfolgt, während die diesem Teil nachgeschalteten Rohrflächen durch verdampfendes Kältemittel oder durch Sole gekühlt werden; 6. daß die bei der Wiederverflüssigung des Kältemittels freiwerdende Wärme an frisches Fällwasser übertragen wird; 7. daß aus einem Teil der unter Vakuum angereicherten Lsg. das NH₃ unter höherem Druck abgetrieben u. anschließend in unmittelbarem Gleichstrom mit dem anderen Teil der unter Vakuum angereicherten NH₃-Lsg.

an gekühlten Rohrflächen, vorzugsweise im Innern lotrechter Röhre, welche außen durch frisches Fällwasser im Gegenstrom oder Kreuzgegenstrom gekühlt werden, niedergeschlagen wird; 8. daß der zur Absorption des NH_3 -Dampf-Gemisches dienende Teil der Fl. in Abhängigkeit von dem Steigen u. Fallen des in der Dampfphase herrschenden Druckes selbsttätig geregelt wird. — 2 Abbildungen. (D. R. P. 744 939 Kl. 29b vom 23/5. 1941, ausg. 6/12. 1944. Zusatz zu D. R. P. 718 364; C. 1942. I. 3276.) 819.8049

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Alfred Haltmeier, Bergisch Gladbach), *Rückgewinnung von Ammoniak und Wärme aus gebrauchtem Kupferkunstseidefällwasser*. Ausgestaltung des Verf. zur Rückgewinnung von NH_3 u. Wärme aus gebrauchtem Kupferkunstseidefällwasser nach den D. R. PP. 701967; C. 1941. I. 3622. 717354; C. 1942. I. 2611. 718364; C. 1942. I. 3276. 727242; C. 1943. I. 585. 744939; vgl. vorst. Ref., dad. gek., 1. daß die in dem gebrauchten Fällwasser sowie die in dem zu erwärmenden frischen Fällwasser gelösten korrodierenden Gase vor Eintritt in die NH_3 -Rückgewinnungsanlage, z. B. in der bei der Speisewasserentgasung bekannten Weise, entfernt werden. 2. daß das gebrauchte Fällwasser sowie das frische Fällwasser getrennt voneinander in Kolonnen herabrieseln, in denen jeweils den Sättigungsdrücken der Fl. entsprechende Drucke aufrechterhalten werden; 3. daß den in den Vorentgasungskolonnen herabrieselnden Fl. geringe Mengen Dampf entgegengeführt werden; 4. daß dem in den Vorentgasungskolonnen herabrieselnden gebrauchten Fällwasser eine geringe Menge aus einer der NH_3 -Abtreibekolonnen entnommener ammoniakhaltiger Dampf entgegengeführt wird; 5. daß die aus den Vorentgasungskolonnen austretenden Gase u. Dämpfe mit W. gewaschen werden; 6. daß das ammoniakhaltige Waschwasser zur Berieselung der unter Vakuum stehenden NH_3 -Sperrde der NH_3 -Rückgewinnungsanlage verwendet wird. — 1 Figur. (D. R. P. 746 594 Kl. 29b vom 29/1. 1942, ausg. 21/6. 1944. Zusatz zu D. R. P. 701 967; C. 1941. I. 3622.) 819.8049

Thüringische Zellwolle Akt.-Ges. und Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung von quellfestem und in Alkali wenig löslichem Textilgut aus Viscose*. Künstlich geformte Gebilde, wie Fäden, Fasern u. Bändchen, die quellfest u. wenig lösl. in Alkalien sind, erhält man, wenn man eine mit geringen Harzmengen, z. B. Harnstoff-Formaldehyd-Harz, versetzte Viscose zu solchen Gebilden verarbeitet u. letztere vor ihrer ersten Trocknung der Einw. eines Aldehyds oder eines Aldehyd abgebenden Körpers aussetzt. Man kann auch auf ohne Harzzusatz gesponnene Fäden eine Harzlag. einwirken u. dieser Imprägnierung die Aldehydbehandlung folgen lassen. (F. P. 901 355 vom 20/1. 1944, ausg. 25/7. 1945. D. Prior. 25/1. 1943.) 819.8049

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Verfahren zum Fertigmachen von Fäden, Fasern, Geweben und anderem Textilgut aus Cellulosehydrat*. Cellulosehydrattextilgut aller Art, dessen Quellbarkeit mit HCHO in saurem Bade herabgesetzt worden ist, unterwirft man mehrere Stdn. der Walke in Ggw. einer wss. neutralen, sauren oder alkal. Flüssigkeit. (F. P. 904 241 vom 12/5. 1944, ausg. 30/10. 1945. D. Prior. 15/5. 1943.) 819.8049

Röhm & Haas G. m. b. H., Deutschland, *Mercurisierverfahren*. Man behandelt Textilgut aus regenerierter Cellulose in Mischung mit anderen Fasern vor dem Mercerisieren mit HCHO oder mit Harzen, die auf der Grundlage von Harnstoff u. HCHO aufgebaut sind, u. in Ggw. von AlCl_3 . (F. P. 904 759 vom 30/5. 1944, ausg. 15/11. 1945. D. Prior. 27/8. 1942.) 819.8049

Hermann Schubert, Deutschland, *Veredlung von Textilgut aus Cellulosehydrat*. Man behandelt Textilgut in irgendwelcher Stufe seiner Herst. in ein- u. demselben Bade eines- teils mit einer wss. Suspension oder Dispersion von künstlichen Harzen u. andernteils mit einer Lsg. saurer Salze vier- oder mehrwertiger Metalle, wie Th, Zr u. Cr, sowie mit Lsgg. niedriger Aldehyde, bes. Formaldehyd, oder von Polymeren oder Stoffen, welche Aldehyd abgeben. Man kann auch in einer Atmosphäre von Aldehyddampf arbeiten, eine Wärmebehandlung beschließt den Imprägnierungsvorgang. Die Metallsalze können zusammen mit Katalysatoren Anwendung finden, H_2O_2 ist bes. geeignet hierfür. Arbeitet man unter Verwendung mehrerer Bäder, so kann eine Trocknung zwischengeschaltet werden, arbeitet man in nur einem Bade, so kann man gleichzeitig eine Färbung vornehmen. Der Gebrauchswert des Textilgutes kann noch hinsichtlich seiner Hydrophobie eine Steigerung erfahren, wenn man Wachsalkohole, Fettsäuren u. Paraffin zusammen mit den vierwertigen Metallsalzen verwendet. — Zu 1000 (Teilen) W. fügt man 60 einer Polyvinylacetatemulsion, 70 40%ig. Formaldehyd u. 5 ThCl_4 . Mit dieser Lsg. behandelt man einen Hemdenstoff aus Zellwolle auf der Walkmaschine u. trocknet bei 100° . Man erhält ein Gewebe, welches außer einem baumwollähnlichen Griff eine gesteigerte Trocken- u. Naßfestigkeit u. eine verringerte Quellbarkeit besitzt. Bei der Wäsche geht es nur um 2—3% ein, seine Knitter- u. Reibfestigkeit sind wesentlich verbessert. (F. P. 897 487 vom 24/8. 1943, ausg. 22/3. 1945. D. Prior. 6/10. 1942.) 819.8049

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Appretieren von Fasern aus Cellulosehydrat*. Um Fasern aus Cellulosehydrat quellfest zu machen, behandelt man sie mit einer formaldehydhaltigen wss. Lsg., die außer dem Aldehyd einen sauer reagierenden Stoff u. außerdem gegebenenfalls einen Katalysator enthält. Man bedient sich der HNO₃ als sauer reagierenden Stoffes in solcher Menge, daß der pH des Behandlungsbades zwischen 2,5 u. 1,0 liegt, während der Geh. an HCHO sich zwischen 1 u. 2% befindet. Als Katalysator dient 0,5% NH₄NO₃. Die Bäder können außerdem noch wasserlösl. Celluloseäther, z. B. Methyl- u. Oxäthylcellulose (Tylose), u. Avivagemittel, z. B. Monopobrillantöl, enthalten. (F. P. 904 991 vom 12/6. 1944, ausg. 21/11. 1945. D. Prior. 16/3. 1943.)

819.8049

Heberlein & Co., Akt.-Ges., Schweiz, *Verfahren, um Gewebe aus regenerierter Cellulose Transparenz zu erteilen*. Man pergamentiert zunächst das Gewebe mittels üblicher Quellmittel u. behandelt es darauf bei Raumtemp. mit einer nicht pergamentierenden Pottaschelsg. von 30° Bé, die man alsbald wieder durch eine Heißwäsche entfernt. An Stelle einer Pottaschelsg. kann auch eine Natronlauge von 6—10° Bé verwendet werden. Bei der Behandlung werden die Gewebe unter leichter Spannung gehalten. Als Quellmittel dienen H₂SO₄ über 42° Bé mit oder ohne Zusätzen, H₃PO₄ über 50° Bé, HCl über 20° Bé, ZnCl₂-Lsgg. über 50° Bé oder Calciumsulfoeyanidlsgg. über 25° Bé. (F. P. 916 769 vom 2/11. 1945, ausg. 16/12. 1946. Schwz. Prior. 27/12. 1944.)

819.8049

* **Heberlein & Co., A.-G.**, *Wollähnliche Kunstseide aus Cellulosederivaten*. Vor, während oder nach dem Zwirnen wird die Kunstseide mit wasserlösl. u. nicht leicht flüchtigen Quellmitteln imprägniert, wie *Dioxan*, *Glykolmonoacetat*, *Monoacetin* oder *Glykolmonoäthyläthyläther*. Nach dem Zwirnen wird das Gut einer trockenen Hitzebehandlung in Ggw. des Quellmittels unterworfen, das später entfernt wird. Das Garn wird in der üblichen Weise fertiggemacht, nachdem es entgegengesetzt gezwirnt u. gegebenenfalls geseift ist. (E. P. 557 876, ausg. 9/12. 1943.)

820.8049

Rudolf Signer, Schweiz, *Steigerung der Trocken- und Naßfestigkeit von Caseinfasern*. Aus alkal. Lsg. trocken ersponnene Caseinfasern erfahren eine Steigerung ihrer Trocken- u. Naßfestigkeit dad., daß man die unter sonst gleichen Bedingungen gesponnenen Fasern durch entsprechende Maßnahmen, wie Verringerung der Düsenlochweite, in ihrem Querschnitt verringert. Spinnt man z. B. einmal einen Faden von 12 den u. das andere Mal einen solchen von 4 den, so erhält man Trockenfestigkeiten von 0,93 u. 1,95 g/den u. Naßfestigkeiten von 0,28 u. 0,50 g/den. (F. P. 904 985 vom 10/6. 1944, ausg. 21/11. 1945. D. Prior. 16/6. 1943.)

819.8049

Spinnstoffges. m. b. H. und Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H., Deutschland, *Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Fäden, Fasern und Bändern aus Casein*. Man setzt das Textilgut außer der an sich bekannten Härtung mit Formaldehyd noch einer Behandlung mit wss. Polymetaphosphatlsgg., bes. Natriumhexametaphosphat = (NaPO₃)₆ (I), aus. Die Einw. erfolgt auf die noch gequollene, auf die bereits entquollene, feuchte oder auf die bereits getrocknete Faser, sie kann während oder nach der Formaldehydhärtung stattfinden. Behandlungsdauer, Badtemp. u. namentlich H-Ionenkonz. spielen eine maßgebende Rolle. Letztere soll ca. einem pH-Wert zwischen 1 u. 4 entsprechen, was durch Beifügung von H₂SO₄ oder HCl erzielt werden kann. An Stelle von I kommen in Frage: Na-Okta- u. -Dodekametaphosphat, ferner Alkalipyrophosphate. Eine Vertiefung der Wrkg. liefern kleine Mengen ungesätt. Aldehyde, wie Crotonaldehyd, oder wasserlösl. Silicate. Letzterer Zusatz erfordert eine einem pH-Wert nicht unterhalb 4,6 entsprechende H-Ionenkonz., sie soll im allg. darüber liegen. (F. P. 892 570 vom 18/3. 1943, ausg. 12/4. 1944. D. Prior. 28/3. 1942.)

819.8053

Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung von acetylierten Proteinen, acetylierten Proteiden oder ihren acetylierten Derivaten*. Die Proteine, Proteide oder ihre Deriv. werden dadurch acetyliert, daß man sie einer Behandlung mit Ketenen unterwirft. — Die erhaltenen acetylierten Prodd. sind in ihrem Verhalten von dem Grad der Acetylierung abhängig. Die Ausgangsprodd. können bis 5 Gew.-% an Acetyl aufnehmen. Das Quellvermögen, das Absorptionsvermögen für W. u. der isoelektr. Punkt verändern sich mit der Zunahme der Acetylierung. Die acetylierten Prodd., die sich in ihren Eigg. von den Ausgangsprodd. wesentlich unterscheiden, sind bes. geeignet als Ausgangsprodd. zur Herst. von synthet. MM. auf Albuminoidgrundlage u. von synthet. Albuminoidfasern. Die Löslichkeit der acetylierten Proteine in einem Gemisch aus Acetylpyridin u. W. macht sie bes. geeignet zur Herst. von synthet. Albuminoidfasern nach dem Trockenspinverfahren. Auf Grund ihrer Löslichkeit können die acetylierten Proteine auch als Animalisierungsmittel für Acetatkunstseide verwendet werden. — Man läßt 25 g Casein in ca. 100 ccm W. quellen, löst unter Rühren mit 25 ccm 2n NaOH u. versetzt unter starkem weiterem Rühren in 1/2 Stde. mit ca. 10 g Keten. Man fällt das acetylierte

Prod. mit verd. HCl, wäscht mit W. u. trocknet bei 40° in einem Luftstrom. Das Prod. enthält mehr als 1 Millimol Acetyl auf 1 g. (F. P. 892 807 vom 24/3. 1943, ausg. 22/5. 1944. D. Prior. 1/4. 1942.) 813.8053

* **Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H.**, *Albuminkunstfäden oder -fasern*. Man härtet geformte Gegenstände in Formalin bei mittlerer Wasserstoffionenkonz. in Ggw. von Mineralsalzen mit gerbenden Eigg., vorzugsweise von wasserlösl. Mg-, Zn-, Mn-, Fe-, Cr-, Al-, Mo-, Sn- oder W-Salzen von organ. Säuren. (Belg. P. 449 208, ausg. März 1943.) 812.8053

Thüringische Zellwolle Akt.-Ges. und Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung von plastischen Massen und daraus geformten Gebilden*. Man kondensiert zunächst ein Diamin oder ein Glykol zusammen mit einer Dicarbonsäure im Unterschub, so daß Vorkondensate entstehen, die noch freie Amino- bzw. Hydroxylgruppen besitzen u. bei der nun folgenden Einw. von Diisocyanaten oder von solche im Verlaufe der Rk. liefernden Zwischenprodd. weiterkondensierbar sind. Man kann auch umgekehrt verfahren u. erst ein Diisocyanat im Unterschub u. hierauf ein Diamin usw. einwirken lassen. Die Diisocyanate, z. B. Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- u. Octamethylen-diisocyanat, ferner die Diamide zweibas. Säuren, z. B. der Adipin-, Pimelin- u. Sebacin-säure, die Tetra- u. Octamethylenharnstoffdichloride, die Tetra- u. Octamethylen-dimethyl- u. die Tetra- u. Octamethylen-diäthylurethane werden dem trocknen pulverförmigen, dem geschmolzenem oder dem gelösten Vorkondensat zugefügt. Einer zweiten Ausführungsform gemäß werden Diamine bzw. Glykole u. Dicarbonsäuren zwar in äquimol. Menge aufeinander einwirken gelassen, jedoch nicht bis zu Ende kondensiert, so daß noch freie Amino- bzw. Hydroxylgruppen für eine Weiterkondensation verfügbar sind. — Man läßt z. B. 5 (Mol) Hexamethyldiamin in Bzn. oder Pyridin mit 1 Sebacinäurechlorid reagieren, entfernt die gebildete Salzsäure durch Zugabe einer wss. kalten Natronlauge von 25%, rührt gut durch, filtriert, wäscht mit W., dest. aus dem Filtrat das organ. Lösungsm. ab u. vereinigt den Destillationsrückstand mit dem des Filters. Hierauf entfernt man den Diaminüberschuß durch Dest., bestimmt die freien Aminogruppen durch Titration u. fügt eine der ermittelten Zahl entsprechende Menge Diisocyanat zu. Nach kurzer Zeit tritt unter Hitzeeinfl. eine starke Rk. ein. Man fährt nun noch im Erhitzen bis zu einer oberhalb des F. liegenden Temp. fort u. erhält so ein fadenziehendes Prod., welches zu Gebilden, wie Fäden u. Filme, verarbeitet werden kann. — Man bringt 1 (Mol) Hexamethyldiamin mit ½ Octamethylen-diisocyanat unter Erhitzen zur Rk. u. kondensiert das gewonnene Prod. mit ½ Adipin- oder Sebacin-säure, indem man die Erhitzung bis auf eine Temp. von 250—270° treibt u. so lange fortsetzt, bis eine fadenziehende M. erhalten wird. (F. P. 886 809 vom 15/10. 1942, ausg. 26/10. 1943. D. Prior. 17/10. 1941.) 819.8053

Soc. Rhodiaceta (Erfinder: **Max Joseph Treumann, Ernest Antonin Evieux und Paul Ennemond François Mingat**), Frankreich, *Verfahren zum Plastifizieren von Superpolyamiden*. Als Plastifizierungsmittel dienen Ester von aromat. Sulfamid mit monoalkyliertem N-Atom. Ein solcher Ester wird z. B. dadurch erhalten, daß man Äthylenoxyd auf p-Toluolsulfamid in Ggw. von Natronlauge einwirken läßt u. 108 (Teile) des erhaltenen techn. Prod., bestehend aus ca. 80% N-Monooxäthyl-p-toluolsulfamid, 10% N-Dioxäthyl-p-toluolsulfamid u. 10% unverändertem p-Toluolsulfamid, mit 100 Äthyladipat u. einer alkohol. Lsg. von Natriumäthylat (Na 0,5, absol. A. 8) zusammenbringt, 6 Stdn. auf 100° u. darauf auf 200° erhitzt u. nach dem Abkühlen mit Ae. extrahiert. Aus dem Extrakt fallen 127 eines Gemisches von Äthylenadipat u. dem Adipat der N-Monooxäthyl-p-toluolsulfonsäure an. Zur Veresterung dienen ferner z. B. Essig-, Propion-, Butter-, Caprin-, Caprin-, Oxal-, Pimelin- u. Sebacin-säure. (F. P. 912 502 vom 7/4. 1944, ausg. 12/8. 1946.) 819.8053

Soc. Rhodiaceta (Erfinder: **Paul Ennemond Mingat und Rémy Fernand Chambrét**), Frankreich, *Wiederaufschmelzen von Superpolyamiden* durch Einführen des zu schmelzenden Gutes in ein aus dem gleichen Gut bestehendes Schmelzbad, zweckmäßig in kontinuierlichen Verfahren. Man bringt z. B. in einen Behälter aus rostfreiem Stahl, der mit einem Flügelrührer aus dem gleichen Material versehen ist, 100 (Teile) trockenes Polyhexamethylenadipamid u. erhitzt, wobei man über das Polymere einen leichten Strom von reinem N₂ leitet. Nach 30 Min. langem Erhitzen ist die Temp. in dem Behälter auf 265° gestiegen u. das Polymere pastenförmig geworden. Unter Ingangsetzung des Rührers läßt man nun die Temp. bis auf 275—280° steigen, was eine vollständige Verflüssigung des Polymeren ergibt. Jetzt fügt man portionsweise jeweils ca. 2 fein zerkleinertes Gut der gleichen Zus. zu dem Schmelzfluß, welches sich mit dem geschmolzenen Prod. vermischt u. sich innerhalb 2—3 Min. im Schmelzbad löst. So kann man allmählich 70 Polymeres in der Stde. in Lsg. bringen. (F. P. 912 496 vom 19/1. 1944, ausg. 9/8. 1946.) 819.8053

