

# CHEMISCHES ZENTRALBLATT

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM

FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE

GEGRÜNDET 1830

HERAUSGEBER: PROF. DR. MAXIMILIAN PFLÜCKE

## 1946

117. JAHRGANG

I. HALBJAHR · BAND 3

SEITE 1167—1806

AKADEMIE-VERLAG GMBH · BERLIN 1950

# Chemisches Zentralblatt

## Ergänzungsbände und Register

*Bisher sind erschienen:*

1943	Formelregister .....	DM 12,—
	Sachregister (Nachdruck) .....	DM 35,—
1944	Autorenregister 1944/II (Nachdruck) .....	DM 8,—
	Formelregister .....	DM 12,—
	Sachregister .....	DM 35,—
1945	Vierteljahresband 1. Quartal (Nachdruck) .....	DM 55,—
	Vierteljahresband 2. Quartal, (einschl. Autoren- und Patentregister 1945/I. Halbjahr) .....	DM 55,—
	Vierteljahresband 3. Quartal .....	DM 55,—
	Vierteljahresband 4. Quartal .....	DM 55,—
	Autoren- und Patentregister II. Halbjahr .....	DM 8,—
1946	I. Halbjahr Band 1 .....	DM 46,—
	I. Halbjahr Band 2 .....	DM 48,—
	I. Halbjahr Band 3 .....	DM 52,—
1947	Autoren- und Patentregister I. und II. Halbjahr .....	DM 12,—
	Formelregister .....	DM 12,—
1948	Autoren- und Patentregister I. Halbjahr .....	DM 8,—
	Autoren- und Patentregister II. Halbjahr .....	DM 8,—
1949	Autoren- und Patentregister I. Halbjahr .....	DM 8,—
	Autoren- und Patentregister II. Halbjahr .....	DM 8,—

*Im Druck:*

Generalregister IX ü. d. Jhrg. 1935—1939, Teil IV: Sachregister

*In Vorbereitung:*

Jahrgang 1946 weitere Bände

Generalregister X über die Jahrgänge 1940—1944

Teil I: Autorenregister

Teil III: Formelregister

Teil II: Patentregister

Teil IV: Sachregister

*Bestellungen an den Buchhandel oder an den Verlag erbeten*

3

# CHEMISCHES ZENTRALBLATT

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM  
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE

GEGRÜNDET 1830

HERAUSGEBER: PROF. DR. MAXIMILIAN PFLÜCKE

## 1946

117. JAHRGANG

I. HALBJAHR · BAND 3

SEITE 1167—1806

AKADEMIE-VERLAG GMBH · BERLIN 1950



P. 52/46/3

## **Redaktionsstab des Chemischen Zentralblatts**

### **Redakteure für:**

Teil A, B, C u. G: Prof. Dr. Erich Thilo, Dr. Mechtilde Gehlen-Keller. Auswärtiger wissenschaftlicher Mitarbeiter: Prof. Dr. Carl Gottfried.

Teil D: Dr. Willi Barz, Dr. Eugen Herr.

Teil E: Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Dr. Willi Barz, Dr. Hans Schlottmann.

Teil F: Dr. Willi Barz, Dr. Eugen Herr.

Teil H: Dr.-Ing. habil. Paul Eckert, Dr. Otto Nouvel. Auswärtige wissenschaftliche Mitarbeiter: Dr.-Ing. Rudolf Karl Müller. Für H VIII: Dipl.-Ing. Bernhard Habbel, Dr.-Ing. Hellmut Högel.

### **Patentredaktion:**

Dr. Julius Gante. Auswärtige wissenschaftliche Mitarbeiter: Dr. Hanns Donle, Dr. Walter Ganzlin.

**Ostsprachen:** Dr. habil. Max Ulmann.

### **Register-Abteilung:**

Dr. Else Arnold, Dr. Walther Schicke.

**Technische Redaktion:** Alice Hawelek.

P. 88/61

Herausgeber und verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Potsdam, Kastanienallee 35, Fernsprecher: Potsdam 5979, für den Verlag: H. Kaesser, Berlin. Redaktion: Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19, Fernsprecher 42 55 71. Verlag: Akademie-Verlag G.m.b.H., Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19, Fernsprecher: Sammelnummer: 42 55 71. Postscheckkonto: Berlin 850 21. Bestell- und Verlagsnummer dieses Bandes: 1007/117/I/Bd. 3. Bezugspreis: DM 52,-. Verantwortlich für den Anzeigenteil:

Curt F. W. Schreiber, Berlin. Druck: Deutsche Wertpapier-Druckerei, Leipzig. M 801.

Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 196



# Chemisches Zentralblatt

1946. I. Halbjahr

Nr. 15

Band 3

## Geschichte der Chemie.

**W. Pauli, Niels Bohr zu seinem 60. Geburtstag.** Würdigung der wissenschaftlichen Arbeiten von NIELS BOHR anlässlich seines 60. Geburtstages. (Rev. mod. Physics 17. 97—101. April/Juli 1945. Princeton, N. J., Inst. of Advanced Sci.) GOTTFRIED. 1

**C. R. Harington, Max Bergmann. 1886—1944** Nachruf auf MAX BERGMANN (geb. am 12. 2. 1886 in Fürth i. Bay., gestorben am 7/11. 1944 in New York), von 1921—34 Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Lederforschung in Dresden, von 1937 bis zu seinem Tode Mitglied des „Rockefeller Institute for Medical Research“. Seine wissenschaftliche Lebensarbeit wird gewürdigt. (J. chem. Soc. [London] 1945. 716—18. Okt.) BARZ. 1

**Léon Guillet, Charles Berthelot (1885—1945).** Angaben über den Lebenslauf u. die wesentlichsten Veröffentlichungen des auf dem Bergwerks- u. Brennstoffgebiet tätig gewesenen französ. Forschers. (Rev. Métallurg. 42. 402. Dez. 1945.) HABEL. 1

**Léon Guillet, Georges Charpy (1865—1945).** Rückblick auf den Lebenslauf u. die wissenschaftliche Betätigung des größten Metallurgs Frankreichs; Zusammenstellung seiner gesamten wissenschaftlichen Veröffentlichungen (Rev. Métallurg. 42. 368—72. Nov. 1945.) HABEL. 1

**J. T. Hewitt, John Jacob Fox. 1874—1944.** Die wissenschaftliche Lebensarbeit des am 12/4. 1874 geborenen u. am 28/11. 1944 verstorbenen engl. Organikers J. J. FOX, der als Chemiker seit 1904 im Dienste der engl. Regierung stand, wird gewürdigt. (J. chem. Soc. [London] 1945. 719—22. Okt.) BARZ. 1

**W. M. Myers und S. Zerfloss, Frederick Augustus Genth, 1820—1893. Ein Chemiker, Mineraloge und Sammler.** Kurzer Lebenslauf des am 17/5. 1820 in Waechtersbach (Hessen-Kassel) geborenen, im Sommer 1848 nach Amerika ausgewanderten u. am 2/2. 1893 in Philadelphia verstorbenen Forschers mit Angabe seiner zahlreichen wissenschaftlichen Veröffentlichungen. (J. Franklin Inst. 241. 341—54. Mai 1946. Pennsylvania State Coll., School of Mineral Ind.) HABEL. 1

**Philippe Brandt, Die Farbe beim Druck.** Hinsichtlich der Geschichte der chem. Entw. des Gewebedruckes lassen sich 5 Perioden unterscheiden, die durch die Arbeitstechnik u. die Art der verwendeten Hilfsmittel (natürliche u. künstliche Farbstoffe, Art der Bindemittel usw.) charakterisiert sind. Die Ausführungen beziehen sich in erster Linie auf die Verhältnisse im Elsaß, vor allem auf diejenigen von Mülhausen. — 14 Abbildungen. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 120. 52—81. 1946.) P. ECKERT. 2