Soc. Rhodiaceta (Erfinder: Augustin Mollard), Frankreich, *Behandlung von geformten Gebilden aus Superpolyamiden* zwecks Steigerung ihrer Hydrophilie u. ihrer Farbaffinität sowie Verminderung ihrer Elektrisierbarkeit u. ihrer Dehnung bei Berührung mit Wasser. Man läßt auf geformte Gebilde, wie Fäden, Fasern, Garne u. Filme, ein Quellbad einwirken, das einen Stoff oder mehrere gelöst oder/u. emulgiert enthält, die in reinem Zustand Lösungsm. u./oder Quellmittel für den Aufbaustoff der Gebilde sind. Geeignete solche Stoffe sind: Phenole, Säuren, Salze u. Amine, bes. Phenol, m-Kresol, Ameisensäure, H₂SO₄, Benzolsulfonsäure, Glycerindichlorhydrin u. Anilin. Taucht man einen Faden mit dem Titer 75/36 aus Hexamethylenadipamid 1 Stde. bei 20° in dest. W., so nimmt er 10—20% W. auf; behandelt man ihn mit einer Lsg. von 2% Phenol in dest. W. unter den gleichen Bedingungen der Zeit u. Temp., so absorbiert er 50—55% Wasser. Übt man diese Quellbehandlung vor oder/u. während der üblichen Beschwerung (Behandlung mit SnCl₄, darauffolgendes Waschen mit W. u. Behandlung mit Na₂HPO₄ u. zum Abschluß gegebenenfalls noch mit Na-Silicat) aus, so erzielt man Gebilde, die hinsichtlich der Mengede aufgenommenen Beschwerungsmittels beschwerter Naturseide gleichkommen. (F. P. 912463 vom 25/3. 1939, ausg. 9/8. 1946.) 819.8053

Soc. Rhodiaceta (Erfinder: Paul Camille Élie Jacques Corbière), Frankreich, *Verfahren zum Bleichen von geformten Gebilden aus Superpolyamiden*. Man behandelt Superpolyamide nach vorangehender Quellung durch Wasserdampf oder Dampf niedriger Alkohole mit gasförmigem ClO₂. Die Behandlung kann auch in ClO₂-Lsg. erfolgen; das Lösungsm. muß aber gegenüber ClO₂ inert sein u. darf das Superpolyamid nicht lösen, wenn auch quellen. W., Essigsäure u. CCl₄ sind geeignete Stoffe. Bleichgut sind Fäden, Fasern, Garne, Gewebe, Wirkwaren, Haare, Röhren, Häutchen, Filme, Platten u. Preßmassen aus den genannten Linearpolymeren. (F. P. 912469 vom 8/4. 1942, ausg. 9/8. 1946.) 819.8053

Soc. Rhodiaceta (Erfinder: Paul Ennemond François Mingat), Frankreich, *Herstellung von Überzügen und Verkleidungen aus Superpolyamiden*. Um mit Überzügen u. Verkleidungen aus Superpolyamiden hinsichtlich Haftfestigkeit auf Unterlagen befriedigende Ergebnisse zu erzielen, bedient man sich einer „Verankerungsschicht“ („V“) aus Vorkondensaten gewisser Harze, die in üblichen Lösungsmitteln, selbst in W. noch lösl. sind. Bringt man diese gelösten Stoffe auf die Unterlage, verdampft hierauf das Lösungsm. u. versieht die an der Unterlage fest haftende „V“ mit der Schicht des zweckmäßig gelösten Superpolyamids, so vermittelt die Anwendung von Hitze u. Druck die Vollendung der Kondensation des die Haftung hervorrufenden Harzes u. die innige Vermischung zwischen diesem u. den Superpolyamiden. Solche Harze sind: Phenoplaste aus Aldehyd u. Mono- oder Polyphenol, z. B. aus Formaldehyd u. Resorcin, ferner Harze aus Formaldehyd u. Harnstoff bzw. Thioharnstoff. — Man erhitzt z. B. auf dem Wasserbade unter ständigem Rühren ca. 35 Min. ein Gemisch von 8 (Teilen) Resorcin, 40 neutralem 30%ig. Formol u. 0,5ⁿ/₂ NaOH, kühlt rasch ab u. verd. mit 52 Äthylalkohol. Die 9%ig. Lsg. des Vorkondensates bringt man auf ein Zellwollgewebe. Noch vor dem völligen Trocknen bringt man bei 25° auf das Ganze die 15%ig. Lsg. eines Polymerisates aus Hexamethylenadipamid u. 40 ω-Aminocaprönsäure in 80%ig. A., trocknet hierauf vollständig 15 Min. bei 60—70° u. kalandert ca. 10 Min. bei 120°, wobei die Harzpolymerisation beendet u. eine außerordentlich feste Haftung des Superpolyamids erzielt wird. (F. P. 912470 vom 16/5. 1942, ausg. 9/8. 1946.) 819.8053

Soc. Rhodiaceta (Erfinder: Rémy Fernand Chambret und Pierre Belin), Frankreich, *Färben von Superpolyamiden*. Man löst in einem Superpolyamid (I)-Lösungsm. zumindest einen ihm einzuverleibenden, im Lösungsm. lösl. oder dispergierbaren, anorgan. oder organ. Farbstoff u. das zu färbende I u. fällt gleichzeitig beide, I u. Farbstoff, durch Zugabe eines Nichtlösers für beide. Lösungsm. sind Phenole, ihre Nitro- u. Halogenderivv., konz. Mineralsäuren, Ameisen- u. Essigsäure, Formamid, Glykolchlorhydrin, Glycerin, Chloralhydrat, Benzylalkohol, Lsgg. organ. Salze in niedrigen Alkoholen, wie Methanol, wss. Lsgg. der gleichen Alkohole. Nichtlöser, also Fällungsmittel, sind bes. Halogen-KW-stoffe, Ester, Ketone, namentlich Wasser. Im allg. hängt die Auswahl von Löser u. Nichtlöser von der Natur des betreffenden Superpolyamids ab. Gelöst werden bes. Superpolyamidabfälle. Man löst z. B. 600 (Teile) Polyhexamethylenadipamid in groben Stücken in 5400 45%ig. H₂SO₄ u. filtriert über einem Polyvinylchloridgewebe. Gleichzeitig löst man 0,6 Indanthrenblau 5 G in 50 93%ig. H₂SO₄, mischt beide Lsgg. u. rührt sie. Schließlich läßt man die Mischlsgg. unter Rühren zusammen mit 4000 W. in 1200 25%ig. H₂SO₄ fließen, wobei man diese Säurekonz. aufrecht erhält. Es fällt ein klarblaues Pulver aus, das man bis zur Neutralität wäscht; es ist zur Weiterverarbeitung gut geeignet. (F. P. 912478 vom 10/4. 1943, ausg. 9/8. 1946.) 819.8053

Soc. Industrielle de la Cellulose (Sidac), S. A., Belgien, *Undurchlässigmachen von in Wasser quellbaren Filmen, z. B. aus regenerierter Cellulose, für Wasser und Wasserdampf.*

Man versieht die z. B. zum Verpacken von Lebensmitteln bestimmten Folien mit einem Überzug auf Grundlage von Kautschuk u. Maleinsäureanhydrid. Der Überzugsmasse können Wachse, Paraffin, Harze, Weichmacher zugegeben werden. Die so behandelten Folien können dann noch einen Überzug aus einem Nitrocellulose- oder Kautschuklack erhalten. Das Verf. eignet sich auch für Folien aus Polyvinylalkohol, Casein, Gelatine usw., ferner zum Hydrophobieren von Kunstseidegeweben, Papier u. dgl. — Z. B. überzieht man eine Folie aus regenerierter Cellulose mit einer Lsg. aus 48 (Teilen) Bzl., 48 Äthylacetat, 0,15 Paraffin u. 3 Kautschuk—Maleinsäureanhydrid, entfernt den Überschuß an Lsg. u. trocknet das Produkt. (F. P. 911 156 vom 29/5. 1945, ausg. 1/7. 1946. Belg. Prior. 16/3. 1943.) 832.8057

Mario Saini, Frankreich, *Erleichterung der Lagerung, des Transports und der Verarbeitung von Korkpulver* für industrielle Zwecke durch Herst. von Formpreßlingen daraus ohne Verwendung eines Bindemittels. Dadurch wird das Vol. auf $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$ verringert. (F. P. 903 751 vom 25/11. 1943, ausg. 15/10. 1945.) 808.8061

* **Vol Crepe Ltd. und John E. Woolley**, *Filzähnliche Stoffe*. Ein für die Herst. von Fußbodenbelag geeigneter Stoff ist zusammengesetzt aus fein zerriebener Wolle, Haar oder anderen tier. oder pflanzlichen Fasern, einem Butadien- oder Chloroprenpolymeren oder -copolymeren u. einem festen oder fl. Ausdehnungs- oder Blähmittel mit oder ohne Naturkautschukanteil. (E. P. 570 410, ausg. 5/7. 1945.) 812.8061

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

W. H. Cadman, *Austauschkraftstoffe. a) Tief- und Mitteltemperaturverkohlung; b) Kraftstoffe erzeugt durch Hydrierung und Synthese*. Mehr als die Hälfte der gesamten Kohlenreserven der USA. ist enthalten in den Ligniten u. subbituminösen Kohlenablagerungen der Weststaaten. Diese Kohlen können nicht verkocht werden u. enthalten minderwertige Kraftstoffe, verglichen mit denen aus den östlichen u. Zentralstaaten. Das BUREAU OF MINES hat gezeigt, daß 95% der aschefreien Kohlensubstanzen in fl. u. gasförmige Prodd. durch Hydrierung verwandelt werden können. Diese u. a. Prozesse des In- u. Auslandes werden besprochen im Zusammenhang mit den Notkraftstoffen des Krieges. Weniger erfolgreich waren die Bestrebungen, Schmierstoffe hoher Qualität aus Kohlen zu gewinnen. (Annu. Rev. Petrol. Technol. 6, 140—63. 1941. Anglo Iranian Oil Co. Ltd.) 147.8120

L. E. Webber, *Grundlagen der Holzverbrennung*. Allg. Ausführungen über die Verbrennung von Holzabfällen. Wesentlich sind der Wassergeh. u. die Partikelgröße. Bei Verbrennung auf Rosten muß bis zu 90% der Luft als Sekundärluft gegeben werden. Eine Analyse der Rauchgase auf CO ist sehr zweckmäßig. (Power 85, 60—62. März 1941.) 124.8124

W. I. Sabawin und A. I. Chrissanfowa, *Reaktionen der organischen Stoffe der Steinkohlen mit Schwefel*. Eine Reihe von russ. Steinkohlen wurde bei 300—400° mit elementarem S behandelt u. die hierbei entwickelte H₂-Menge gemessen. Die H₂-Menge wechselt mit dem Verkohlungsgrad der Kohle. Wird die Kohle vorher in Reten gelöst, so wird bei jungen Kohlen mehr, bei reiferen Kohlen etwa die gleiche Menge H₂ wie bei unbehandelte Kohle entwickelt, was mit einer Veränderung der Kohle beim Lösen in Reten erklärt wird. Bei der Behandlung von Steinkohle mit SCl₂ findet eine S-Anreicherung in der Kohle statt, die auch hier durch ein Lösen der Kohle in Reten der Menge nach beeinflusst wird. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1946, 1629—34. Inst. für fossile Brennstoffe der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 295.8126

G. G. Martinson, *Mechanische Feinzerstäubung von Heizöl, das schwerer als Bunkeröl C ist*. Beschreibung eines Brennerkopfes mit 3 Zerstäuberdüsen, mit dem ein Flammenkegel von 120° erzielt werden kann gegenüber ca. 75° bei n. Typen. (Oil Gas J. 38, 80—82. 9/5. 1940.) 124.8128

H. G. Koefoed, *Flammenbewegung in explosiven Mischungen*. Nach allg. Ausführungen über das Wesen von Explosionen werden an Hand der Literatur die verschied. Techniken zur photograph. Aufnahme von Explosionen in Gasgemischen besprochen u. an Abb. erläutert. (Ingenieren 54, K 11—16. 17/2. 21—23. 17/3. 1945.) 124.8128

G. H. Fuidge, *Teererzeugnisse als Baumaterialien. Vielversprechende Entwicklungen aus der Kriegszeit*. Anstriche für Eisen u. Stahl. Tränkstoffe für Dachpappe. Peche für Fußböden u. Dächer. Isolierstoffe für Kabel. (Chem. Trade J. chem. Engr. 115, 5—6. 7/7. 1944.) 252.8176

O. L. Brace, *Die technische Entwicklung der Erdölgeologie*. Allg. Ausführungen über den relativen Wert der älteren u. neueren geophysikal. Methoden (bes. der Messung

der elektr. Leitfähigkeit) zur Auffindung u. Unters. von Erdöllagerstätten. Die neueren ergänzen die alten Methoden, ohne sie überflüssig zu machen, vermitteln eingehendere Kenntnisse u. erleichtern so die Arbeit des Erdölgeologen. (Oil Weekly 101. Nr. 4. 31—32. 34. 31/3. 1941.) 124.8186

W. G. Pierce und **D. A. Andrews**, *Geologie und Probleme zur Öl- und Gasgewinnung im Gebiet südlich von Cody, Park-Distrikt, Wyoming*. Gegenstand der Beschreibung ist ein rund 1000 qkm großes Gebiet im mittleren Nordteil des Park-Distrikts in Nordwest-Wyoming, an der Westseite des Big Horn Kohlenfeldes. Der steile Abfall des Absaroka-Gebirges bildet seine West- u. Südgrenze, der 109. Meridian die Ostgrenze. Ausführliche Besprechung der geolog. Struktur des Landes mit allen Einzelheiten der Möglichkeiten zur Öl- u. Gasgewinnung, ferner der Ölqualitäten u. der Vorkk. von Kohle, Bentonit u. Schwefel. — 11 Zahlentafeln, 13 schemat. Darstellungen, 16 photograph. Abb. u. 2 geolog. Übersichtskarten des untersuchten Gebietes. (U. S. Dep. Interior, geol. Surv. Bull. 921B. 99—180. 1941.) 241.8186

W. R. Ransone, *Die geochemische Schürfmethode wird mündig*. Unters. von aus geringer Tiefe (wenige Meter) entnommenen Bodenproben auf KW-stoffe gestattet zu erkennen, ob sich in der Tiefe Erdöllager befinden, da die durch winzige Poren oder Spalten aufsteigenden Ölmengen genügen, um durch relativ einfache Analysen erfaßt zu werden. (Wld. Petrol. 11. Nr. 7. 72—75. Juli 1940.) 124.8186

A. E. Dunstan, *Erdöl im Frieden und im Kriege*. Übersicht über die Entw. der Erdölgewinnung u.-verarbeitung mit besonderer Berücksichtigung der Herst. von Isooctan u. hochklopfesten Motortreibstoffen. 11 Abb. u. 7 Zahlentafeln bzw. schemat. Darstellungen. (J. Inst. Fuel 14. 213—20. Aug. 1941.) 241.8186

George B. Barbour, *Texasöl*. Kurze allg. gehaltene Übersicht über die wirtschaftliche Bedeutung von Texas als Öllieferant (1941: 35,5% der USA.-Produktion; durch Niederbringen von 870 Bohrungen im Monat von im Durchschnitt 3600 ft. Anstieg der Produktion von 0,5 auf 7 Mia bbl), Geschichte der Ölförderung, Geologie der Hauptfelder, Technik des Bohrens (Bohrleistung bis 1500 ft. in 24 Std., 9000 ft. in 3 Wochen) u. der Förderung, Organisation u. Bewirtschaftung der Felder, Transporttechnik, bes. auch über die zur Leistungssteigerung im Kriege getroffenen Maßnahmen. (Geographic. J. 100. 145—55. Okt. 1942.) 124.8186

G. H. Westby und **S. A. Scherbatskoy**, *Bohrlochuntersuchung mittels Radioaktivität*. Die Radioaktivität einer Schicht pflegt für diese charakterist. zu sein, so daß man in benachbarten Bohrlöchern leicht die Lage der Schichten einander zuordnen kann, wenn die Radioaktivität gemessen wird. Da ölführende Schichten häufig höhere Radioaktivität aufweisen, können sie in günstigen Fällen unmittelbar als solche erkannt werden. Ein besonderen Vorzug der Radioaktivitätsmessungen ist, daß sie in verrohrten Bohrlöchern durchgeführt werden können. (Oil Gas J. 38. Nr. 41. 62—64. 22/2. 1940.) 124.8186

William L. Russell, *Bohrlochuntersuchung mittels Radioaktivität*. Grundlagen der radioakt. Bohrlochprüfung. Der Vorteil liegt darin, daß Verrohrung u. Zementierung der Bohrlöcher wenig stört. Bei sehr schwach radioakt. Schichten muß langsamer gemessen werden, um statist. Schwankungen auszuschalten. — In vielen Fällen laufen Radioaktivität u. Porosität parallel. Da elektr. Messungen über verschied. Schichten mitteln. radioakt. nicht, gestatten letztere, auch sehr dünne Schichten zu erfassen. — Besondere Anwendungsgebiete sind das Ermitteln bestimmter Horizonte für die Perforierung der Bohrröhre; genaue Lokalisierung der beim Bohren geförderten Proben; Korrelation der Schichten in benachbarten Bohrlöchern, die mittels Radioaktivitätsmessungen weit genauer gelingt als mit den relativ strukturlosen elektr. Messungen. (Oil Weekly 99. Nr. 10. 16—21. 11/11. 1940.) 124.8186

P. B. Leavenworth, *Vergleich zwischen der elektrischen Bohrlochuntersuchung und der Bohrkernanalyse*. Die elektr. Bohrlochunters. durch Aufnahme der Eigenpotentiale der verschied. Schichten, die wesentlich von der Porosität beeinflusst werden, sowie der Leitfähigkeit der Schichten ist ein wichtiges, wenn auch nicht eindeutiges u. absol. zuverlässiges Hilfsmittel. Die Kurventypen sind bei verschied. Feldern nicht ident., innerhalb eines Feldes aber vergleichbar. Zur Vorratsschätzung u. Best. des Bohrlochabstandes sowie zur Ermittlung der günstigsten Förderweise ergänzen sich elektr. Methoden u. die Bohrkernanalyse. (Oil Gas J. 38. Nr. 50. 197. 198. 201. 25/4. 1940.) 124.8186

F. R. Cozzens, *Vermeidung von Paraffinbildung durch Luftausschluß*. Ausgedehnte Beobachtungen von Erscheinungsformen u. Umfang der Paraffinbildg., die bei vielen Ölquellen in späterem Ausbeutungsstadium u. bei verringerter Leistung auftritt u. zu vollständiger Blockierung des Bohrlochs u. der ölführenden Sandschichten führen kann, bestätigen die Annahme, daß Luft die Ursache hierfür ist. So wurde z. B. bei erneuten

Bohrungen auf früher mit Luft abgedrückten Feldern eine weitgehende Verkitung der Ölsandschichten durch Paraffin festgestellt. Anstatt Carbid oder Paraffinlösungsm. anzuwenden, was für viele Fälle zu teuer, wird Vorsicht u. Zurückhaltung in der Verwendung von Luft als Fördermittel empfohlen. (Oil Weekly 100. Nr. 6. 24. 13/1. 1941.) 190.8186

C. C. Roddey und Lyle R. Sheppard, *Verteilung der Anoden verringert die Kosten des kathodischen Rohrleitungsschutzes*. Anordnung einzelner Anoden in 50, 100 bzw. 700 ft. Abstand von der zu schützenden Rohrleitung gibt bei hohem Energieverbrauch (9,4 kW auf rund 2 km) ungenügenden Schutz, während Verteilung vieler Anoden, die 37—50 ft. voneinander u. 25 ft. von der Rohrleitung entfernt sind, bei nur 0,195 kW Verbrauch völligen Schutz gewährt. — Als Anoden werden paraffinierte Kohleelektroden benutzt, die nach 5 Jahren kaum verändert waren. (Oil Gas J. 38. 84—85. 158. 21/9. 1939.) 124.8186

W. W. Colley, *Verfahren zum Aufbringen dicker Asphaltbeschichtungen auf Rohrleitungen*. Angaben über eine fahrbare Anlage zum Aufbringen einer $\frac{1}{2}$ in. starken Schutzschicht aus Asphalt, Sand, Kalksteinstaub u. Asbest auf Rohrleitungen. (Oil Gas J. 38. 150. 152. 21/9. 1939.) 124.8186

B. B. Boatright und P. C. Dixon, *Praxis und Wirtschaftlichkeit des „Cycling“-Verfahrens*. Unters. der Faktoren, von denen die Wirtschaftlichkeit der Ausbeutung nasser Gasquellen unter Rückführung des entbenzinierten Gases („cycling“) abhängt. Wesentlich sind u. a. der Geh. des Gases an Kondensierbarem; der mutmaßliche Vorrat, der unter Berücksichtigung der abnormen Kompressibilität im Kondensationsbereich genügend genau abschätzbar ist; der Bohrlochabstand, die Anlagetype (Kondensation durch Kühlung, Entspannung oder Absorption) u. die Vereinbarungen mit den Besitzern der Nachbarfelder. (Oil Gas J. 39. 41. 43. 54. 6/3. 1941.) 124.8186

Frank G. Noble, *Arbeitsweise der Kreislaufanlage des Katy-Erdgasfeldes*. Ausführliche Beschreibung des Werkes mit schemat. Darstellungen, bestehend aus dem Feldsyst., der Rohrleitungsanlage, der Hochdruck- u. Verkaufsproduktanlage, der Kondensation, Dest. u. Stabilisierung, der Dampf- u. Kraftstromversorgung, der Kühlwasseranlage u. den Sicherheitsvorrichtungen. (Oil Gas J. 41. 101—12. 6/5. 1943. Humble Oil and Refining Co.) 241.8186

Emby Kaye, *Die Gaskreislaufführung wird zu einem wichtigen Ölgewinnungsverfahren*. Die Gaskreislaufführung („recycling“) beruht darauf, daß der Lagerstätte unter hohem Druck nasses Gas entnommen u. dieses nach Entölung unter ähnlich hohem Druck wieder zurückgeführt wird. Dadurch wird die verlustreiche retrograde Kondensation in der Lagerstätte vermieden. Die Aufarbeitung des nassen Druckgases erfolgt durch partielle Entspannung unter retrograder Kondensation, die durch zusätzliche mehr oder weniger starke Kühlung u./oder Ölwäsche unterstützt wird. — Voraussetzung für nutzbringende Ausbeutung eines Lagers auf diese Weise ist gemeinsame Planung der Nutznießer. Die Zahl der Bohrlöcher kann sehr stark herabgesetzt werden. Zur Zeit liegen die derart ausgebeuteten Horizonte bei 1250—1900 m, Projekte umfassen Tiefen von 2700—3000 m. Die Drucke liegen zur Zeit bei 100—300 at. (Oil Gas J. 38. 34—35. 9/5. 1940.) 124.8190

Guy F. Williams, *Die wichtigsten Faktoren, die bei der Behandlung paraffinhaltiger Sonden mit Lösungsmitteln zu beachten sind*. Zum Herauslösen von Paraffinpfropfen aus dem Förderrohr, die das Ausbringen von Erdöl sehr stark beeinträchtigen können, wird empfohlen, geeignete Lösungsmittel durch das Mantelrohr einzuführen u. durch 12—24 std. Umpumpen das Paraffin in Lsg. zu bringen. Das Lösungsm. wird mit Öl aus derselben Quelle vermischt. Über die Zus. des Lösungsm. gibt Vf. keine Auskunft, er betont nur, daß es das Paraffin zu lösen vermag. (Petrol. Engr. 12. 93—96. Aug. 1941.) 241.8190

F. H. Braybrook, E. S. Paice und Betty Wilson, *Spezialprodukte*. Es wird eine Übersicht gegeben über die in den Kriegsjahren aus Erdöl erzeugten Produkte. Halogenderiv. u. Nitroverbb. der KW-stoffe, Oxyde u. Chlorhydrate sowie Alkohole, Äther, Ester u. Ketone, plast. MM. u. synthet. Harze. Naphthensäuren, Schwefelverbb., Stickstoffbasen u. Kresylsäuren, Petroleumkoks, Paraffine, Transformatorenöle u. vor allem Schädlingsbekämpfungsmittel. (Annu. Rev. Petrol. Technol. 6. 217—43. 1941. Asiatic Petroleum Co. Ltd.) 147.8192

K. P. Lawrowski, Je. W. Nosdrina und Ju. L. Fisch, *Der katalytische Spaltprozeß in flüssiger Phase unter Druck*. Es wird die Druckspaltung von Gasölen in Ggw. von gekörnten oder suspendierten synthet. Aluminiumsilikatkontakten bei ca. 360—460° durchgeführt. Mit einem suspendierten Katalysator (Verhältnis Gasöl: Kontakt = 13:1) wurden bei 400° u. 30 at ca. 38% Bzl. im bis 200° sd. Destillat erhalten. Mit granuliertem Kontakt

war der Benzolgeh. des Spaltbz. bei 410—425° u. 30 at optimal 43,7%. Führt man die gleichen Verss. bei 1 at aus, so erhält man nur wenig niedrigere Werte an sulfonierbaren KW-stoffen im Benzin. Die Spaltbenzine kommen hinsichtlich ihrer Oxydationsbeständigkeit amerikan. Benzenen gleich. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1946. 1603—12. Inst. für fossile Brennstoffe der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 295.8196

W. Je. Gluschnew und N. G. Bulgakowa, *Die dehydrierende Wirkung von Chlorzink bei der Reinigung von durch oxydierendes Spalten in der Dampfphase erhaltenem Benzin*. Die durch oxydierendes Spalten erhaltenen Benzine weisen ca. 4—5% O-haltige Verb. auf. Unterwirft man diese Benzine einer Dampfphasenraffination über $ZnCl_2$, so wird ein deutlicher dehydrierender Effekt beobachtet. Um diesen Effekt zu klären, wurde eine Reihe von Gemischen aus KW-stoffen, bes. *Pentan*, mit verschied. O-haltigen Verb. dieser Raffinationsweise unterworfen u. die gebildeten Prodd., bes. die Gase, wurden genau analysiert. Hierbei ergab sich, daß gewisse Alkohole sowie auch cycl. Ketone eine solche dehydrierende Wrkg. zeigen. Es ist daher die Dehydrierung von durch oxydative Spaltung gewonnenen Spaltbenzinen mit $ZnCl_2$ auf derartige Verb. zurückzuführen. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1946. 1613—20. Inst. für fossile Brennstoffe der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 295.8200

Je. I. Kasakow, N. G. Edelstein und A. F. Tschegiss, *Zur Frage der Kontaktentschwefelung von Schiefer- und Erdölbenzinen*. Es wird gezeigt, daß man mit Brauneisenerzen des Chailob-Bezirks, die mit 2% Mn oder Mg aktiviert waren, bei 450—500° Schieferölbenzine mit ca. 12% S auf 0,6% S u. Erdölbenzine mit ca. 1% S auf 0% S entschwefeln kann. Entsprechende Verss. wurden auch mit Benzenen, denen *Thiophen*, *Äthylmercaptan* oder *Dimethylsulfid* zugesetzt waren, mit Erfolg durchgeführt. Die Kontakte müssen je nach dem S-Geh. der Benzine früher oder später gereinigt werden. Verss. ergaben, daß durch die vorgenommene Reinigung die Zus. der KW-stoff-Gruppen (aromat. Verb., gesätt. u. ungesätt. KW-stoffe) prakt. nicht beeinflußt wird. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1946. 1621 bis 1628. Inst. für fossile Brennstoffe der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 295.8200

W. H. Hoffert, *Motorenbenzol*. Nach einem allg. Überblick über die Produktion von Motorenbz. aus Kohlengas, Teer u. a. Quellen aromat. KW-stoffe werden Benzol-Wiedergewinnungsverfahren besprochen. Bei der Erörterung der Zus. der verschied. Rohbenzole u. ihrer Eigg. fällt die steigende Verwendung moderner Prüfmethode, bes. der spektrograph. (RAMAN-Effekt) auf. Zum Schluß wird noch die tox. Wrkg. der Benzoldämpfe in Luft behandelt. (Annu. Rev. Petrol. Technol. 6. 166—88. 1941. National Benzole Co. Ltd.) 147.8202

H. Stanley Norman, *Die Jagd nach hohen Octanzahlen wird allgemeiner*. In der letzten Zeit ist die Octanzahl des n. Autobenzins auf 72,5—75 gestiegen, die des erstklassigen auf 80—81, u. man erwartet weiteren Anstieg innerhalb von 5 Jahren auf 95—100. Diese Benzine gestatten hohe Kompression (bis zu 1:11 gegen zur Zeit 1:6) u. Überladung, wobei eine Erhöhung um 10—12 Octaneinheiten eine Verdopplung der Motorleistung zuläßt. Mischungen verschied. Bleialkylverb. sollen bis zu 15% besser wirken als reines Tetraäthylblei. (Oil Gas J. 38. 10—11. 1/2. 1940.) 124.8204

K. P. Lawrowski und A. A. Michnowskaja, *Katalytische Alkylierung von Kohlenwasserstoffen als Gewinnungsmethode von Motorenbenzinstoffen*. Vff. untersuchten die Alkylierung von Bzl. mit einem im wesentlichen aus Äthylen u. Propylen bestehenden Spaltgas über mit Säure aktivierten Tönen. Verss. bei 1 at u. 550° ergaben kaum eine Reaktion. Verss. bei 250—560° u. 5—75 at über nichtaktivierten Tönen ergaben optimal 28% Alkylierungsprodd. im Destillat. Hiervon waren 58% Propylbenzole. Die Verss. mit aktivierten Tönen wurden bei 250—450° u. 5—60 at durchgeführt. Die optimalen Bedingungen liegen bei ca. 400° u. 30 at. Hierbei werden 65—88,8% des Bzl. alkyliert. Die Alkylierungsprodd. bestanden zu 72% aus *Propylbenzol* neben kleineren Mengen *Toluol*, *Xylol*, *Äthylbenzol*, *Butylbenzol*, *Di-* u. *Tripropylbenzol*. In den hochsd. Rückständen sind wahrscheinlich *Diphenyl* u. dessen Alkylierungsprodd. enthalten. Die verwendeten säureaktivierten grusin. Tone haben sich demnach als aktiver als die synthet. Phosphorsäurekontakte der UNIVERSAL OIL PRODUCTS Co. erwiesen. Spaltverss. mit Propylbenzol über den gleichen Kontakten bei 380° u. 30 at zeigten, daß diese hierbei teilweise zum Bzl. desalkyliert, teilweise zu anderen Alkylbenzolen umalkyliert werden. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1946. 1589—1602. Inst. für fossile Brennstoffe der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 295.8204

G. Coupau, *Analyse einer Arbeit von Prof. A. Bastet über die Verwendung von Reholz als Energiequelle für Verbrennungsmotore*. Eine Verwendung von Reholz in genanntem Sinne ist nur nach starker Vortrocknung rentabel. (C. R. hebdom. Séances Acad. Agric. France 29. 136—38. Febr. 1943.) 182.8204

G. Grayson-Smith und J. C. Findlay, *Flüssiger Sauerstoff im Luftverkehr*. Bei Verwendung von fl. O₂ an Stelle des bisher üblichen, in Stahlflaschen mitgeführten komprimierten O₂ erzielt man eine ganz wesentliche Gewichtersparnis. Beschreibung u. Abb. einer in der Praxis (auch bei einem Transatlantikflug) bewährten Anlage, die bei einem Gewicht von ca. 30 kg ca. 28 kg fl. O₂ aufnimmt, aus dem 19500 Liter gasförmiger O₂ entwickelt werden. Die Gewichtersparnis gegenüber dem bisherigen Verf. beträgt rund 350 kg. Die Verdampfung des O₂ erfolgt automatisch in Abhängigkeit von dem äußeren Luftdruck. (Chem. Reviews 39. 397—402. Dez. 1946. Toronto, Canada, Univ.) 241.8204

Lodovico Arienti, *Der ammoniakbetriebene Dieselmotor*. Ammoniak läßt sich in n. Dieselmotoren verbrennen, wenn am Ende des Kompressionshubes 25—35% Gasöl als Zündöl eingepreßt werden, so daß eine Ersparnis von 75—65% Gasöl zu erreichen ist. — Beschreibung eines Zusatzaggregats für Dieselmotoren zur Einspeisung von NH₃, das zweistufig entspannt u. durch Abgas aufgeheizt wird, also im Prinzip einer Treibgasanlage entspricht. (Monitore tecn. 50. 30—31. Febr. 1944.) 124.8212

C. H. Pike, *Isolieröle*. Bereits 0,01% W. setzt die Durchschlagsfestigkeit um 20—30% herab bei Abwesenheit fester Verunreinigungen; 2—3 mg Feststoffe je Liter Öl erniedrigen sie jedoch um bis zu 90%. — Durch Spaltung in Schalterölen auftretender C ist suspendiert ungefährlich, Sedimente können Kriechströme entstehen lassen. — Die gefährlichste Zerstörung erfolgt durch den Luftsauerstoff; bereits wenige Zehntel % Oxydat können ein Öl völlig verderben. Bei der Oxydation entstehen die Isolation u. die Metalle angreifende Säuren, W. u. unlösl. Ndd., die den Wärmeübergang behindern u. Temperaturerhöhung im Betrieb verursachen. Gasldg. bei der Spaltung kann Ionisation u. Durchschlag bewirken. — Der wesentlichste Schutz besteht in Fernhaltung von Staub u. O₂ durch geeignete Konstruktionen. (Electr. Rev. 133. 51—52. 9/7. 1943.) 124.8218

L. H. Welch, *Erhaltung von Isolierölen im Betrieb*. Bei guten Ölen tritt im Betrieb kaum Säurebdg. auf; die in weniger guten Ölen gebildete Säure kann in Raffinerien entfernt werden. — Unvermeidlich sind Schäden beim Manipulieren des Öls u. Kohlebdg. in Schalterölen; Filtration oder Zentrifugieren beseitigt diese. Die durch ständige Entladungen oder Bogenbdg. auftretenden Schäden (Spaltung unter Flammpunktniedrigung) sind nicht zu beseitigen. (J. Instn. electr. Engr., Part I 89. 436. Sept. 1942.) 124.8218

—, *Schmiermittel aus Fettsäuren*. Zur Zeit gebräuchliche Extraktionsverfahren zur Gewinnung synthetischer Schmieröle. Japan. Verss. haben ergeben, daß man Schmieröle mit hoher Viscosität über die Chlorierung reiner gesätt. Fettsäuren bei 100° u. bei Belichtung mit einer 100-Watt-Lampe erhalten kann. Die daraus hergestellten Öle sind aber dunkel gefärbt, empfindlich gegenüber der Hydrierung u. verhältnismäßig instabil. Es wird daher folgendes Verf. empfohlen: Man verd. 100 (Teile) Chlorfettsäuren mit 200 Erdöl-KW-stoffen, die man mit AlCl₃ vorbehandelt hat, u. erhitzt nach Zugabe von 40 CaO u. 20 saurem Ton langsam auf 250—320°. Dabei bilden sich zunächst die Ca-Seifen der chlorierten Fettsäuren, aus denen dann das Cl u. bei ca. 330° die Carboxylgruppe abgespalten werden. Nach anschließender Hydrierung u. Entparaffinierung erhält man hochwertige Schmieröle. (Chem. and Ind. 59. 664. 21/9. 1940.) 241.8220

L. Boisselet, *Herstellung und Verwendung von Schmieremulsionen*. Vf. beschreibt kurz die allg. Verwendung von Emulsionsschmiermitteln des W.-in-Öl-Typs mit besonderem Hinweis auf die Eigg. der einzelnen Komponenten u. ihre Aufgaben in der Emulsion. Es werden Angaben zur Herst. von Emulsionen gemacht, die sich bes. geeignet zur Schmierung von Lokomotiven erwiesen haben. Als Komponenten werden hierbei W., natürliche, oxydierte oder polymerisierte fette u. mineral. Öle, Wollfett u. Wachsalkohole verwendet. Das W. übt bei Ggw. von überhitztem Dampf eine Schutzwrkg. auf die Ölkomponenten aus, verbessert die Schmierwrkg. u. vermindert die Ölverluste. (Rev. Inst. franç. Pétrole Ann. Combustibles liquides 1. 97—101. Nov. 1946.) 212.8222

T. C. Worth, *Schmierölfilterung und -verteilung*. Durch Beobachtung der Verschmutzungsquellen des in das Kurbelgehäuse zurückgelangenden Schmieröls wurde festgestellt, daß 80% der Verschmutzung durch die Kolbenringe verursacht werden. Unter den verschied. Ölreinigungsmethoden hat die Filterung die größte prakt. Bedeutung. Bei über 33000 Kraftfahrzeugen festgestellte durchschnittliche Benutzungszeit einer Ölfüllung: 1405 engl. Meilen ohne, 4823 engl. Meilen mit Ölfiltern. Von der ganzen umlaufenden Ölmenge durchflossener Hauptstromfilter muß eine für viele Fälle zu unprakt. Größe haben u. ein vorgeschaltetes Überdruckventil besitzen, das bei durch Verschmutzung

anwachsendem Filterwiderstand durch eine Nebenleitung unfiltriertes Öl zu den Schmierflächen gelangen läßt. Zweckmäßiger erscheint daher das an einer Abzweigung hinter der Ölpumpe angebrachte Nebenschlußfilter, das ständig einen Teilstrom gereinigten Öls in die Wanne zurückleitet. Beschreibung einer Filterprüfvorrichtung u. einer Elektrofilterversuchsordnung, die wegen teilweise noch ungeklärter Beobachtungen noch ohne prakt. Wert ist. — 16 Abb. (J. Instn. Automobile Engr. 9. 13—32. Nov. 1940.)

190.8220

T. W. Guy, *Wie feucht ist nasse Kohle? Diskussion und Versuchsschema für einige Proben.* Zur Feststellung des Feuchtigkeitsgeh. beim Sieben von Kohle empfiehlt Vf. Einführung eines kleinen Bleches in den Kohlestrom auf das Sieb u. Prüfung, ob es naß geworden ist. Durch zeitliche Kontrolle der Feuchtigkeit nach dieser Probe lassen sich die Mengen nasser u. trockener Kohle bestimmen. Das Verstopfen des Siebes durch Brückenbildg. kleiner Teile soll in Abhängigkeit vom Wassergeh. ermittelt werden sowie die Zeit, die nach der Aufgabe trockener Kohle bis zur Beseitigung der Brücken verstreicht. Bei Störungen durch W. soll der Wassergeh. des Durchfalls an dem Punkte bestimmt werden, bei dem das Probeblech naß erscheint. Dieser Punkt liegt für einige Kohlen bei 6—7,5% H₂O u. um so höher, je feiner die Kohle ist. (Min. Congr. J. 26. 54—55. Febr. 1940.)

124.8242

C. W. Messersmith, *Bemerkungen zu Verbrennungsberechnungen.* Nach der Elementaranalyse des Brennstoffs werden Gewichts-% umgewandelt in Mol-%. Den Oxydationsgleichungen entsprechend wird für C, H u. S einzeln der O-Bedarf als Mol-% errechnet u. von der Summe der Wert für O in Kohle abgezogen. Zu den für CO₂, H₂O u. SO₂ errechneten Mol-% kommt noch der durch Multiplikation des O-Bedarfs mit 3,78 erhaltene Luft-N-Wert. Je nach dem angewandten Luftüberschuß sind die O- u. N-Werte prozentual zu erhöhen. Umwandlung der einzelnen Mol-% in Gewichts- oder Volum-% ohne weiteres ausführbar. Volumetr. Analyse des trockenen Rauchgases durch Errechnung des prozentualen Anteils in der Summe der Mol-% von CO₂, SO₂, N₂ u. O₂. (Power Plant Engng. 44. 45—47. Juni 1940.)

190.8242

Joseph D. Davis, *Auswahl von Kohle für Koksbereitung.* Chem. Pauschalanalyse, Best. von S, O, P, des Heizwerts u. der Aschesinterungstemp. sind wertvoll, oft aber nicht ausreichende Beurteilungskriterien. Gasarme Kohlen können, da sie allein zu stark expandieren, nur als Zusatz (10—30% für Hochofenkoks, 50% für Gießereikoks) zu gasreichen Kohlen verarbeitet werden; solche Mischungen ergeben festeren, großstückigeren Koks als gasreiche Kohlen allein. Der durch petrograph. Dünnschnittunters. festgestellte Unterschied von nichtexpandierender Schieferkohle u. starkexpandierender Glanzkohle ist vor allem wichtig für Backfähigkeitsprüfung. Großofenvers. ermöglichen gute Beurteilung von Kohlen bzw. Kohlegemischen, sind aber teuer. Daher diverse Vorschläge für Kleinofen- u. Büchsentests: Eisenretorte wird mit Kohle gefüllt, durch Schweißung verschlossen, gewogen, bei automat. Temperaturregelung erhitzt, nach Beendigung der Gasabgabe gekühlt, erneut gewogen u. kalt aufgemeißelt; Eigg. u. Ausbeute des Koksmusters ziemlich gut übereinstimmend mit Produktionsausfall. Expansions-test nach BROWN (Proc. Amer. Gas. Assoc. 1938. 640) zweckmäßig laufend angewandt, ermöglicht Ausscheidung ungeeigneter Kohle, die die Öfen beschädigen würde. Im elektr. beheizten Versuchsofen hebt die sich ausdehnende Kohlefüllung den sie als Stempel belastenden Deckel, dessen Ansteigen laufend bestimmt wird. Statt Bodenbeheizung entspricht Beheizung von 2 Seiten besser den großtechn. Bedingungen. (Gas Wld. 118. Nr. 3057. Coking Sect. 9—12. 6/3. 1943.)