L. Rosenfeld, Niels Bohr, an Essay. Amsterdam: North Holland Pub. Co. 1945. (18 S.)

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**Hermann Stadlinger, Zur Problematik des chemiegeschichtlichen Studiums.** Vf. betont die große Bedeutung der Geschichte der Chemie, der auf den höheren Schulen u. noch mehr auf den Hochschulen größere Beachtung geschenkt werden sollte als bisher. Es folgt eine eingehende Besprechung u. Würdigung des Werkes von P. WALDEN „Drei Jahrtausende Chemie“ (Berlin 1944). (Chemiker-Ztg. 68. 136—43. 16/8. 1944. Köthen/Anhalt.) BARZ. 6

**Harry E. Morton, Die Verwendbarkeit von elektronenmikroskopischen Bildern für mikrobiologischen Unterricht.** Es wird über die Funktion des Komitees für mikrobiol. Studien berichtet, die von der „Society of American Bacteriologist“ unterstützt werden. Das Komitee ist für Lehrzwecke eingerichtet t. Alle elektronenmkr. Bilder werden dort gesammelt u. jeder Lehrer der Biologie u. der Medizin kann Abzüge von Negativen erhalten u. sie für seinen Unterricht verwenden. (J. appl. Physics 16. 265. April 1945. Philadelphia, Pa., School of Med.) V. BORRIES. 6

**Gerhart Jander, Überblick über die Chemie in nichtwässrigen, aber „wasserähnlichen“ Lösungsmitteln.** Es werden einige wichtige Untersuchungsergebnisse u. Problemstellungen herausgegriffen u. besprochen, um das Gesamtbild erkennen u. die größeren Zusammenhänge vermuten zu lassen. Die Gemeinsamkeit der Grundlagen für die Chemie in W. u.

in den nichtwss., aber „wasserähnlichen“ Lösungsmitteln, ihre Bedeutung für Fragen der allg. Chemie sowie der Einfl. des Lösungsm. auf das chem. Verh. der gelösten Stoffe u. einige Besonderheiten werden erörtert. (Naturwiss. 32. 169—78. Juli/Sept. 1944. Greifswald.)

SCHÜTZA. 10

**Herrick L. Johnston und Dwight A. Hutchison**, *Ergiebigkeit der elektrolytischen Trennung der Chlorisotopen*. NaCl-Lsg. wird mittels Pt-Elektroden bei 13 bzw. 25 bzw. 40° mit Strömen von 1 bzw. 3 bzw. 5 Amp elektrolysiert, das Cl<sub>2</sub> nach Reinigung durch Ausfrieren in H<sub>2</sub> zu HCl verbrannt, mit NH<sub>3</sub> zu NH<sub>4</sub>Cl vereinigt u. letzteres in dreifach dest. W. mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> umgesetzt, aus der getrockneten Schmelze durch Erhitzen im Pt-Tiegel schließlich das NaCl veränderter Isotopen-Zus. erhalten. Die Isotopenanalyse wurde durch Dichtebest. der 4 Std. lang bei hoher Temp. (50° unterhalb F.) behandelten Kristalle in Äthylendibromid mittels einer Flotationsmeth. durchgeführt. In dem verwendeten Temperaturgebiet wurde für die D. des fl. Äthylendibromids die Beziehung  $d \text{ (g/ml)} = 2,16909 - 0,001995(t - 24^\circ)$  ermittelt. Die Genauigkeit der Temperaturbest. des Flotationsmittels ist  $\pm 0,002^\circ$ , was 5·10<sup>-3</sup>% in der Isotopen-Zus. ausmacht. Der Trennungsfaktor  $\alpha$  ergibt sich zu  $\alpha = 1,0060 \pm 0,0005$  prakt. unabhängig von Elektrolyse-temp. u. Stromstärke. Eine Auswertung der von YACOBBAU (C. 1939. II. 2012) bei 8—12° mit Elektroden aus ACHESON-Graphit gefundenen Ergebnisse führt auf  $\alpha = 1,0068 \pm 0,0014$ . (J. chem. Physics 10. 469—72. Juli 1942. Columbus, O., Ohio State Univ., Dep. of Chem.)