190.8246

Herbert Hoover jr. und Harold Washburn, *Anwendung des Massenspektrographen auf Probleme der Erdölindustrie.* Der Massenspektrograph benötigt für eine Unters. nur $\frac{1}{10}$ cbmm Gas u. läßt noch Bestandteile erkennen, die im Verhältnis 1 : 20000 zugegen sind. Auch zwischen Butan u. Isobutan kann unterschieden werden. Bei automat. Aufzeichnung des Spektrogramms kann eine quantitative Analyse auf 3 oder 4 Komponenten in 5 Min. durchgeführt werden. Der Spektrograph eignet sich also hervorragend zur Massenunters. von Bodenproben auf KW-stoff-Spuren. Auch zur laufenden Kontrolle des Geh. von z. B. Raffineriegasen an einzelnen Komponenten kann das Gerät benutzt werden. (Oil Gas J. 38. 48—49. 22/2. 1940.)

124.8252

C. R. Hocott und Stuart E. Buckley, *Messung der Viscositäten von Ölen unter Lagerstättenbedingungen.* Beschreibung eines Viscosimeters, bei dem eine Stahlkugel in einem geneigten, wenig weiteren Rohr abrollt, für 20 ccm Öl bei hohen Drucken u. Temp., wie sie in den Lagerstätten auftreten. Bei der Aufnahme der Druckabhängigkeit der Viscosität gibt sich der Punkt völliger Gassättigung als Minimum zu erkennen; der Viscositätsanstieg durch Druckerhöhung ist flacher als der durch die bei der Druckverminderung auftretende Entgasung. (Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr. 142. 131—36. 1941.)

124.8252

Harry Gonick, D. D. Tunnicliff, E. D. Peters, Louis Lykken und Victor Zahn, *Bestimmung von Stickstoff durch Verbrennung*. Wegen der Bldg. von schwer verbrennbarem CH₄ geben bes. Petroleumöle mit geringem N-Geh. oft zu hohe Werte. Das Verf. von DUMAS wird für die Analyse gasförmiger, fl. u. fester Substanzen unter genauer Beschreibung der zahlreichen experimentellen Einzelheiten verbessert, wobei die Verbrennungsgase in einem Kreislaufverf. wiederholt durch die App. geschickt werden. Das Azotometer trägt keine Teilung, sondern die Gasmessung erfolgt in gesonderten Büretten. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 677—82. Nov. 1945. Emeryville, Calif., Shell Development Co.) 116.8252

P. E. Reichardt und D. L. White, *Bestimmung des Naphthalins in Absorptionsöl*. Es wird eine verbesserte App. beschrieben, in der die sonst zeitraubende Meth. des Abtreibens durch einen heißen Luftstrom u. der Absorption des Naphthalins (I) in 0,05 n Pikrinsäure (II) in 2½—3 Stdn. ausgeführt werden kann. Wichtig ist die der Art des Öls entsprechende Lufttemp., z. B. im Falle von „Esso Diesel 210“ 85°, da bei deren Überschreiten sich Öl verflüchtigt, das die Titration stört. Diese besteht darin, nach dem Abfiltrieren des I-Pikrat-Nd. die in Lsg. gebliebene II zu titrieren. Die Ölsorten sind daraufhin zu prüfen, ob sie bestimmte Mengen I fester zurückhalten, die nicht verflüchtigt werden. Die Luftgeschwindigkeit, welche für die Dauer des Verf. maßgebend ist, wird begrenzt durch die Absorptionsgeschwindigkeit des I in der II-Lsg., die zwischen 18 u. 27° gehalten werden soll, u. betrug für die gewählte Anordnung in der ersten Stde. 85 Liter, später 113 Liter je Stunde. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 286—88. Mai 1946. Washington, D. C., Washington Gas Light Co.) 129.8256

E. V. Paterson, *Die Prüfung von Motorölen*. Besprechung der bekannten Laboratoriumsmethoden der Schmierölprüfung: Viscosität u. Viscositätsindex, D., Flamm- u. Zündpunkt, Stockpunkt, Verkokungsneigung, Oxydationsbeständigkeit. Die chem. Methoden können die Prüfung des Öls im prakt. Betrieb nicht völlig ersetzen. (Automobile Engr. 35. 71—75. Febr. 1945.) 124.8258

—, *Neuer Tropfpunktprüfer zur Feststellung der Schmierfettqualität*. Beschreibung eines dem üblichen sehr ähnlichen Tropfpunktprüfers mit genauen Maßangaben u. Bedienungsvorschrift. Prinzip: Messung der Temp., bei der ein Tropfen des Schmierfetts durch eine enge Öffnung austritt u. abfällt. (Nat. Petrol. News (Refining Technology) 32. R 325. 4/9. 1940.) 124.8258

Robert S. Barnett, *Eine Reaktion von Bleiseifen mit Natriumhydroxyd*. Vorläufige Unters. zur Best. von freien Säuren (I) in Bleiseifen (II) beruhen auf der Umsetzung von II in Aceton-Benzol-Lsg. mit NaJ. Wenn man I, zu denen auch Oxyfettsäuren gehören dürfen, mit warmem, 95%ig. Aceton (5% W.) aus II oder II-haltigen Schmiermitteln extrahiert, wird auch eine kleine Menge II gelöst. Man setzt dem Extrakt NaJ in Aceton zu, dampft ab u. nimmt den Rückstand mit warmem Bzl. auf, wobei PbJ₂, überschüssiges NaJ u. die Hauptmenge Na-Seife zurückbleiben, während I mit geringen Mengen Na-Seifen gelöst werden, die bei der üblichen Titration der I nicht stören. Es wurde auch sichergestellt, daß NaJ in Aceton nicht mit PbO, das in der II anwesend sein könnte, reagiert, so daß kein freigesetztes kauft. Alkali die Titration fälscht. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 333. Mai 1946. Beacon, N. Y., Texas Co.) 129.8258

—, *Ein neues Verfahren zur Prüfung der Klopfestigkeit von Motorkraftstoffen*. gekürzte Übersetzung der Arbeit von SCHMIDT (vgl. C. 1940. II. 3577). (J. Inst. Fuel 14. 253—56. Aug. 1941.) 241.8260

A. O. Willey, *Prüfung der Harzbildung von Motorölen in Einzylinderprüfmotoren*. Beschreibung einer Anlage von 18 Einzylindermotoren (2,5 PS), in der Motoröle auf ihre Neigung zu Korrosion, Oxydation, Harzbldg. u. Kolbenringverkleben untersucht werden. Der Zusatz von Schmierölbetterern macht die üblichen Laboratoriumsmethoden unzuverlässig; die Prüfung in den kleinen Motoren soll gleiche Ergebnisse wie der Großvers. ergeben u. kostet nur ca. 5% des Großversuchs. Die Prüfung dauert in der Regel 3—4 × 25—30 Stdn., der Motorlauf, Ölverbrauch usw. wird stündlich kontrolliert. Die Abscheidungen werden nach Aussehen, Dicke u. Härte klassifiziert, der Verschleiß durch Augenschein u. Wägung festgestellt. Daneben werden die üblichen Laboratoriumsprüfungen durchgeführt. (Nat. Petrol. News (Refining Technology) 32. R 314—15. 317—18. 320. 4/9. 1940.) 124.8260

* Oswald Heller, *Herstellung von Holzkohle* durch ununterbrochene Verkohlung von Holz bei hoher Temp. in einer sauerstofffreien Atmosphäre. Die Verkohlung wird eingeleitet durch heiße, sauerstoffarme Verbrennungsgase. Die exotherme Zersetzungswärme des Holzes wird zur Verkohlung ausgenutzt. Die exotherme Wärme wird durch die

Destillationsdämpfe abgeführt. — Vor der Verkohlung wird das Holz durch ein inertes Gas bei ca. 270° gegebenenfalls getrocknet. (E. PP. 563 460 u. 563 461, ausg. 15/8. 1946.) 808.8141

Georg Balz, Tübingen, *Schwelen von Kohlepreßlingen in Gefäßen*, dad. gek., daß erbs- bis nußgroße Feingutpreßlinge in einem allseitig beheizten, ca. 10—20 cm weiten Gefäß erhitzt werden (D. R. P. 750 815 Kl. 10a vom 1/3. 1938, ausg. 30/1. 1945.) 808.8141

Andrée Pauline Jeanne Mallet, geb. Lebouc, Frankreich, *Reinigung von Verkokungsgasen*. Die Entfernung von H₂S aus den bei der Dest. von Stein- u. Braunkohlen sowie bei der Tieftemperaturverkokung entstehenden Gasen mit Äthanolamin wird so ausgeführt, daß sie vor dem Eintritt der Gase in die Ammoniakwäscher erfolgt, damit der in ihnen enthaltene NH₃ mit dazu beiträgt, die Zers. des Äthanolamins zu verhindern. Sie wird außerdem in mehreren hintereinandergeschalteten Behältern vorgenommen, damit die teerartigen Beimengungen in den ersten von ihnen zurückgehalten werden u. nicht die gesamte Äthanolaminmenge verunreinigen. Sie werden daraus mechan. (durch Dekantieren, Zentrifugieren oder Filtrieren) entfernt u. die gleichen Anteile immer wieder zur Reinigung der teerhaltigen Gase benutzt. Es ist außerdem zweckmäßig, für diejenigen Behälter, die hauptsächlich den Teer zurückhalten sollen, ein anderes Äthanolamin zu benutzen als für diejenigen, die hauptsächlich H₂S absorbieren, für die ersteren z. B. Triäthanolamin, für die letzteren Monoäthanolamin. (F. P. 907 177 vom 21/9. 1944, ausg. 5/3. 1946.) 805.8165

—, *Entparaffinieren von Teeren, besonders Braunkohlenschwelteeren, mit flüssigem Schwefeldioxyd*, dad. gek., daß Rohteer oder Rückstandsteer, welcher weniger als 20% Kreosot enthält, mit fl. Schwefeldioxyd in einer Menge von mindestens 200 Vol.-%, bes. 400—500 Vol.-%, gemischt u. dann bei höchstens 0°, bes. bei —10° oder darunter, filtriert wird. — Braunkohlenschwelteer, welcher frei von den bis ca. 230° sd. Anteilen ist u. welcher einen Paraffingeh. von 21,2% u. einen Kreosotgeh. von 16,20% hat, wird mit 300 Vol.-% SO₂ gemischt, die Mischung wird auf —17° abgekühlt u. filtriert. Es wird mit 210 Vol.-% SO₂ nachgewaschen. Aus den gesammelten Filtraten u. aus dem Gatsch wird das Lösungsm. durch Dest. entfernt. Man erhält ein Filtrat mit einem Stockpunkt von —10°. Der Gatsch hat einen Erstarrungspunkt von 46°. (D. R. P. 750 743 Kl. 12r vom 4/7. 1939, ausg. 29/1. 1945.) 808.8179

Henri Brunel, Frankreich, *Verfahren und Vorrichtung zur Destillation von festen Brennstoffen, bituminösen Schiefern, Harzen, Kolophonium und dergleichen* unter Gewinnung von H₂S, Bzl. u. a. flüchtigen Begleitstoffen. Dabei findet ein langsames u. mäßiges Cracken statt unter Vermeidung einer zu starken Bldg. von gasförmigen Prodd. u. unter Erhöhung der Bldg. von fl. Anteilen. Die Vorr. besteht aus einem in einem Ofen befindlichen, allseitig erhitzbaren Zylinder, welcher einen abnehmbaren Kolonnenaufsatz hat. Die Kolonne besitzt etwa in ihrer mittleren Höhe einen Ablauf für die fl. Anteile. Der obere Abschluß des Aufsatzes wird durch eine stark geneigte Fläche gebildet. Der in den abziehenden Gasen enthaltene H₂S wird mit festem Alkali oder durch Alkalilauge gebunden, wobei das Bzl. nicht zurückgehalten werden soll. — Zeichnung. (F. P. 914 272 vom 9/4. 1945, ausg. 3/10. 1946.) 808.8197

Edeleanu-Gesellschaft m. b. H., Deutschland, *Verfahren zur Herabsetzung des Erstarrungspunktes von paraffin- oder goudronhaltigen Mineralölen* oder ihren Destillationsprodd. durch schwache therm. Zers. bei Temp. bis 430° nach Zusatz von niedrigd. KW-stoff-Ölen in einer Menge bis zu 30%. Zweckmäßig wird die Wärmebehandlung bzw. das Cracken in Ggw. von alkal. Katalysatoren, z. B. von Magnesit oder gebranntem Kalk, durchgeführt. (F. P. 894 586 vom 11/5. 1943, ausg. 28/12. 1944. D. Prior. 29/5. 1942.) 808.8197

Standard Oil Development Co., übert. von: **Brook J. Smith**, V. St. A., *Thermisches Cracken von flüssigen schweren Kohlenwasserstoffen* durch Erhitzen in Heizschlangen unter Zuführung von überhitztem Wasserdampf. Die KW-stoff-Umwandlung findet in mehreren nacheinander geschalteten Arbeitszonen statt, in denen teilweise Trennung der leichten u. schweren Anteile durch Kondensation u. Wiedererhitzen stattfindet. Dabei entstehen bes. niedrigsd. ungesätt. KW-stoffe, wie Äthylen, Propylen, Butylen u. Butadien. Die Verwendung eines Katalysators ist dabei nicht vorgesehen. — An Hand von zwei Zeichnungen ist die techn. Durchführung des Verf. eingehend beschrieben. (F. P. 913 824 vom 30/8. 1945, ausg. 20/9. 1946. A. Prior. 2/1. 1941.) 808.8197

Standard Oil Development Co., übert. von: **Walter G. Scharmann**, V. St. A., *Durchführung von chemischen Reaktionen* in Ggw. einer gekörnten oder fein verteilten festen M., welche ununterbrochen oder mit Unterbrechung durch die Reaktionskammer wandert, unter Regelung der Arbeitstemperatur. Es handelt sich bes. um das katalyt. Cracken von KW-stoffen, welches infolge des schnellen Unwirksamwerdens des Katalysators ein häufi-

ges Regenerieren desselben erforderlich macht. Der Katalysator wird vor dem Einleiten in den Reaktionsraum zum Teil durch den den Reaktionsraum verlassenden Katalysator vorgewärmt. Ein Teil des den Reaktionsraum verlassenden Katalysators wird nach Abgabe der Wärme wieder in den Reaktionsraum zurückgeführt, um darin wieder Wärme zu absorbieren. Zum Regenerieren des Katalysators in der Reaktionskammer wird dieser in fein verteiltem Zustande mit einem oxydierenden Gase abgebrannt u. in ununterbrochenem Arbeitsgang aus der Regenerierzone abgezogen. Der gekühlte Katalysator wird zur Temperaturregelung teilweise wieder in die Regenerierzone zurückgeleitet. — Zeichnung. (F. P. 914 029 vom 4/9. 1945, ausg. 26/9. 1946. A. Prior. 15/6. 1940 u. 10/4.) 1941.) 808.8197

Standard Oil Development Co., übert. von: **Paul E. Kühl**, V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur katalytischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen*, bes. zum Cracken von höhermol. Petroleum-KW-stoffen in der Dampfphase in inniger Berührung mit einem fein verteilten Katalysator, wobei die gas- oder dampfförmigen KW-stoffe von unten her in der Reaktionszone den Katalysatorpartikeln im Gegenstrom entgegengeführt u. die Reaktionsprodd. im oberen Teil der Reaktionszone unter Mitführung von feinen Katalysatorpartikeln abgeleitet werden. Die abgetrennten Katalysatorpartikeln werden mit einem Regeneriergas, z. B. mit Luft oder einem anderen sauerstoffhaltigen Gas, gemischt u. in gleicher Richtung durch die Regenerierkammer hindurchgeleitet. Der regenerierte Katalysator wird danach von dem Regeneriergas getrennt u. dann in den oberen Teil der Reaktionskammer eingeführt. — Das Verf. ist auch zum Reformieren, Dehydrieren, Polymerisieren von KW-stoffen, sowie zur Behandlung von Ölschiefer u. Ölsand geeignet. (F. P. 913 211 vom 7/8. 1945, ausg. 2/9. 1946. A. Prior. 24/5. 1944.) 808.8197

Standard Oil Development Co., übert. von: **Warren K. Lewis** und **Edwin R. Gilliland**, V. St. A., *Verfahren zur Durchführung von chemischen Reaktionen*, bes. zur katalyt. Umwandlung von KW-stoff-Ölen, wobei die Ausgangsstoffe in fein verteiltem Zustande mit einem Gas in die Reaktionszone geleitet werden. Dabei läßt man das Gas in den unteren Raum der Reaktionszone einströmen u. darin mit solcher Geschwindigkeit aufsteigen, daß ein Teil der festen Katalysatorpartikeln in einer Menge von mindestens 3 Vol.-% mitgerissen wird. Die in den Katalysatorraum eingebrachten Teilchen von verschied. Größe betragen mengenmäßig ca. 3—15 Vol.-%, bezogen auf die Gasmengen. An Stelle des Gasstrom auf einmal in den unteren Teil der Reaktionszone einzuleiten, kann man auch das Gas durch mehrere Kanäle zuführen. Dabei ist vorgesehen, daß die einzuführenden festen Katalysatorpartikeln vor ihrem Eintritt in den Reaktionsraum mit dem Gas gemischt u. darin suspendiert werden. Bei der Anwendung dieses Verf. zum Cracken von KW-stoffen wird der Zustrom des Crackkatalysators in den Reaktionsraum unabhängig von der zugeführten Menge des Öles geregelt. — Zeichnung. (F. P. 914 422 vom 12/9. 1945, ausg. 8/10. 1946. A. Prior. 3/1. 1940.) 808.8197

Standard Oil Development Co., übert. von: **James E. Moise**, V. St. A., *Katalytische Umwandlung, besonders Cracken von Kohlenwasserstoffen* unter Verwendung von pulverförmigen Katalysatoren, welche zu einem beträchtlichen Teil aus gröberen u. daneben aus feinerem Material bestehen. Z. B. besteht der Katalysator zu wenigstens 70% aus Teilchen von einer Größe von 20—200 μ . Diese Regelung der Körnchengröße gestattet eine leichte Trennung des größten Teiles des Katalysators von dem die Reaktionszone verlassenden Gas-Dampf-Gemisch. Außerdem ist die von dem Katalysator zurückgehaltene Ölmenge wesentlich geringer als bei einem feinst verteilten Katalysator. (F. P. 913 008 vom 31/7. 1945, ausg. 27/8. 1946. A. Prior. 31/8. 1940.) 808.8197

Standard Oil Development Co., übert. von: **Gerald C. Commolly**, *Verfahren zum Cracken von Kohlenwasserstoffölen* unter Verwendung eines Katalysators, welcher die Oxyde von Si, Mg u. Al enthält. Der Katalysator wird hergestellt, indem zunächst ein trockenes Gel von SiO_2 u. Al_2O_3 u. ein trockenes Gel von SiO_2 u. MgO bereitet wird. Diese beiden Gele werden gemischt, so daß der Geh. an SiO_2 größer ist als der an MgO u. Al_2O_3 zusammen u. der Geh. an MgO wiederum größer ist als der von Al_2O_3 . — Gewaschenes SiO_2 -Hydrogel wird in eine Lsg. von *Al-Nitrat* eingetragen, welche eine Konz. besitzt, daß das Verhältnis von SiO_2 zu Al_2O_3 ca. 12,5 : 1 beträgt. Das mit der Lsg. getränkte Hydrogel wird abgepreßt u. bei einer Temp. unterhalb 100° langsam getrocknet. Durch allmähliches Erhitzen bis zu 455° u. Erhaltung dieser Temp. ca. 4 Stdn. wird die M. aktiviert. — Daneben wird in gleicher Weise ein Gelgemisch von SiO_2 u. MgO , welches ca. 35% MgO enthält, hergestellt. Nach dem Trocknen wird dieses Gemisch bei ca. 705° aktiviert. Hiervon werden 80 Teile mit 20 Teilen des ersten SiO_2 - Al_2O_3 -Gemisches zusammengegeben u. gemahlen. Nach einem anderen Beispiel werden 60 Teile SiO_2 - MgO mit 40 Teilen SiO_2 - Al_2O_3 gemischt. — Das Crackprod. enthält hauptsächlich neben Olefinen auch arom. Produkte. (F. P. 913 543 vom 23/8. 1945, ausg. 12/9. 1946. A. Prior. 31/8. 1940.) 808.8197

Standard Oil Development Co. (Erfinder: **Horner Z. Martin**, V. St. A.), *Regenerieren von Kontaktmassen von der Behandlung und Umwandlung von Kohlenwasserstoffen*, u. zwar von solchen Katalysatoren, welche mit Kohleteilchen beladen u. dadurch unwirksam geworden sind. Man arbeitet in mehreren Kammern, wobei das Regenerieren mit verhältnismäßig großer Gasgeschwindigkeit durchgeführt wird, während in den Reaktionskammern bei langsamerer Durchsatzgeschwindigkeit gearbeitet wird. Die Zahl der Reaktionskammern ist unbeschränkt. Während gewisser Arbeitsperioden wird zeitweilig eine Reaktionskammer der Regenerierung unterworfen, während die anderen Reaktionskammern noch im Reaktionskreislauf bleiben. Das Regenerieren des Katalysators geschieht in derselben Kammer wie die katalyt. Behandlung. — Zeichnung. (F. P. 917 264 vom 13/11. 1945, ausg. 31/12. 1946. A. Prior. 14/9. 1940.) 808.8197

Appleby-Frodingham Steel Co., Ltd. und **Harold P. Stephenson**, *Raffinieren von Rohbenzol* durch Fraktionieren, wobei Fraktionen abgetrennt werden, welche aus Bzl. u. Toluol bestehen, u. wobei ein Naphtharückstand übrigbleibt. Die Benzol- u. Toluolfraktionen werden getrennt mit einer möglichst geringen Säuremenge, u. zwar die Benzolfraktion mit 4% Säure u. die Toluolfraktion mit 2,5% Säure gewaschen. Danach werden die Fraktionen nochmals destilliert. (E. P. 569 003, ausg. 1/5. 1945.) 808.8203

Alfred Claude Jessup, Frankreich, *Umwandlung von Mineralölen in aromatischen Kohlenwasserstoffe* durch Überleiten der Öle im Dampfzustande bei 500–800° über einen Hydrierungs- u. Dehydrierungskatalysator in Form von Metallen, wie Fe, Cu, Cr, Ni, Co, Gemische u. Legierungen davon, oder von Oxyden des Zr, Th, Ce, Hf oder Metallen der seltenen Erden. An Stelle der KW-stofföle kann man auch von *niedermol. Olefinen* ausgehen, z. B. von *Butylen* oder *Propylen*, oder von Gasgemischen, welche solche Olefine enthalten, z. B. Crackgase von Mineralölen. Dabei entstehen bes. *Bzl.*, *Äthylbenzol*, *Styrol* u. *Naphthalin*, sowie *Phenanthren* u. *Anthracen*. — *Gasöl* wird durch ein Stahlrohr von 2 m Länge u. 7 cm Durchmesser, welches mit 4 Teilen aktivierten Eisen-Drehspänen u. 1 Teil Cu-Drehspänen gefüllt ist, bei 650° hindurchgeleitet. Das Reaktionsgemisch liefert 344 g eines fl. Prod., welches 48% eines leichten KW-stoff-Gemisches enthält. Letzteres gibt beim Fraktionieren ein Destillat vom Kp. 60–90°, welches 80% Bzl. u. 20% Toluol enthält. Gesamtmenge 37% des Leichtöles. Die höhere Fraktion, Kp. 90–120°, enthält 20% Bzl., 80% Toluol u. etwas Äthylbenzol. Gesamtmenge 44% des Leichtöles. (F. PP. 912 464, 912 465 u. 912 466, alle drei vom 17/1. 1940, ausg. 9/8. 1946.) 808.8203

Thekath K. Nair, *Vergasung von schweren flüssigen Brennstoffen* in Form von Mineral- oder pflanzlichen Ölen oder von Gemischen davon. Die Öle werden auf eine erhitzte Platte in Ggw. einer beschränkten Luftmenge gespritzt. Auf diese Weise werden die Öle für den Betrieb von Brennkraftmaschinen geeignet gemacht. (E. P. 568 519, ausg. 9/4. 1945.) 808.8213

Société Générale des Huiles de Pétrole und Compagnie de Produits Chimiques & Electro-Métallurgiques Alais, Frogès & Camargue (Erfinder: **Alfred Champagnat**, **Roger Willer** und **Raymond Rabot**), Frankreich, *Herstellung von wertvollen Schmiermitteln aus hydroxylgruppenhaltigen fetten Ölen*, bes. aus *Ricinusöl*, durch vollständige oder teilweise Veresterung der Hydroxylgruppe mit aromat. Säurechloriden oder -anhydriden, bes. mit *Benzoylchlorid* (I), in Ggw. eines Lösungsm. u. eines HCl-bindenden Metalles oder Metall-oxyds. — 200 (g) *Ricinusöl* (Hydroxylzahl 154) werden in 300 ccm Bzn. (Kp. 100–120°) gelöst u. mit 50 g I u. 35 Zn-Staub verrührt. Danach wird 18 Std. unter Rückfluß gekocht u. absetzen gelassen. Die obere Ölschicht wird filtriert u. das Lösungsm. abdestilliert. Man gewinnt 235 g eines viscosen Öles, welches eine große Stabilität gegen Oxydationswrgk. besitzt. Von dem Öl werden 20% mit 80% eines gereinigten Mineralöls (60 cP Viscosität bei 37,8°) gemischt, dabei wird ein stabiles *Schmieröl* erhalten. (F. P. 908 422 vom 5/7. 1944, ausg. 9/4. 1946.) 808.8221

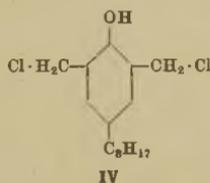
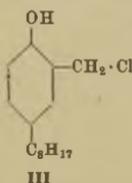
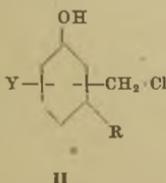
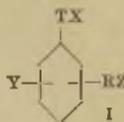
* **Standard Oil Development Co.**, *Schmieröle* aus Rohpetroleum durch Dest. unter Gewinnung einer Fraktion vom Kp. 400–650° F (204–343° C) bei 1 mm Druck u. durch anschließende Extraktion mit Lösungsmitteln in einem zweistufigen Verfahren. Das Lösungsm. in der ersten Stufe hat ein geringeres Lösungsvermögen für Mineralöle als das in der zweiten Stufe. Man erhält ein Schmieröl, welches frei ist von Anteilen mit einer Viscosität außerhalb des Indexintervalls von 85–110. (E. P. 564 195 vom 18/9. 1944.) 808.8221

Henry Woudhuysen und **Gustave Bajol**, Frankreich, *Dampfmaschinenöl*, bes. für Lager, bestehend aus gewöhnlichem Schmieröl, dem ein lösl. machendes Öl zugesetzt wird oder welches durch andere Zusätze lösl. gemacht wird. — Nach dem Beispiel besteht das Öl aus: 16 (%) fl. Fettsäuren, 79 Mineralöl von 18 Engler bei 50°, 4 Neutralisationsmittel u. 1 Alkali; oder aus: 10 (%) fl. Fettsäuren, 85 Mineralöl von 6,5 Engler bei 50°, 4 Neutralisationsmittel u. 1 Alkali. (F. P. 890 509 vom 22/7. 1942, ausg. 10/2. 1944.) 808.8221

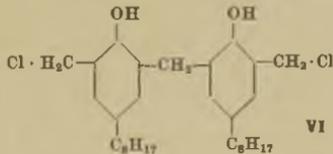
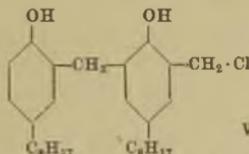
Standard Oil Development Co., übert. von: Louis A. Mikeska und Allen R. Kittleson, V. St. A., Verbesserung der Eigenschaften von Mineralschmierölen durch Zusatz von geringen Mengen *Oxybenzolverb.* u. *Alkylderiv.* davon, welche die allg. Formel I besitzen, worin T ein negatives Element der 6. Gruppe bedeutet, X ist H oder ein organ. Rest oder der Rest einer Ammoniumbase oder ein Metall; Y ist H

oder eine organ. Gruppe; R ist eine zweiwertige Alkylenbindung $\text{H}-\text{C}-\text{R}'$,

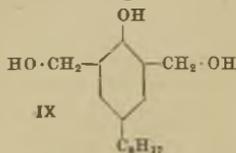
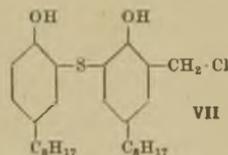
worin R' gleich H oder ein Alkyl- oder Arylrest ist; Z ist ein Radikal oder ein anorgan. negatives Element. — Die in Frage kommenden Zusatzmittel werden z. B. in folgender Weise hergestellt: Trockene HCl wird in eine Suspension von 75 (Gewichtsteilen) *Paraformaldehyd* in 200 eines inerten Lösungsm., z. B. Bzl., bei 25–35° während 2–3 Std. unter gewöhnlichem Druck so schnell wie möglich eingeleitet. Dabei erhält man eine benzol. Lsg. der folgenden Chlorätherverb. $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$, $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$ u. $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$. Zu diesem Gemisch gibt man 206 g *Diisobutylphenol* (*Isooctylphenol*) u. erhöht die Temp. auf 50°. Man rührt bei dieser Temp. 2–3 Std. unter Durchleiten eines trockenen HCl-Stromes. Danach wird der überschüssige Formaldehyd herausgewaschen, u. zwar zunächst mit konz. wss. HCl u. danach mit kaltem Wasser. Nach dem Trocknen der benzol. Lsg. u. Abdest. des Bzl. unter Vakuum bei Temp. bis 70° hinterbleibt ein viscoses Öl, welches 12–15% Cl enthält. Der Cl-Geh. läßt sich durch Bemessung der angewandten Menge Formaldehyd u. Phenolverb. regeln. Dabei erhält man Verb. der allg. Formel II, worin R bes. eine Alkylgruppe mit 4 u. mehr C-Atomen ist; Y ist H oder ein organ. Rest, bes. eine Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe, welche gegebenenfalls substituiert sind. Dazu gehören z. B. folgende Verb.: *Chlormethyl-diisobutylphenole* von der Formel III u. IV,



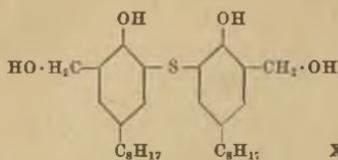
ferner *Chlormethyl-bis-(diisobutylphenoxy)-methan* (V) u. *Bis-(diisobutylchlormethyl-oxylphenoxy)-methan* (VI). Das erhaltene ölige Gemisch von Prodd. wird mit PAe. verd. u. auf 0°



abgekühlt. Dabei kryst. das *Bis-(2-oxyl-3-chlormethyl-5-diisobutylphenyl)-methan* in weissen Krystallen aus. 30% des Rohprodukts. — Wird das vorherbeschriebene Chloräthergemisch in benzol. Lsg. an Stelle von Diisobutylphenol mit *Diisobutylphenolsulfid* (221 Gewichtsteile) umgesetzt, so erhält man ein Prod. mit einem Chlorgeh. von 6–7,5%, welches zum größten Teil dem *Sulfid des Chlormethyl-diisobutylphenols* VII entspricht. — Läßt man Formaldehyd auf Alkylphenole in einem wss. alkal. Medium einwirken, so entstehen Alkyl-oxylbenzyl-deriv. gemäß dem folgenden Beispiel: In eine Lsg. von 250 (g) NaOH in einem Gemisch von 2000 ccm W. u. 800 ccm Methylalkohol werden 236 *Diisobutylphenol* eingetragen u. danach 314 einer 37%ig. wss. Formaldehyd-lsg. zugegeben. Das Gemisch bleibt 3 Tage stehen u. wird dann mit etwas überschüssiger verd. wss. HCl angesäuert. Dabei findet Schichtenbld. statt. Beim Aufarbeiten gewinnt man daraus das *2,6-Dioxymethyl-4-diisobutylphenol* (IX). — Eine Lsg. von 40(g) NaOH in 250 ccm W. wird in eine Lsg. von 221 *Diisobutylphenolsulfid* in 350 ccm Dioxan eingetragen, u. danach werden 122 einer 37%ig. wss. Formaldehyd-lsg. zugesetzt. Man läßt 4 Tage stehen u. säuert danach schwach an. Man gewinnt daraus 225 g eines hellgelben viscosen Öles, welches nach der

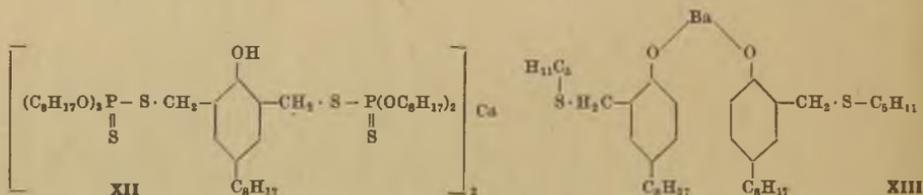


Analyse das *Sulfid des Bis-(oxymethyl)-diisobutylphenols* (X) darstellt. — Bei Verwendung

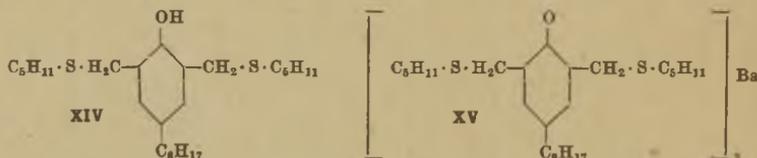


X

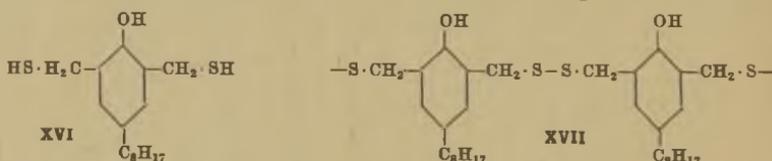
man das Ca-Salz einer Thiophosphorsäureesterverb. der Formel XII. — Man trägt *Amylmercaptan* in eine Na-Äthylat-Lsg. ein u. setzt 2-Oxy-3-chlormethyl-5-diisobutylphenylmethan, in Dioxan gelöst, zu. Nach 1½ std. Kochen läßt man über Nacht stehen u. gießt unter Neutralisation mit verd. HCl auf Eis. Man gewinnt ein hellgelbes Öl, welches in das *Ba-Salz* übergeführt wird. Dieses hat die Formel XIII. — 133 (g) 2.6-Dioxy-



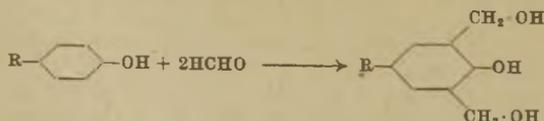
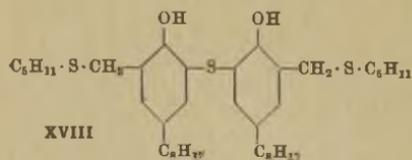
methyl-4-diisobutylphenol, 150 *Amylmercaptan* u. 300 ccm Xylol werden unter Rückfluß erhitzt, wobei das gebildete Reaktionswasser (17 ccm) entweicht. Danach werden das Xylol n. das überschüssige Mercaptan unter vermindertem Druck abdestilliert. Man erhält dabei



223 g *Bis-(amylthiomethyl)-diisobutylphenol* (XIV), dessen Ba-Salz die Formel XV hat. Aus *Bis-(chlormethyl)-diisobutylphenol* entsteht mit einer alkoh. Lsg. von NaSH nach einstd.



Rühren eine Mercaptanverb. von der Formel XVI u. daneben eine polymere harzartige Verb. XVII. — 125 (g) *Bis-(oxymethyl)-diisobutylphenol*, 40 *Amylmercaptan*, 400 ccm Toluol u. 1 p-Toluolsulfonsäure werden unter Rückfluß erhitzt, wobei das Reaktionswasser entweicht. Beim Aufarbeiten erhält man ein viscoses Öl von der Formel XVIII. Die Hydroxylwasserstoffatome in den Alkylphenolen können durch Metallatome ersetzt werden, durch Behandlung mit Formaldehyd entstehen aus den alkylierten Phenolen die entsprechenden alkylierten Dimethylolphenole gemäß der Formel



(F. P. 917 266 vom 13/11. 1945, ausg. 31/12. 1946. A. Prior. 1/1. 1942.)

808.8221

Ruhrchemie Akt.-Ges., Deutschland, *Erhöhung der Alterungsbeständigkeit von synthetischen Schmierölen*, die durch Kondensation von Olefingemischen in Ggw. von AlCl₃ erhalten werden. Man behandelt die Öle bei ca. 170° ziemlich lange, z. B. 3 Stdn., mit geringen Mengen, z. B. 0,75% AlCl₃, u. elementarem S (0,1%), dann bei der gleichen Temp.

mit einem Gemisch von Walkerde (I) (2%) u. ZnO (1%) bzw. MgO; oder mit einem Gemisch aus I u. metall. Zn, erhitzt dann längere Zeit (4 Stdn.) auf ca. 260° u. dest. die Öle im Vakuum. — Beispiel. (F. P. 898 692 vom 11/10. 1943, ausg. 3/5. 1945. D. Prior. 21/9. 1940.) 832.8221

Consortium für Elektrochemische Industrie G. m. b. H. (Erfinder: Erich Schaeffer), Deutschland, *Schneid- und Bohröle*. Man verwendet die chlorierte Verb. C_4Cl_6 , Kp. 710 211°, F. —19°, entweder in reinem Zustand oder in wss. Emulsion. Zur Erhöhung der Viskosität können carboxylgruppenhaltige Celluloseäther zugefügt werden. Die Emulsionen lassen sich mit anderen Schneidölen vermischen. — Z. B. wird ein Gemisch aus 95% C_4Cl_6 u. 5% Ca-Stearat auf das 10—20fache in W. verdünnt. (F. P. 900 856 vom 29/12. 1943, ausg. 11/7. 1945, D. Prior. 30/12. 1942.) 832.8221

* **Anglo-Saxon Petroleum Co. Ltd.**, Cyril H. Barton und Thomas P. Hughes, *Herabsetzung der Schaumbildung in Schmierölen* durch Zusatz von 0,01—0,10% Ca-Seifen von Wollölen oder von 0,1—0,5% der Na-Alkylder der H_2SO_4 mit einer Alkylgruppe von mehr als 10 C-Atomen. (E. P. 564 281 vom 21/9. 1944.) 808.8221

George-Louis-Jacques Bernuzeau, Frankreich, *Magnetisches Filter*. Zur Entfernung von Metallteilen aus gebrauchten Schmierölen werden diese von unten nach oben durch einen horizontal stehenden Metallzylinder geleitet, der an beiden Enden eine Serie von permanenten Magneten trägt. Dazwischen befindet sich eine Anzahl geneigter Metallsiebe, die unter sich parallel angeordnet sind u. deren Maschengröße von unten nach oben abnimmt. (F. P. 915 450 vom 25/5. 1945, ausg. 6/11. 1946.) 805.8221

Adrien Hess, Frankreich, *Gewinnung eines Schmiermittels aus Zellstoffablaugen* unter Zusatz von *alkal. Pflanzenextrakten*, z. B. von Flechten, u. Natronlauge. — Es sind z. B. folgende Mengen angegeben: Man stellt ein Gemisch aus 40 (kg) Pflanzenextrakt, 50 Zellstoffablaugen u. 10 NaOH her; der Wassergeh. beträgt 80%. (F. P. 891 170 vom 11/9. 1942, ausg. 29/2. 1944.) 808.8223