AHRENS. 13

**Dwight A. Hutchison**, *Leistungsfähigkeit der elektrolytischen Trennungsmethode von Chlorisotopen*. (Vgl. JOHNSTON u. HUTCHISON, vorst. Ref.) Sorgfältig präparierte Lsgg. von NaCl werden der Elektrolyse unterworfen u. das an einer Pt-Anode abgeschiedene Cl sowie das rückständige einer Isotopenbest. unterworfen. Der Isotopenrennungskoeff.  $\alpha$ , als Maß für die Wirksamkeit der Meth., definiert als  $d \ln {}^{36}\text{Cl} = \alpha \cdot d \ln {}^{37}\text{Cl}$ , kann zahlenmäßig in Abhängigkeit vom Fortschritt der Elektrolyse festgelegt werden. (J. chem. Physics 13. 536—37. Nov. 1945. Atlanta, Georgia-School for Technol.)

SEIDEL. 13

**Dwight A. Hutchison**, *Vergleiche des Molekulargewichtes aus Dichte- und Röntgendaten*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Atomgewichte von Calcium und Fluor. Durch Kombination von Röntgen- u. Dichtedaten wurden die Mol.-Gew. von Calcit, Diamant, LiF, NaCl u. KCl verglichen. Unter Zugrundelegung der bekannten chem. Atomgewichte von C, Cl, K, Li u. Na wurden die Atomgewichte von Ca u. F berechnet. Für Ca ergab sich ein Wert von  $40,0849 \pm 0,0030$ , für F  $18,9967 \pm 0,0013$ . Es wird angenommen, daß diese Werte die zur Zeit genauesten sind. (J. chem. Physics 13. 383—87. Okt. 1945. Atlanta, Ga., School of Technol.)

GOTTFRIED. 13

**Clyde A. Hutchison**, *Vergleich der Atomgewichte auf Grund von Dichtemessungen und Röntgendaten: Fluor, Calcium und Kohlenstoff*. Die Dichtemessungen u. Röntgendaten von BEARDEN (C. 1939. I. 3844) u. TU (Physic. Rev. [2] 40. [1932.] 662) von Diamant erlauben einen Vgl. der Atomgewichte von Calcium u. Kohlenstoff, aus dem so erhaltenen Atomgewicht des Calciums läßt sich mit Hilfe der Daten von HUTCHISON u. JOHNSTON (C. 1941. II. 2169) das Atomgewicht von F berechnen. Mit dem besten chem. Wert für das Atomgewicht des C (12,0104) wird das Atomgewicht des Ca  $40,0842 \pm 0,0049$ , in Übereinstimmung mit dem Wert 40,085 von HÖNIGSCHMID u. KEMPTER (Z. anorg. allg. Chem. 163. [1927.] 315; 195. [1931.] 1), aber etwas höher als der Wert von BIGGE (Rev. mod. Physics 13. [1941.] 233). Für F ergibt sich  $18,9961 \pm 0,0015$ ; dieser Wert stimmt gut mit den Gasdichtewerten überein, weicht aber vom massenspektroskop. Wert ab. — Wird der massenspektroskop. Wert des Atomgewichts von C zugrundegelegt, so wird das Atomgewicht von Ca unwahrscheinlich hoch, aber das Atomgewicht des F ist dann dem massenspektroskop. Wert viel näher u. nur mit den höchsten Gasdichtewerten in Übereinstimmung. (J. chem. Physics 10. 489—90. Juli 1942. Buffalo, N. Y., Univ., Dep. of Chem.)