Napoléon Prosper Marie Hermans, Belgien, *Gewinnung technisch wertvoller Produkte aus ölharzhaltigen Pflanzen* der Gattung Guttiferen u. Burseraceen, bes. aus *Symphonia globulifera*, durch therm. Behandlung der Oleoharze, Früchte oder ölharzartige Stoffe dieser Pflanzen unter Gewinnung von Brennstoffen, Schmiermitteln u. Fettstoffen. Die therm. Behandlung besteht bes. in der Dest., gegebenenfalls mit anschließender fraktionierter Dest. u. Raffination oder in der Hydrierung, gegebenenfalls nach vorangegangener Destillation. — Bei der Dest. von aus dem lebenden Stamm von *Symphonia globulifera* durch Anschneiden gewonnenem Ölharz bei steigenden Temp. bis 750° werden aus einer Tonne Rohprod. gewonnen: 130 (kg) = 102 cbm Gas, 35 W., 820 *prim. Ölfraktion*, 25 Leichtessenz (kondensiert bei —60°), 200 Koks. — Das Gas enthält pro cbm 5262 Kalorien u. entspricht einem guten *Leuchtgas*. Der *Koks* ist als Brennstoff verwertbar. Er enthält 11,57% Aschebestandteile. Die *prim. Ölfraktion* ist das wertvollste Produkt. Bei der fraktionierten Dest. werden Fraktionen gewonnen, die 3(%) bis 110°, 11 zwischen 110 u. 200°, 9,5 zwischen 200 u. 250°, 16,0 zwischen 250 u. 300°, 45 zwischen 300 u. 450°, 15,5 Weichteer als Rückstand liefern. Die Destillate bestehen zum größten Teil aus ungesätt., bes. Äthylen-KW-stoffen, welche durch Hydrierung leicht in gesätt. KW-stoffe übergehen. Aus den erhaltenen Prodd. lassen sich durch weitere chem. Behandlung wertvolle techn. Prodd. gewinnen, bes. *Fettstoffe, Schmieröle, Äther, Alkohole u. Brennstoffe*. (F. P. 910 022 vom 29/3. 1945, ausg. 24/5. 1946. Belg. Prior. 4/9. 1941.) 808.8223

Société des Huiles Aniar (Soc. An.), Frankreich, *Herstellung eines konsistenten Schmiermittels* aus KW-stoff-Schmierölen durch Zusatz von *Erdalkali- oder Mg-Salzen der sauren Phthalsäurealkylester*. — Zur Herst. eines Stauffer-Fettes verwendet man z. B. das *Ca-Salz des sauren Phthalsäureäthylesters*. Dieses wird hergestellt aus 74 (kg) *Phthalsäureanhydrid*, 25 A. (95—96% ig) u. 74 gereinigtem Anthracenöl, welche zusammen 5—6 Stdn. auf 90 bis 95° erhitzt werden. Nach Beendigung der Veresterung werden 320 kg gereinigtes Anthracenöl zugesetzt, u. anschließend wird mit Kalk bei 60—70° neutralisiert. — In einem weiteren Beispiel wird das *Ca-Salz des sauren Phthalsäureisoamylesters* verwendet. (F. P. 893 973 vom 4/2. 1943, ausg. 11/12. 1944.) 808.8223

Standard Oil Development Co., übert. von: **Arnold J. Morway, John C. Zimmer, Alan Beerbower und Ralph E. Darley**, V. St. A., *Herstellung von Schmierfetten* aus einem *Mineralschmieröl* durch Zusatz von 2—25% einer *Kalkseife* einer *höhermol. Fettsäure*. — Man mischt z. B. ein Schmieröl mit Kalkhydrat u. erhitzt die entstandene Suspension auf 79—93°. Dazu gibt man eine Lsg. von *Ölsäure* in Mineralöl u. hält die Temp. auf 65—93°, bis die Verseifung beendet ist. Danach gibt man noch weitere Öl-mengen zu u. kühlt dabei gleichzeitig die M. ab, um sie bei Temp. zwischen 71 u. 49° abzulassen. — Ein Ansatz Schmierfett enthält danach 8 (%) *Ölsäure*, 1,0 Kalkhydrat

u. 91 Schmieröl. — Zeichnung. (F. P. 917 265 vom 13/11. 1945, ausg. 31/12. 1946. A. Priorr. 10/6. 1940 u. 5/9. 1942.) 808.8223

Standard Oil Development Co., übert. von: **A. J. Morway** und **John C. Zimmer**, Schmiermittel, welches in der Wärme u. in der Kälte seine Konsistenz behält, bestehend aus 50—90% Schmieröl u. 10—50% einer neutralen *Ba-Seife*, z. B. von *Ölsäure* oder *Tranfettensäuren*. Als Schmieröl ist z. B. „Coastal“ genannt. (F. P. 914 094 vom 6/9. 1945, ausg. 27/9. 1946.) 808.8223

Standard Oil Development Co., V. St. A., *Hochdruckschmiermittel*. Zur Herst. von druck- u. wärmebeständigen Schmiermitteln mit niedrigem Stockpunkt, die keinen S abspalten, setzt man Mineralschmierölen eine geringe Menge eines Kondensationsprod. aus Na-Mercaptiden (I) u. chlorierten organ. Verb. (II) zu. An Stelle von I verwendet man vorzugsweise Alkali- oder Erdalkalimercaptide, z. B. *Na-Amylmercaptid* u. *Na-Butylmercaptid*, ferner die entsprechenden K-, NH₄-, Ca-, Ba- u. Sr-Verb., gegebenenfalls unter Zusatz von S, an Stelle von II chlorierte Paraffine, Ester, Säuren, Ketone, Furfurylverb., vorzugsweise jedoch chlorierte arom. KW-stoffe. Es können bei der Kondensation auch *Phosphorsulfide*, z. B. P₄S₃, P₂S₅ u. PSCl₃, zugesetzt werden. Als arom. KW-stoffe verwendet man bes. solche, die durch Extraktion mit Cl enthaltenden Lösungsmitteln, mit Phenol, Nitrobenzol, Furfurol oder Kresolen oder mit dem sogenannten Edeleanu-Extrakt aus Petroleumdestillationsprod. oder Steinkohlenteer gewonnen worden sind, z. B. *Alkylbenzole* u. *Alkyl-naphthaline*. (F. P. 914 758 vom 24/9. 1945, ausg. 17/10. 1946. A. Prior. 8/5. 1940.) 805.8223

Texaco Development Corp., übert. von: **Oney Puryear** und **Harry Virgil Ashburn**, V. St. A., *Herstellung eines Schmierfettes* auf der Basis von Lsgg. von *Lithiumverb.*, bes. von *Lithiumseifen* einer *Oxyfettensäure*, z. B. der *12-Oxystearinsäure*, in Mineralschmierölen. — 970 g LiOH u. 6 kg W. werden auf 77° erwärmt, in die erhaltene Lsg. werden 10 kg eines schwach raffinierten *Mineralöls* u. 6,8 kg *12-Oxystearinsäure* eingerührt. Nach 5 Stdn. bei 77—88° ist die Verseifung beendet. Darauf wird bei 132° entwässert u. zur Erleichterung des Rührens zeitweise zusätzliches Mineralöl zugegeben. Nach 4 Stdn. ist bei Temp. zwischen 132 u. 140° die Entwässerung beendet. Danach werden bei 88° weitere Mengen Mineralöl zugegeben, wobei auch eine Lsg. von 150 g *Phenyl-α-naphthylamin* (I) in Mineralöl zugesetzt wird, so daß 22,68 kg Öl in der M. enthalten sind. Nach der Probenahme u. zur Beendigung der Umsetzung werden zu der M. bei 77° noch 209 g Oxystearinsäure u. eine Lsg. von 0,5% I in 1,360 kg Mineralöl zugesetzt, wobei die Temp. sinkt. Die Verb. I wird als Alterungsschutzmittel zugesetzt. — In einem weiteren Beispiel wird eine *Lithiumseife* mit *hydriertem Ricinusöl* (V.Z. 182) hergestellt u. diese in Mineralöl gelöst. — Als Schmiermittellösungsvermittler können außer Mineralöl auch synthet. Schmieröle, welche durch Cracken u. Polymerisieren nach dem FISCHER-TROPSCH-Verf. gewonnen wurden, oder andere synthet. öltartige Verb. verwendet werden. Zu den letztgenannten Verb. gehören z. B. die aliph. Ester von Dicarbonsäuren, wie Sebacinäurealkylester, ferner höhermol. aliph. Äther, wie n-Hexyläther, u. Ester von arom. Carbonsäuren, wie die Alkylester der Benzoe- u. Phthalsäure. — Die erhaltenen Schmierfette besitzen eine große Beständigkeit gegen oxydative Einfl. u. bei tiefen Temp., z. B. bei —50 bis —75°. Sie werden bes. als Schmiermittel für Kommandogeräte in Flugzeugen verwendet. (F. P. 917 111 vom 8/11. 1945, ausg. 26/12. 1946. A. Priorr. 10/8. 1944, 17/4. u. 3/5. 1945.) 808.8223

Deutsche Erdöl-Akt.-Ges. und Edeleanu-G. m. b. H., Deutschland, *Wiedergewinnung von trockenen Chlorkohlenwasserstoffen*, die bei der Entparaffinierung von Mineralölen, Teeren u. ihren Destillaten als Lösungsm. dienen, z. B. *Dichloräthan*. Das in dem Mineralöl usw. enthaltene W. wird aus dem im Kreislauf befindlichen Lösungsm. kontinuierlich entfernt, u. zwar in dem Maße, in dem es in die Entparaffinierungsanlage gelangt. Man erreicht dadurch, daß sich in dem zirkulierenden Lösungsm. keine größere Menge W. befindet, als bei unterhalb —20° darin gelöst ist, d. h. etwa 0,03%. Die Abtrennung wird dadurch erreicht, daß etwa die ersten 10% des verdampfenden Lösungsm. für sich kondensiert u. durch ein Trocknungsmittel, z. B. CaCl₂, filtriert werden. Es genügt häufig, die aus der Verdampfung des bei der Entparaffinierung anfallenden Filtrats herrührenden Lösungsmitteldämpfe zu trocknen; mitunter ist es aber zweckmäßig, auch die ersten Lösungsmittelfractionen, die aus dem Paraffinkuchen stammen, getrennt zu kondensieren u. zu trocknen. Das Verf. wird vorzugsweise in Gruppen von mehreren Verdampfern durchgeführt. (F. P. 895 702 vom 18/6. 1943, ausg. 1/2. 1945. D. Prior. 21/7. 1942.) 832.8227

Louis Charles Frédéric Pechin, Frankreich, *Umwandlung von pflanzlichen und tierischen Ölen* in höhermol. Fettstoffe, Teer- u. asphalt. Stoffe, wie sie aus Petroleumölen erhältlich sind. Die Öle werden zunächst mit einer Na-Silicat-Lsg. erhitzt, darauf in Ggw.

von Ni hydriert u. zum Schluß mit Metallchloriden, wie $ZnCl_2$, oder mit Schwefel oder Schwefelverbb., wie Chlorschwefel, erhitzt. — Die pflanzlichen oder tier. Öle werden mit einer Na_2SiO_3 -Lsg., darauf nach Zusatz von $NiCl_2$ mit H_2 behandelt u. nach weiterem Zusatz von $ZnCl_2$ auf 360—400° erhitzt. Man erhält ein *Schmierfett* mit den Eigg. u. Konstanzen eines Petroleumfettes. — Das Öl wird zunächst mit Na-Metall behandelt, darauf hydriert u. nach Zusatz von Schwefelblume auf 360—400° erhitzt. Man erhält ein *asphalt. Teer-* oder *Bitumenprod.* mit den Eigg. von Petrolteer. (F. P. 903 145 vom 13/6. 1942, ausg. 25/9. 1945.) 808.8229

Henri Louis Plassat und **Paul Raymond Plassat**, Frankreich, *Gewinnung von stabilen öligen, pastenförmigen oder krystallinen Substanzen aus Steinkohlengoudron* oder Fraktionen davon, welche oxydierbare, polymerisierbare oder kondensierbare Bestandteile enthalten, durch natürliche oder künstliche Alterung, welche durch Oxydation, Schwefelung, Polymerisation, Kondensation oder längeres Erhitzen erreicht wird. Dabei werden die unbeständigen Stoffe verändert, u. es entstehen Teere oder höhermol. Harz- oder Asphaltstoffe. — Man behandelt Steinkohlengoudron oder rohe oder gereinigte Fraktionen davon, bes. *Anthracenöl* oder *Steinkohlenteeröl* mit Luft oder O_2 in der Kälte oder Wärme mit oder ohne Druck in An- oder Abwesenheit von Oxydations-, Polymerisations- oder Kondensationskatalysatoren. Dabei erhält man ein mehr viscoses oder sogar festes Prod., welches gegebenenfalls unter Vakuum u. gegebenenfalls unter Zuführung von Wasserdampf dest. wird. Man erhält einen *künstlichen Teer* u. außerdem ölige, pastenförmige u. kryst. Substanzen. — Anstatt zu oxydieren wird das Prod. mit Schwefel oder Chlorschwefel behandelt u. dabei ein künstlicher geschwefelter Teer mit plast. Eigg. gewonnen, welcher zur Herst. von Gegenständen mit plast. oder elast. Eigg. benutzt wird. (F. P. 898 718 vom 1/6. 1943, ausg. 4/5. 1945.) 808.8229

Aktiebolaget Separator-Nobel, Schweden, *Reinigen von Mineralölen, Schieferölen, Goudron oder ihren Fraktionen und Derivaten* durch Extrahieren mit einem selektiven Lösungsm. oder mit einem Gemisch von Lösungsmitteln u. Wasser. Als Lösungsm. dienen Furanderivate, wie Furfuraldehyd, Furfuralkohol u. Tetrahydrofurfuralkohol, ferner Phenole, Crotonaldehyd, β . β '-Dichloräthyläther, Nitrobenzol, Anilin. Diese besitzen für wasserstoffarme KW-stoffe ein besseres Lösungsvermögen als für wasserstoffreiche. Bei Zusatz von W. wird ein Hilfslösungsm. zusätzlich zugegeben. Hierfür sind geeignet ein- u. mehrwertige Alkohole, wie Methyl- oder Äthylalkohol, Glykol, Glycerin, ferner Aldehyde, wie Formaldehyd u. Acetaldehyd, sowie Ketone, wie Methyläthylketon u. Diäthylketon, u. Fettsäuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Acetessigsäure u. ihre Ester. — *Schwed. Schieferöl* wird mit Furfuraldehyd u. Methanol, gegebenenfalls unter Zusatz von 5 Vol.-% W. raffiniert. — Ebenso werden *Mineralschmierödestillate* mit einem Gemisch von Phenol-Kresol u. A. behandelt. (F. P. 911 380 vom 11/6. 1945, ausg. 5/7. 1946.) 808.8229

XXI. Leder. Gerbstoffe.

Böhme Fettchemie G. m. b. H., Deutschland, *Vorbehandlung von Häuten und Fellen*. An Stelle der bisher zusammen mit den Neutralsalzen benutzten Mineral- u. organ. Säuren werden Abwässer aus der Paraffinoxidation verwendet, die ca. 12% *Ameisensäure*, 13% *Essigsäure* u. 6% *Propionsäure*, daneben geringe Mengen von höheren Fettsäuren, Alkoholen u. Aldehyden enthalten. Diese sauren Lsgg. werden zweckmäßig mit Alkalien, NH_3 oder organ. Basen partiell neutralisiert; außerdem ist es vorteilhaft, Sulfonate von aliph. Alkoholen mit 4—10 C-Atomen zuzusetzen. Die so vorbereiteten Häute nehmen bei der Chromgerbung 10—30% mehr Chromoxyd auf als die mit den üblichen Säuren vorbehandelten. (F. P. 899 855 vom 17/11. 1943, ausg. 13/6. 1945. D. Prior. 5/11. 1942.) 805.8337

J. Meyer & Sohn, Lederfabrik A. G., Deutschland, *Gerbverfahren*. An Stelle des bei der Chromgerbung zur Bldg. komplexer Cr-Verbb. aus Chromalaun bisher verwendeten Alkaliacetats, -oxalats, -formiats u. -lactats werden Verbb. benutzt, deren Anion zur Komplexbldg. geeignet ist, deren Kation aber gleichzeitig gerbend wirkt, z. B. Al- u. Ferriverbindungen. Auf diese Weise kann an Cr gespart werden, ohne daß das Endprod. in seinen Eigg. als chromgegerbtes Material irgendwie verändert wird. Es kommen hierfür bes. das *Al-Triforiat*, *Al-Acetat* u. *Ferrioxalat* in Frage. (F. P. 899 555 vom 10/11. 1943, ausg. 5/6. 1945. D. Prior. 3/12. 1942.) 805.8337

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Chromgerbung*. Es wurde gefunden, daß es vorteilhaft ist, bei der Einbad-Chromgerbung außer den üblichen Zusätzen von NH_3 -Aldehyd-Kondensationsprod. auch noch solche von *aromat. Aminoderiv.* oder *Harnstoffderiv.* anzuwenden. Man kann dann mit Bädern arbeiten, die nur 1% Chromoxyd enthalten, diese bis zur vollständigen Erschöpfung ausnützen u. ein Leder erhalten,

das mehr als 3% Chromoxyd enthält, was nach dem „klassischen“ Einbadverf. nicht möglich ist. Man verwendet bei dem neuen Verf. z. B. Lsgg., die 16% Chromalaun u. 1,5% Hexamethylentetramin oder 5% Dimethylolharnstoff u. 3% Aldehydammoniak enthalten. (F. P. 899 751 vom 13/11. 1943, ausg. 11/6. 1945. D. Prior. 7/8. 1943.) 805.8337

* Commonwealth Council for Scientific and Industrial Research, übert. von: Francis G. Lennox und Margaret E. Maxwell, *Enzympräparate*. Angefeuchtete Weizenkleie wird in dünner Schicht auf Sieben ausgebreitet, in einem geschlossenen Behälter 2—5 Stdn. der Einw. von Dampf ausgesetzt u. dann bei 30° mit Sporen von *Aspergillus flavus oryzae* geimpft. Nach einer Incubationszeit von 2—5 Tagen bei 20—30° u. einem Wassergeh. der Luft, der in den beiden ersten Tagen nahe dem Sättigungspunkt liegt, wird die Kleie bei niedriger Temp. getrocknet u. mit W. extrahiert. Zum Einweichwasser für die Kleie werden zweckmäßig 0,4% Na-Benzolat zugesetzt u. zum Impfen der Stamm Thom 292 bis 4795 verwendet. Das Präp. ist vorzugsweise zur Verwendung in der Gerberei u. Textilindustrie bestimmt. (Aust. P. 118 850, ausg. 7/9. 1945.) 805.8345

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Synthetische Gerbstoffe*. Die Herst. der im DRP. 675 775 (C. 1939. II. 4645) beschriebenen Gerbstoffe, die durch Kondensation von *Dioxydiphenylsulfon* (I) mit *Formaldehyd* (II) u. *aromat.* oder *Ligninsulfonsäuren* (III) gewonnen werden, wird dadurch verbessert, daß man zuerst eine Kondensation von I mit II im mol. Mengenverhältnis 2:1 in Ggw. von stark wirkenden Katalysatoren durchführt, wobei ein wasserunlös. Harz mit zahlreichen CH₂-Gruppen entsteht. Dieses wird nochmals einer Kondensation unterworfen, u. zwar mit einem Gemisch von II + III; hierbei bilden sich wasserlös. Verbb., die eine dem Quebrachoextrakt ähnliche Gerbwirkg. besitzen. Man kondensiert z. B. zunächst 300 (Gewichtsteile) I mit 58 30%ig. II in einer Lsg. von 300 W. + 28 NaOH von 38° Bé durch 3std. Erhitzen auf 140° u. dann 600 des hierbei entstandenen Harzes mit 1500 Sulfitablauge von 32° Bé u. einem p_H-Wert von 8,2 u. 200 30%ig. II durch 5std. Kochen am Rückflußkühler. Das Reaktionsgemisch wird mit H₂SO₄ von 50% auf einen p_H-Wert von 3,2 gebracht u. das Reaktionsprod. mit Ammonsulfat ausgefällt. Die Menge des bei der 2. Kondensation anzuwendenden II hängt von der Zus. der Sulfitlaug ab; je höher ihr Geh. an Holzzucker ist, desto mehr II ist erforderlich. (F. P. 899 561 vom 10/11. 1943, ausg. 5/6. 1945. D. Prior. 10/7. 1942.) 805.8347

M. Adolfo Ciului, *Verfahren zur Herstellung von Kunstleder aus Haut- oder Naturllederabfällen und Verfahrensprodukte*. Nach dem neuen Verf. erhält man Kunstleder von Naturledereigg., indem man Leder- oder Hautreste oder -abfälle zu Staub zerkleinert, diesen mit Plastifizierungsmitteln, wie Polyvinylchlorid, oder mit Phenol- oder Harstoffbindemitteln verknetet u. die so erhaltene M. pulverisiert u. zu Kunstleder verpreßt. Nach einer Ausführungsform des Verf. werden 40 (Gewichtsteile) zerkleinertes Leder, 55 Plastifizierungsmittel, wie Polyvinylchlorid, u. 5 Bindemittel (Phenol oder Harnstoff) verwendet. Man färbt das Kunstleder vorzugsweise mit Metallpigmenten, die man der M. nach dem Verkneten zusetzt. Zur Herst. einer buntscheckigen Haut schneidet man aus einer Kunsthaut entsprechende Teile heraus, ersetzt sie durch gleichwertige Teile anderer Häute von verschied. Farbönen u. vereinigt dann das Ganze durch Heißpressen miteinander. (F. P. 906 433 vom 14/5. 1943, ausg. 7/1. 1946. It. Prior. 15/5. 1942.) 812.8359

* Wm. Walker & Sons Ltd., James R. Alexander, Donald Burton und Frederick Hausmann, *Schichtkörper*. Nebeneinander gestellte Plättchen, die mit einem wärmehärtbaren Harz, z. B. einem Harnstoff-CH₂O-Harz, überzogen oder imprägniert sind, werden in eine heiße, hochsd., inerte organ. Fl., wie Mineralöl, Pflanzenöl, Fett oder Wachs, eingetaucht. Bei der Weiterverarbeitung entstehen geschichtete lederartige Erzeugnisse. (E. P. 568 602, ausg. 12/4. 1945.) 809.8359/7179

* E. I. du Pont de Nemours & Co. und Franklin T. Peters, *Schichtkörper*, die als Kunstleder verwendbar sind, erhält man in der Weise, daß man das Material, z. B. Gewebe, mit einem Überzug aus einem Nylon in einer Menge von 0,4—1,5 oz. trockenen Nylons je sq. yard versieht u. auf diesen Überzug noch ein Cellulosederiv. aufbringt. (E. P. 557 539, ausg. 24/11. 1943.) 820.8359

Soc. Rhodiacta (Erfinder: Jacques Corbière), Frankreich, *Material für Treibriemen, Gürtel und ähnliche Gegenstände*. Als Ersatz für Leder in Treibriemen, Gürteln, Schuhsohlen usw. verwendet man ein Gewebe aus Fäden von Polymeren oder Copolymeren von Vinylchlorid, die auf mehr als 100% gestreckt worden sind. Nach erfolgter Fertigstellung des Gewebes werden die Fäden in bekannter Weise durch trockene oder feuchte Wärme wieder auf ihre n. Länge zusammengezogen, wodurch ein so dichtes Gewebe entsteht, wie es mechan. nicht herstellbar ist, es hat alle mechan. Eigg. von Leder u. ist darüber hinaus gegen Fäulnis widerstandsfähiger. Ein 4 cm breites Gewebe aus 448 Poly-

vinylfäden in der Kette u. 384 im Schuß, die auf 250% ihrer ursprünglichen Länge gestreckt worden sind, wird 30 Min. mit kochendem W. behandelt, wobei es sich um 32% in Richtung der Kette u. um 28% in Richtung des Schusses zusammenzieht, ohne etwas von seiner Elastizität zu verlieren. (F. P. 896 549 vom 19/6. 1943, ausg. 23/2. 1945.)

805.8359

XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw.

Scheidemantel-Motard-Werke, Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Knochenleim.* Zur Regelung der Alkalität des Knochenmaterials während der Behandlung mit Dampf unter Druck wird die Vorbehandlung nicht mehr mit Alkalien vorgenommen, die vom Rohmaterial stark adsorbiert werden u. sich nur ungleichmäßig wieder auswaschen lassen, sondern mit Verbb., deren p_{H} -Wert nicht über 7,8 hinausgeht u. die sich leicht auswaschen lassen. Bes. geeignet dafür ist *Magnesiumhydroxyd*, dessen wss. Suspension einen p_{H} -Wert von 7,6 hat. Auf 107 kg entfetteten Knochenschrot wendet man z. B. eine Suspension von 1 Teil MgO in 2500 Teilen W. an u. behandelt damit ca. 30 Stdn. bei n. Temperatur. Dann wird das Material ausgewaschen u. mit Dampf behandelt. Man erhält einen Leim mit dem p_{H} -Wert 7,2 u. den Eigg. eines Hautleims. (F. P. 906 954 vom 27/1. 1943, ausg. 26/2. 1946. D. Prior. 31/3. 1942.)

805.8385

S. A. Française di Ferodo, Frankreich, *Gewinnung von Leim aus Haaren.* Tier. u. menschliche Haare werden mehrere Tage mit 1%ig. NaOH stehen gelassen, dann damit 1—2 Stdn. auf 50° erhitzt u. die Lsg. filtriert. Anschließend wird die NaOH mit CO₂ neutralisiert u. die Leimsubstanz durch Zugabe von 100 g Oxalsäure auf 1 Liter ausgefällt. Der Nd. wird dekantiert, gewaschen, mit 1%ig. NaOH genau neutralisiert u. bei 80° bis zur gewünschten Konsistenz eingedampft. (F. P. 897 097 vom 7/4. 1943, ausg. 12/3. 1945.)

805.8385

Camillo Mueller, New York, N. Y., V. St. A., *Entfetten von tierischen Knochen.* Die Entfettung von zerbrochenen tier. Knochen zwecks Herst. von *Leim* u. *Gelatine* wird bei einer Temp. zwischen dem F. des Fetts u. dem Koagulationspunkt des Knochenalbumins, also zwischen 32 u. 80°, unter Zuhilfenahme einer Spaltung vorgenommen, die entweder durch Anlegung eines hohen Vakuums oder durch Erhöhung des Kp. der äußeren Fl. (Zusatz von Salzen) oder durch Verwendung von heißen Gasen in der äußeren Phase erreicht wird. — Zeichnung. (A. P. 2 395 900 vom 30/1. 1942, ausg. 5/3. 1946.)

808.8387

Odette Jeanne Yvonne Chaput, Frankreich, *Leim für Holz, Karton und dergleichen,* bestehend aus Na-Silicat-Lsg., der 1,5—2,5% Na-Alginat zugesetzt ist. Die Lsg. kann durch mechan. Mittel gereinigt u. auch eingedampft u. in Formen gegossen werden. (F. P. 906 437 vom 14/8. 1943, ausg. 7/1. 1946.)

823.8389

Phénix Soc. de Distribution, S. A., Frankreich (Seine), *Klebmasse,* bestehend aus Na-Silicat (I), fein zerkleinerter Tonerde u. Algin (II). Beispiel: 95,5% I (42° Bé.), 2,5% Bentonit, 2% II. — Verwendung zum Kleben von Holz, Papier, Glas usw.; zur Herst. von Gießereikernen; zur Herst. von feuerfesten Überzügen; als Zusatz zu Silicatfarben. (F. P. 901 845 vom 9/2. 1944, ausg. 7/8. 1945.)

832.8389

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Kunstharzleim.* Als Streckungsmittel hierfür nimmt man akt. Erde, die das Abbinden des Kunstharzes nicht verzögert. — 100 Teile einer 65%ig. wss. Lsg. von Harnstoff-HCHO-Leim mit 1% NH₄Cl als Härtemittel werden mit 40% akt. ungar. Bentonit u. 80 Teilen W. vermischt. (F. P. 898 157 vom 18/9. 1943, ausg. 12/4. 1945. D. Prior. 10/6. 1942.) 811.8389

Maurice Feldstein, Frankreich, *Kalleim.* 800 cem *Formaldehyd* werden auf einen p_{H} -Wert von 8—8,5 eingestellt u. 250 g *Harnstoff* zugesetzt. Nach mehrtägigem Stehen u. gelegentlichem Umrühren hat sich daraus ein Kondensationsprod. gebildet, das geschmolzen u. mit 1—4% NaOH oder einem anderen Alkali eine Zeitlang erwärmt wird. Je nach der Konz. des Alkalis u. der Dauer der Erwärmung erhält man mehr oder weniger viscos. Prodd., die nach Zugabe der üblichen Katalysatoren, wie Ammoniumsalze, K₂SO₄ u. Rhodanide, als Kalt- oder Heißleim unter der Bezeichnung *Felcol* verwendet werden. (F. P. 907 883 vom 18/11. 1944, ausg. 25/3. 1946.)

805.8389

Max Landecker, Schweiz, *Herstellung eines wasserlöslichen Klebmittels auf Harnstoff-Formaldehydharz-Basis.* Das in saurem Medium hergestellte Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprod. wird durch Zusatz eines alkal. Mittels vor der Endpolymerisation in gelöstem Zustande erhalten. Dieser Zustand wird durch Zusatz von Lösungsmitteln für Eiweißstoffe begünstigt. — Man kocht 1 kg *Harnstoff* mit 2,75 Liter 40%ig. neutralisierter *Formaldehydlsg.*, u. nach kurzem Kochen wird eine Lsg. von 20 g NH₄-Rhodanat in 40 ccm W. zugegeben. Nach einiger Zeit steigt der p_{H} -Wert auf 4,5. Die Fl. wird viscos. Vor dem Gelatinieren der Lsg. wird der p_{H} -Wert durch Zusatz von NaOH auf 8,0 gebracht u.

weiter gekocht, bis die Viscosität beginnt geringer zu werden. Darauf wird kalt gerührt. (F. P. 899 299 vom 29/10. 1943, ausg. 25/5. 1945.) 808.8389

Henri Flavier, Frankreich, *Herstellung eines Leimes* durch Umsetzung eines *Amins* oder *Säureamids*, einer Säure u. eines Aldehyds. Z. B. verwendet man Harnstoff, als Säurekomponente eine Polysäure oder eine Aminosäure u. als Aldehyd z. B. CH₂O oder Trioxymethylen. — Man mischt 300 (g) *Trioxymethylen*, 100 *Citronensäure* u. 500 W. u. erhitzt zum Sieden. Darauf werden 180 *Harnstoff* zugesetzt. Der erhaltene Leim dient z. B. zum Verleimen von Holz, Glas, als Büroleim u. für andere Zwecke. (F. P. 891 294 vom 29/10. 1942, ausg. 2/3. 1944.) 808.8389

* **James G. Fife**, *Herstellung von Leim* durch Anpasten von *Wicken-* oder *Kornradenmehl* mit kaltem W. u. Einmischen eines Kunstharzleimes, z. B. von *Phenol-*, *Kresol-* oder *Harnstoff-HCHO-Kondensationsprodd.* zu einer homogenen Masse. (E. P. 570 357, ausg. 8/7. 1945.) 811.8389

B. F. Goodrich Co., New York, N. Y., übert. von: **James R. Purdon**, Akron, O., V. St. A., *Klebemittel für Wachspapier* stellen wss. Suspensionen von Latex mit Zusatz von Maisstärkesirup u. Netzmitteln dar, die 50% feste Bestandteile im Verhältnis von 15—35, vorzugsweise 20—25, Sirup auf 100 Latex enthalten. Eine Mischung enthält z. B. 100 (Teile) 60% ig. Latex, 25 Sirup u. 2 Na-Laurylsulfat. Sie wird auf die zu verklebenden gewachsenen Oberflächen aufgetragen, bei 150° unvollständig getrocknet, die Flächen zusammengepreßt u. die Trocknung beendet. (A. P. 2 373 597 vom 7/4. 1941, ausg. 10/4. 1945.) 805.8389

Chemische Werke Albert, Deutschland, *Herstellung von konzentrierten Lösungen von Ammonium-Zink-Phosphaten*. Auf anderem Wege nicht erhaltliche Konz. an Zn in Lsgg., die NH₄⁺ u. PO₄³⁻ enthalten, z. B. Lsgg. von 40° Bé, erreicht man, wenn man ZnO, Zn(OH)₂ u. ZnCO₃ in konz. NH₃-Lsgg. mit Ammoniumphosphaten oder freier H₃PO₄ in solchen Mengen mischt, daß das Mengenverhältnis von ZnO:P₂O₆ = 3:1 ist. Man kann auch die entsprechenden Mengen von Zn-Phosphaten in NH₃ lösen. In den Lsgg. bilden sich unter geringer Wärmeentw. Komplexsalze von der allg. Formel Zn₃(NH₃)_x(P₂O₄)₂, worin x = 4 oder 6 ist. Beim Eindampfen der Lsgg. kryst. diese Verb. nicht aus, sondern bilden glasige, wasserunlös. MM., die man als *Kitte* u. *Klebstoffe* verwenden kann. Zur Herst. einer erfindungsgemäßen Lsg. verrührt man z. B. in 90 (Teilen) 25% ig. NH₃ 35,5 ZnO u. 36,5 (NH₄)₂HPO₄. (F. P. 897 449 vom 23/8. 1943, ausg. 21/3. 1945. D. Prior. 11/9. 1942.) 805.8389

Soc. An. Vitex, Frankreich, *Herstellung von Glaserkitt* unter Verwendung von schweren *Alkaliphenolaten*, welche bei der Raffination von Anthracenölen als Nebenprod. erhalten werden, als Ersatzprod. für Leinöl bzw. Firnis. Das Prod. kann auch bei der Herst. von Farben verwendet werden. — Bei der Kittherst. wird z. B. ein Gemisch von 90 (Teilen) Harzölen, 3 fl. Harz, 2 synthet. Harz u. 5 Na-Phenolaten, u. zwar 17 Teile davon, mit 83 Teilen Schlämme ohne weiteren Zusatz von Leinöl oder Seife verwendet. (F. P. 897 880 vom 5/5. 1943, ausg. 4/4. 1945.) 808.8389

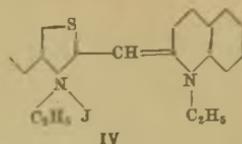
Soc. d'Electricité de Paris (Erfinder: **Georges Duvinage**), Frankreich, *Spezialkitt für Dampfkesselarmaturen und Heizröhren*. An Stelle des bisher angewandten Gemisches aus SiC, Ricinusöl u. Wasserglas wird ein solches aus Gußeisenpulver, Pulver aus feuerfestem Material u. Carborundum benutzt, das dieselbe Hitze- u. Dampfbeständigkeit sowie die gleiche Wärmeleitfähigkeit besitzt. Es besteht z. B. aus: 1 (Gewichtsteil) *Gußeisenpulver*, 2 pulverisiertem *feuerfestem Material* unter 0,5 mm Durchmesser u. 3 *Carborundum*. Getrennt davon wird die fl. Komponente zum Anrühren hergestellt, z. B. aus: 1 Volumenteil techn. *Wasserglas* u. 3 Vol. Wasser. Die Bestandteile dürfen erst unmittelbar vor Gebrauch gemischt werden; die Mengenverhältnisse richten sich nach der gewünschten Konsistenz. Die damit zu verbindenden Metallteile müssen bis zur vollständigen Erhärtung der M. fest zusammengepreßt werden. (F. P. 897 147 vom 30/12. 1943, ausg. 13/3. 1945.) 805.8389

XXIV. Photographie.

A. W. Borin und **G. P. Trofimowitsch**, *Über die gleichzeitige Sensibilisierung photographischer Emulsionen durch zwei Farbstoffe*. Zur Unters. gelangten 3 bas. Farbstoffe: *Thiocarbocyanine* (II u. III) u. ein *Thiopseudocyaninfarbstoff* (IV), sowie ein saurer: *Erythrosin* (I). Alle Farbstoffe wurden in A. gelöst, Konz. 4 · 10⁻⁴ g Mol/Liter. Diese Lsgg. wurden in die geschmolzene hochempfindliche AgBr-AgJ-NH₃ (2% AgJ)-Emulsion eingebracht, vor dem Auftragen auf die Celluloidunterlage; die Reihenfolge der eingebrachten Farbstoffe wurde notiert. Dann wurden die Empfindlichkeit spektral gemessen u. die Logarithmen der monochromat. Empfindlichkeit (lgS_λ) u. ihre Änderung mit

($\lambda \mu$) in Kurven dargestellt. II = 2,2'-Dimethyl-8-äthyl-3,4,3',4'-dibenzthiocarbocyaninchlorid, III = 2,2'-Dimethyl-8-äthylthiocarbocyaninbromid.

Ergebnisse: Bei gleichzeitiger Verwendung von II u. III ist die sensibilisierende Wrkg. höchstens gleich der maximalen Wrkg. einer der Komponenten. Wird die Emulsion erst mit I, dann mit II oder III sensibilisiert, so steigt zwar die Eigenempfindlichkeit der Emulsion, fällt jedoch zugleich im langwelligen Spektralbereich; wobei die Reihenfolge der Einführung der Farbstoffe in die Emulsion auf die Empfindlichkeitskurve nicht einwirkt. Die Reihenfolge ist jedoch wesentlich bei der Übersensibilisierung: diese entsteht bei der Sensibilisierung durch II oder III mit nachfolgendem IV; IV zuerst eingeführt ergibt keine Übersensibilisierung (d. h. Empfindlichkeitssteigerung im langwelligen Bereich). Die Übersensibilisierung entsteht nur bei Farbstoffkonz., die weit unter der optimalen liegen. II u. III vermindern, IV u. I verstärken die Eigenempfindlichkeit der Emulsion. Die physikal.-chem. Vorgänge können allg.-theoret. noch nicht erfaßt werden. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 19. 931—38. 1946. Kasan, Kinofilmfabrik, Wiss.-Forsch. Labor.)



261.8604

Pierre Demers, *Neue photographische Emulsionen, die bessere Spuren von ionisierten Teilchen geben*. Es wird die Herst. einer neuen Emulsion beschrieben, die Korngrößen von $0,2 \mu$ u. kleiner liefert. Das Bremsvermögen beträgt 1800. Für sichtbares Licht ist die Emulsion nicht sehr empfindlich. (Physic. Rev. [2] 70. 86. 1/15.7. 1946. Montreal, Nat., Res. Council Labor.)

286.8608

Herbert C. McKay, *Labor-Hinweise*. Die Verfärbung des Entwicklers ist angesichts der neueren Rezepte kein Maßstab mehr für den Grad seines Verbrauchseins. Es gibt Entwickler, die trotz starker Verfärbung noch brauchbar sind, während andere schon lange vor Auftreten einer Farbänderung unbenutzbar geworden sind. Einwandfreie Ergebnisse liefert nur die chem. Prüfung. (Amer. Photogr. 40. Nr. 4. 40—41. 52. April 1946.)

121.8610

—, *Kodak-Neuheiten*. Beschreibung eines neuen mechan. *Abschwächers* in Pastenform, der mit dem Finger auf dem Negativ verrieben wird, sowie des neuen Papierentwicklers *Dektol* in Pulverform von großer Haltbarkeit in trockenem Zustande u. in Lösung. (Amer. Photogr. 40. Nr. 4. 32—34. April 1946.)

121.8610

James H. Archibald, *Colorieren von Photographien*. Anweisungen für das Colorieren von Porträts und Landschaften mit Ölfarben. (Amer. Photogr. 40. Nr. 4. 28—32. April 1946.)

121.8614

—, *Kodak-Neuheiten*. Es werden hauptsächlich Verwendungsvorschriften für das neue *Kodak-Daylight Kodachrome Filter Type A* für Farbaufnahmen angeben. (Popular Photogr. 19. Nr. 3. 68—69. Sept. 1946.)

121.8616

Eastman Kodak Co., übert. von: George E. Falleon, Rochester, N. Y., V. St. A., *Schleierverhindernde Mittel für Halogensilberemulsionen*. Zur Verhinderung der Bldg. von Lagerungsschleiern u. Erhöhung der Tropenfestigkeit werden der gießfertigen Emulsion auf 1 Liter 1—15 g *Äthyltrichloracetat*, gelöst in W., A., Ae. oder Aceton, zugesetzt. Die Verb. ist gegenüber Emulsionen mit jeder Art von Halogensilber, Bindemittel, Empfindlichkeit u. Sensibilisierung gleich gut wirksam. (A. P. 2 378 203 vom 13/1. 1944, ausg. 12/6. 1945.)

805.8605

Eastman Kodak Co., übert. von: George E. Falleon, Rochester, N. Y., V. St. A., *Schleierverhindernde Mittel für Halogensilberemulsionen*. Zur Verhinderung der Bldg. von Lagerungsschleiern u. Erhöhung der Tropenfestigkeit werden der gießfertigen Emulsion auf 1 Liter 1—10 g des *Na-Salzes der dl-Mandelsäure*, gelöst in W. oder A., zugesetzt. Die Verb. ist gegenüber Emulsionen mit jeder Art von Halogensilber, Bindemittel, Empfindlichkeit u. Sensibilisierung gleich gut wirksam. (A. P. 2 378 204 vom 13/1. 1944, ausg. 12/6. 1944.)