FAESSLER. 13

**Douglas Rennie Hudson**, *Löslichkeit in Silberamalgamen und Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz*. Die Löslichkeit von Ag in Hg, für die bisher nur Daten bis 200° vorlagen, wird unter Verwendung abgeschmolzener Borsilicat-Glasrohre bis zu 450° gemessen. Die Löslichkeit bis hinauf zum F. des Ag, die die Form einer umgekehrten S-Kurve hat, kann empir., wie an Hand der Liquidusdaten gezeigt wird, sehr nahe durch die folgenden Geraden dargestellt werden:  $\log N = 0,67035 - 1134,7 \cdot T^{-1}$  bis 330°;  $= 2,9065 - 2481,8 \cdot T^{-1}$  von 330—450° u.  $= 0,7441 - 918,2 \cdot T^{-1}$  von 450° bis zum F. des Silbers. Ihre Schnittpunkte haben indessen keine Beziehung zu den peritekt. Bildungstemp. von Ag<sub>5</sub>Hg<sub>8</sub> bei 276° u. Ag<sub>7</sub>Hg<sub>8</sub> bei 127°, u. diese letzteren Punkte erscheinen überhaupt nicht auf der logarithm. Kurve. Die experimentelle Löslichkeit läßt sich ferner durch den Näherungsausdruck  $RT \log(a_1/N_1) = N_2^2$  mit  $K = 465$  bis zu 340° quantitativ u. bei höheren Temp. qualitativ richtig wiedergeben ( $a_1$  bedeutet darin die „ideale“ SCHRÖDER'sche Löslichkeit,  $N_1$  u.  $N_2$  Molenbrüche). Für die Löslichkeit von Ag in fl. Sn gilt eine an-

nähernd parallele Kurve. Unter Verwendung eines von HILDEBRAND abgeleiteten exakteren Ausdrucks für  $RT \log(a_1/N_1)$  wird festgestellt, daß die Abweichungen von der theoret., durch das RAOULTsche Gesetz gegebenen Löslichkeit nur  $1/2$  oder  $1/3$  desjenigen Betrages ausmachen, der aus einer Betrachtung der nach verschied. Methoden berechneten HILDEBRANDschen Innendrucke der beiden Metalle zu erwarten wäre. Im Gegensatz zu dem Verh. der meisten organ. Moll. ist die gegenseitige Anziehung ungleicher Atome in dem vorliegenden Syst. größer als das geometr. Mittel der Anziehung der gleichen Atome, was auch in der Tendenz zur Bldg. definierter intermetall. Verb. zum Ausdruck kommt. — Es wird eine bequeme Meth. beschrieben, um unter Verwendung von polarisiertem Licht Spannungen in Glasgefäßen nach Glasblasemanipulationen, z. B. nach dem Zuschmelzen von Druckrohren, festzustellen. (J. physic. Chem. 49, 483—506. Sept. 1945. Edinburgh, Herriot Watt Coll.) REITZ. 21

**M. Cordier**, *Untersuchung über die Hydratation der Na<sup>+</sup>- und Cl<sup>-</sup>-Ionen*. VI. untersucht die Hydrolyse der Komplexverb.  $[4 MoO_3 \cdot 2 C_4O_6H_4 - H](NH_4)_4$  in reinem W. u. in Lsgg. von NaCl polarimetr., wobei der Komplex ca. 25mal stärker dreht als die bei der Hydrolyse entstehende Weinsäure. In den NaCl-Lsgg. wird die Hydrolyse verzögert. Dieser Effekt wird darauf zurückgeführt, daß ein Teil der Wassermoll. als Hydratwasser durch die Na<sup>+</sup>- u. Cl<sup>-</sup>-Ionen fixiert wird u. so nicht zur Hydrolyse beitragen kann. Diese an sich sehr einfache Meth. liefert aber nur größenordnungsmäßig richtige Werte. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 43, 54—60. Febr. 1946. Paris, Fac. des Sci., Labor. d'Enseignem. de Phys.) NIEMITZ. 21