805.8605

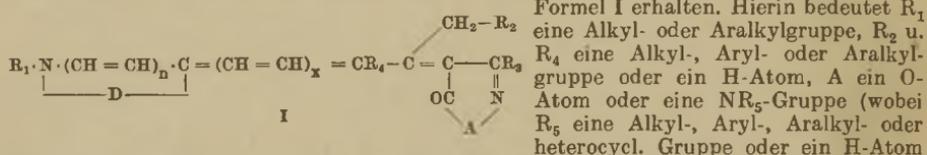
Eastman Kodak Co., übert. von: George E. Falleon, Rochester, N. Y., V. St. A., *Schleierverhindernde Mittel für Halogensilberemulsionen*. Der gießfertigen Emulsion werden *o-Chloranilin*, *m-Chloranilin*, *2,5-Dichloranilin* oder *2,4,6-Trichloranilin* in Mengen von 1—15, vorzugsweise 12,5 g, auf 1 Liter Emulsion in Form einer Lsg. in W., A. oder Methanol zugesetzt. Hierdurch wird der Lagerungsschleier weitgehend unterdrückt u. die lichtempfindlichen Schichten werden tropenfest. Die Verb. sind gegenüber Emulsionen jeder Art, auch alkohol., sensibilisierten u. unsensibilisierten in gleicher Weise wirksam; sie können auch einer besonderen Schicht zugesetzt werden, die unmittelbar auf oder unter der Emulsionsschicht liegt. Nach 14 tägiger Einw. einer Temp. von 55° hat der Schleier der

Emulsionen mit diesen Zusätzen nur die halbe Dichte wie der der unbehandelten Emulsionen. (A. P. 2 384 613 vom 13/1. 1944, ausg. 11/9. 1945.) 805.8605

Eastman Kodak Co., übert. von: **George E. Falleon** und **John A. Leermakers**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Schleierverhindernde Zusätze für photographische Emulsionen*. Zur Verminderung des Reifungsschleiers von höchstempfindlichen Halogensilberemulsionen werden Oxybenzamide, wie *m*-u. *p*-Oxybenzamid, bes. *Salicylamid*, in Mengen von 1–15 g auf 1 Liter Emulsion, gelöst in W., A., Methanol u. a. mit W. mischbaren Lösungsmitteln, zugesetzt. Dieser Zusatz ist gegenüber allen Typen von sensibilisierten u. unsensibilisierten, auch Röntgenemulsionen, gleich gut wirksam, ebenso in allen Bindemitteln. Die Empfindlichkeit wird dadurch in keiner Weise beeinträchtigt. (A. P. 2 393 763 vom 13/1. 1944, ausg. 29/1. 1946.) 805.8605

Eastman Kodak Co., übert. von: **Walter J. Weyerts**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Steigerung der Allgemeinempfindlichkeit photographischer Emulsionen*. Allgemeinempfindlichkeit u. γ -Wert von Halogensilberemulsionen können erheblich gesteigert werden, wenn man bei der Herst. 5–25% (bezogen auf das Gelatinegewicht) folgender Verbb. zusetzt: Ammon- oder Alkalisalze der Benzoe- oder Benzolsulfonsäure, Ammon- oder Alkalisalze von OH₂-NH₂- oder halogensubstituierten Benzoesäuren, Ammon- oder Alkalisalze von NH₂- oder halogensubstituierten Benzolsulfonsäuren. Bes. wirksam sind: *Na-Metanilat*, *Na-Sulfanilat* u. *Ammonbenzoat*. In gleichem Sinne, aber etwas schwächer, reagieren die Alkalisalze von einbas. Oxyssäuren, z. B. von Milch-, Mandel-, Glykol- u. Gluconsäure. Die Verbb. sind gegenüber allen Typen von sensibilisierten u. unsensibilisierten Emulsionen in gleicher Weise wirksam. (A. P. 2 367 549 vom 13/11. 1941, ausg. 16/1. 1945.) 805.8605

Ilford Ltd., übert. von: **John D. Kendall** und **Douglas J. Fry**, Ilford, England, *Sensibilisatoren* werden durch Kondensation von quaternären Salzen von heterocycl. N-Verbb. mit Alkyl- oder Aralkylverbb., bes. mit Alkyl-*p*-toluolsulfonaten von Verbb. mit der



darstellt) u. D den Rest eines Heterocyclus, wie er in Cyaninfarbstoffen üblich ist; n = 0 oder 1, u. x = 0, 1, 2 oder 3. Die als 1. Komponente verwendete quaternäre N-Verb. soll in α - oder γ -Stellung zum quaternären N-Atom entweder eine reaktionsfähige Thio- oder Selenoäthergruppe enthalten oder eine (CH=CH)·NH₂-Gruppe mit 2–6 C-Atomen. Die Kondensation erfolgt durch einfaches Erhitzen der Komponenten, worauf die Reaktionsprodd. durch KBr, KJ oder KClO₄ in die entsprechenden Salze umgewandelt werden. (Im Original 24 Beispiele für die Darst. der Verbindungen.) Beispiele für die 1. Komponente sind: 2-Methylmercaptobenzthiazol, 2-*o*-Acetanilidovinyl-3,3-dimethylindoleninmethyljodid u. -äthyljodid, 2-Methylmercaptochinolin, 2-Methylmercaptobenzoxazol, 2-Methylmercapto- α -naphthothiazol, 2-Methylmercapto-5,6-dimethoxybenzthiazol, 2-Methylmercapto-5-chlorbenzthiazol, 1-Äthylchinolin-4(1)-thion u. 4-Acetanilidovinylchinolinmethyl- u. -äthyljodid; Beispiele für die 2. Komponente sind die Methyl- u. Äthyl-*p*-sulfonate von: α -[3-Methyl-2(3)-benzthiazolytiden]-1,4'-isobutyliden-1'-phenyl-3'-methyl-5'-pyrazolon, α -[3-Methyl-2(3)-benzthiazolytiden]-1,4'-isopropyliden-1'-phenyl-3'-methyl-5'-pyrazolon, 1-Phenyl-3-methyl-4-isopropyliden-5-pyrazolon u. 3-Methyl-4-isopropylidenisoxazolone. Die daraus erhaltenen Farbstoffe dehnen die Absorption von Halogensilberemulsionen auf 6200–8600 Å. aus u. erzeugen Absorptionsmaxima bei 6200–7200 Å. (A. P. 2 385 815 vom 21/8. 1941, ausg. 2/10. 1945. E. Prior. 16/10. 1940.) 805.8605

Eastman Kodak Co., übert. von: **Burt H. Carroll** und **John Spence**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Übersensibilisierung*. Mit Cyaninen sensibilisierte Halogensilberemulsionen können durch Zusatz einer Base aus der Gruppe der 1- (oder 2)-*Chinoline*, 1- (oder 2)-*Benzothiazolone* oder 4-*Thiazolinone* übersensibilisiert werden. Man verwendet dazu z. B. 4-Alkyl-1 (oder 2)-*Chinoline*, wie *Lepidon*, 1-Alkyl-1 (oder 2)-*Chinoline*, 2-*Phenylamino-4-thiazolinon* oder 2-Äthylphenylamino-4-thiazolinon in Mengen von 0,1–0,5 g auf 1 Liter Emulsion, gegebenenfalls zu mehreren gemischt. Die Cyaninsensibilisatoren werden daneben in der üblichen Konz. von 10–30 mg auf 1 Liter Emulsion zugleich mit, vor oder nach den Übersensibilisatoren zugegeben. Vorzugsweise setzt man die letzteren der gewaschenen Emulsion in mit W. mischbaren Lösungsmitteln, wie Methanol, zu. Sie bewirken eine erhebliche Verstärkung des durch die Cyanine erzeugten 2. Empfindlichkeits-

maximums im Bereiche der langen Wellen. (A. P. 2 395 846 vom 13/6. 1944, ausg. 5/3. 1946.) 805.8605

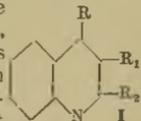
General Aniline & Film Corp., New York, N. Y., übert. von: **Hans Arens**, Dessau, und **Karl Kumetat**, **Robert Walter** und **Gustav Wilmans**, Wolfen, Kr. Bitterfeld, *Direktpositive Emulsionen*. Eine nach dem Verf. des D. R. P. 693 917 (C. 1940. II. 2850) oder A. P. 2005 837 (C. 1935. II. 4454) hergestellte u. durch Einw. von Röntgen-, Infrarot- oder UV-Strahlen verschleierte Emulsion erhält einen Zusatz eines Sensibilisators in einer Menge, die das Mehrfache des Üblichen (= 40 mg), jedoch nicht mehr als 250 mg auf 1 kg Emulsion beträgt. Man verwendet dazu Cyanine, Isoocyanine, Pseudocyanine, Rhodocyanine, Merocyanine, symm. u. asymm. Methincyanine mit mindestens 3 C-Atomen in der Methinkette, Styryl- u. Phthaleinfarbstoffe. Bei der üblichen Belichtung u. Entw. geben diese Emulsionen positive Bilder. (A. P. 2 323 187 vom 6/2. 1940, ausg. 29/6. 1943, D. Prior. 7/2. 1939.) 805.8609

Eastman Kodak Co., übert. von: **George T. Eaton** und **John F. Crabtree**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Härtung von lichtempfindlichen Schichten mit Harzen als Bindemittel*. Lichtempfindliche Schichten, die als Schichtbildner Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat oder ähnliche Verbb. enthalten, können durch Behandlung mit wss. Lsgg. der Doppelsalze von Zr (-Nitrat, -Sulfat, -Acetat) mit Alkalimetallen, Ammonium oder organ. Basen gehärtet werden. Ein Härtebad enthält z. B. im Liter 50 g Zr-Nitrat u. 20 g Triäthanolamin. Die Schicht wird damit 3 Min. behandelt, anschließend 2 Min. mit 2%ig. NH₃, dann 30 Min. gewaschen. Die genannten Zirkonverbb. lassen sich auch in Härtefixierbädern verwenden, die z. B. im Liter 240 g Na₂S₂O₃, 15 g wasserfreies Na₂SO₃, 48 g 28%ig. Essigsäure, 7,5 g kryst. Borsäure u. 10 g Zr-NH₄-Sulfat enthalten. (A. P. 2 310 223 vom 19/8. 1941, ausg. 9/2. 1943.) 805.8609

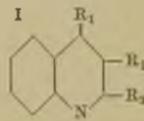
E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Martin M. Brubaker**, Boothwyn, Pa., V. St. A., *Bindemittel für lichtempfindliche Schichten*. Als Schichtbildner werden *Carbonsäurepolyamide* mit interlinearen O-Atomen verwendet, die in die Amin- oder Carbonsäuregruppe eingeschaltet sein können. Für ein solches O-Atom müssen mindestens 12 C-Atome vorhanden sein. Die Verbb. sollen außerdem unlösl. in W. von 20° u. zumindest 5% lösl. in einem Gemisch von 60% W. u. 40% A. sein. Beispiele dafür sind die *Polymerisate von 3,3'-Diaminodipropyläther* u. von *Bisaminopropoxyäthan mit Sebacinsäure* u. von *Dekamethylen tetramin mit Diglykolsäure*, ferner die *Interpolymerisate aus Triglykoldiammoniumadipat* u. aus *Bisaminopropoxyäthandiglykolsäure* mit *Hexamethylen diammoniumadipat*, ferner das Polymerisat aus *3,3'-Diaminodipropyläther mit Korksäure*. Die Verbb. können durch mehrstd. Erhitzen der Komponenten im Autoklaven auf ca. 200° hergestellt werden. (A. P. 2 384 072 vom 4/5. 1944, ausg. 4/9. 1945.) 805.8609

* **Kodak Ltd.**, übert. von: **John G. Capstaff**, **Gale F. Nadeau** und **Clemens B. Starek**, *Entwicklung von Mehrschichtfilmen*. Die Schichten werden einzeln in verschied. Farben entwickelt, u. zwar so, daß ein Entwickler angewandt wird, der nur auf die oberste Schicht einwirkt. Diese wird nach beendeter Entw. abgezogen u. dann mit der nächsten Schicht ebenso verfahren. (E. P. 574 164, ausg. 21/12. 1945.) 805.8611

* **John D. Kendall** und **Douglas J. Fry**, *Blauschwarz entwickelnde Emulsionen*. Zu Chlor-silberemulsionen wird eine Chinolinverbb. der allg. Formel I zugesetzt. Hierin bedeutet R eine unsubstituierte Alkyl- oder Aralkylgruppe, R₁ ein H-Atom oder eine Alkyl- oder Aralkylgruppe u. R₂ ein H-Atom, eine niedrigmol. Alkylgruppe, einen carbocycl. Ring mit Substituenten außer NH₂, oder schließlich das Mineralsäuresalz einer solchen Verbindung. Zu 1 lb. einer AgCl-Emulsion vom Gaslichttyp gibt man z. B. 25 cm³ einer 1%ig. Lsg. von *3,4-Tetramethylenchinolin*, Kp.₁₅ 220—230°, in A.; bei der Entw. der Schicht entsteht ein blaueschwarzer Ton ähnlich dem, der sich beim Zusatz von Chininbisulfat bildet. (E. P. 563 498, ausg. 17/8. 1945.) 805.8611



Iford Ltd., übert. von: **John D. Kendall** und **Douglas J. Fry**, Iford, England, *Zusätze für die Blauschwarzentwicklung*. Die Emulsionen erhalten Zusätze von Verbb. der allg. Formel I. Hierin bedeuten R₁ eine Alkyl- oder Aralkylgruppe, R₂ ein H-Atom, eine Alkyl- oder Aralkylgruppe u. R₃ ein H-Atom oder eine niedrigmol. Alkylgruppe; der Ring kann durch Halogenatome, Alkoxy-, Aryloxy- oder Aralkyloxygruppen substituiert sein. Bes. geeignet sind: 4-Alkyl- oder Aralkyl-, vorzugsweise 4-Methyl-, 4-Äthyl-, 4-Benzyl- u. 3,4-Tetramethylenchinoline mit 3-Methyl-, 3-Äthyl-, 6- u. 7-Methyl-, 6-Methoxy-, 6-Äthoxy- u. 8-Äthoxygruppen, z. B. *6-Äthoxy-4-methylchinolin-HCl*, *4,6-Dimethylchinolin-HCl*, *8-Äthoxy-4-methylchinolin-HCl*, *3,4-Dimethylchinolin-HCl*, *6-Äthoxy-3,4-dimethylchinolinbisulfat*, *4,7-Dimethylchinolin-HCl*, *3-Äthyl-4-methylchino-*



linbisulfat, 3-Äthyl-4-methylchinolin-HCl u. 3,4-Tetramethylenchinolinbisulfat. Die Verb. werden in Mengen von 5—50, vorzugsweise 25 ccm einer 1%ig. Lsg. auf 1 lb. Emulsion zugesetzt. (A. P. 2 397 015 vom 13/1. 1944, ausg. 19/3. 1946. E. Prior. 12/2. 1943.)

805.8611

* **Thomas T. Baker**, *Einfarbige photographische Bilder.* Auf großflächigen festen Unterlagen werden einfarbige photograph. Bilder in der Weise erzeugt, daß man die Fläche zunächst mit einer lichtempfindlichen Halogensilberemulsion besprüht u. nach dem Trocknen ein Negativ darauf projiziert. Dann wird das latente Bild mit einem farbgebenden Entwickler hervorgerufen, der das Hydrochlorid oder Sulfat von *N. N-Dialkyl-p-phenylen-diamin*, ferner Alkalisulfid, Alkalicarbonat u. einen Farbbildner zur Erzeugung des gewünschten Farbtons enthält. Die Entwicklerlsg. wird ebenfalls aufgesprüht oder mit dem im E. P. 557 780 beschriebenen App. aufgetragen. (E. P. 557 781, ausg. 6/12. 1943.)

805.8615

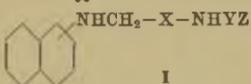
* **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Victor Gallafent**, *Lichtempfindliche Schicht für die Farbenphotographie.* Die Schicht enthält Halogensilber u. ein Farbstoff-zwischenprod., das durch die Oxydationsprodd. von organ., aromat. Aminoverbb. als Entwickler in einen *Chinonimin-* oder *Azomethinfarbstoff* umgesetzt wird oder in einen *Azofarbstoff* durch Rk. mit den Oxydationsprodd. eines aromat. Hydrazinentwicklers oder durch Kupplung mit einer Diazoverbindung. Geeignete Zwischenprodd. sind z. B. polymere quaternäre NH_4 -Salze, die in den polymerisierten Einheiten ein quaternäres N-Atom enthalten, an das durch ein acycl. C-Atom ein farbbildender Kern gebunden ist, der in der oben beschriebenen Weise reagieren kann. (E. P. 577 679, ausg. 28/5. 1946.)

805.8617

* **Geoffrey B. Harrison**, *Lichtempfindliches Material für die Farbenphotographie.* Das Aufnahmematerial ist wie folgt aufgebaut: Auf einem durchsichtigen Träger befindet sich zuunterst eine rotsensibilisierte Halogensilberschicht mit einem Farbkuppler, darüber eine grünsensibilisierte Halogensilberschicht, ebenfalls mit Farbkupplerzusatz, darüber weiterhin eine Gelbfilterschicht, die entwicklerbeständig ist, u. zuoberst eine blausensibilisierte Halogensilberschicht ohne Farbkuppler. Nach der Belichtung werden die 3 Teilbilder zunächst zu Ag-Bildern entwickelt, jedoch nicht fixiert. Dann wird das Material von der Rückseite aus mit blauem oder weißem Licht zweibelichtet u. farbig entwickelt, außerdem das Ag-Bild in der blauempfindlichen Schicht in ein Farbstoffbild umgewandelt. Schließwird der Farbstoff aus der Gelbfilterschicht, die restlichen Ag-Halogenide u. das Ag entfernt. (E. P. 576 889, ausg. 25/4. 1946.)

805.8617

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **James E. Kirby** und **David W. Woodward**, *Wilmington, Del., V. St. A., Zwischenprodukte für die Herst. photographisch verwendbarer Farbstoffe.* Es werden *N-substituierte Naphthylamine* hergestellt, welche die allg. Formel I be-



sitzen: Hierin ist X ein zweiwertiger KW-stoff-Rest, der gegebenenfalls eine Äthergruppe enthält, Y eine CO- oder SO_2 -Gruppe u. YZ der OH-freie Teil einer organ. Säure aus der Gruppe der Sulfon- oder Carbonsäuren. Die substituierte NH_2 -Gruppe soll sich in α - oder β -Stellung am Kern befinden; die H-Atome am Kern können auch durch Alkylgruppen mit nicht mehr als 4 C-Atomen vertreten sein. Die Verb. sollen ein Mol.-Gew. über 300 besitzen, in hydrophilen Kolloiden, wie Gelatine, diffusionsfest sein u. mit diazotierten Aminen sowie mit Oxydationsprodd. von Farbentwicklern zu roten, blauen u. violetten Indaminfarbstoffen kuppeln können. Man stellt die Verb. z. B. durch Kondensation von N-substituierten Naphthylaminen mit substituierten Alkylhalogeniden mit Acylamidgruppen dar. So erhält man z. B. durch Kochen von 1-Naphthylamin u. p-(2-Bromäthoxy)-acetanilid in 60% Ausbeute $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$, das mit 2-Chlor-4-nitrobenzoldiazoniumchlorid zu einem violetten Farbstoff mit einem Minimum der spektralen Durchlässigkeit bei 500—540 μ u. einem Maximum zwischen 420 u. 650 μ kuppelt. Bei der Hydrolyse mit HCl gibt das Zwischenprod. ein Amin, das beim Erhitzen mit einem Äthyleu-Maleinsäureanhydrid-Polymer in Aceton ein neues Zwischenprod. liefert, das beim Kuppeln mit diazotierten Aminen zu gelben Farbstoffen führt. Weitere erfindungsgemäße Zwischenprodd. erhält man durch Rkk. zwischen 1-(N-p-Aminophenoxyäthylamino)-naphthalin-6-sulfonsäure u. einem Styrol-Maleinsäureanhydrid Interpolymer in Dimethylformamidlsg. u. zwischen 1-(m-Aminobenzylamino)-naphthylamin u. einem Äthyleu-Maleinsäureanhydrid-Interpolymer. (A. P. 2 389 575 vom 8/7. 1942, ausg. 20/11. 1945.)

805.8617

* **John D. Kendall** und **Douglas J. Fry**, *Farbige Entwicklung photographischer Bilder.* Belichtetes Halogensilber wird in Ggw. einer Verb. von der allg. Formel $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{R}'$ mit prim. aromat. Aminen entwickelt. Hierbei stellt R eine Nitril- oder Carbalkoxygruppe u. R' eine isocycl. oder isocycl. substituierte Alkylgruppe dar. (E. P. 576 855, ausg. 24/4. 1946.)

805.8617