**Edward O. Holmes jr. und David Reinson**, *Das System Ammoniumnitrat-Natriumnitrat*. Untersucht wurde das Syst.  $NH_4NO_3-NaNO_3$  in dem Konzentrationsbereich von 0—35%  $NaNO_3$ . Gefunden wurde zunächst, daß die Löslichkeitskurven für die beiden Formen von  $NH_4NO_3$  ( $NH_4NO_3$  I u.  $NH_4NO_3$  II) linear verlaufen, während die für  $NaNO_3$  parabol. Verlauf zeigt. Die Umwandlungstemp. des  $NH_4NO_3$  wurde zu  $126,2 \pm 0,2^\circ$ , die eutekt. Temp. zu  $121,2 \pm 0,2^\circ$  bestimmt. Die eutekt. Zus. ist  $21,0 \pm 0,1\%$   $NaNO_3$ , die Umwandlungszus.  $18,0 \pm 0,1\%$ . (J. Amer. chem. Soc. 66, 453—57. März 1944. Boston, Mass., Univ., Dep. of Chem.) GOTTFRIED. 22

**Guy Ervin jr., A. L. Giorgi und C. E. McCarthy**, *Das System Kaliumcarbonat-Natriumcarbonat-Wasser bei 100 und 150°*. Auf chem., mkr. u. röntgenograph. Wege wurde das Syst.  $K_2CO_3-Na_2CO_3-H_2O$  bei 100 u. 150° untersucht. Die 100°-Isotherme hat drei Zweige, entsprechend  $K_2CO_3 \cdot 3/2 H_2O$ ,  $K_2CO_3 \cdot Na_2CO_3$  u.  $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ . Die 150°-Isotherme hat ebenfalls drei Zweige, die  $K_2CO_3 \cdot 3/2 H_2O$ ,  $K_2CO_3 \cdot Na_2CO_3$  u.  $Na_2CO_3$  entsprechen. Das Feld des Doppelsalzes ist bei 150° gegenüber 100° etwas verbreitert. Das Doppelsalz ist inkongruent lösl. in dem untersuchten Temperaturbereich u. zers. sich in Ggw. von W. unter Bldg. von festem  $Na_2CO_3 \cdot H_2O$  oder  $Na_2CO_3$  u. einer an  $K_2CO_3$  relativ reicheren Lösung. (J. Amer. chem. Soc. 66, 384—87. März 1944. College Park, Md., U. S. Bureau of Mines, Eastern Experiment Stat.) GOTTFRIED. 22

**O. Oldenberg**, *Analyse von Anregungsfunktionen*. Durch die Betrachtung der mechan. Stoßgesetze wird man zu dem Schluß geführt, daß bei irgendeinem Übergang von kinet. Energie in quantelte Energie (Anregung, Dissoziation) die „Anregungsfunktion“ beim Schwellenwert von Null ausgehen u. mit zunehmender kinet. Energie anwachsen sollte. Die Anregungsfunktion berücksichtigt die Abhängigkeit der Stoßwrkg. von dem Energieüberschuß gegenüber der Anregungsgrenze. (Die völlige Erklärung der Anregungsfunktion erfordert die Beachtung zweier Faktoren, eines kinet. u. eines Strukturfaktors, von denen nur der erste diskutiert wird.) Die geschilderte Form der Funktion kann einen systemat. Fehler in der Messung krit. Energien bedingen, wenn man sich gewisser Methoden bedient, die nicht auf einem chem. Gleichgewicht beruhen, so daß Übergangswahrscheinlichkeiten eine Rolle spielen. (J. chem. Physics 13, 196—98. Mai 1945. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Res. Labor. of Phys.) SCHOENECK. 28

**Edward S. Amis und George Jaffé**, *Die Ableitung einer allgemeinen kinetischen Gleichung für Reaktionen zwischen Ionen und dipolaren Molekülen*. Die DEBYE-HÜCKELsche Theorie der Ionenatmosphäre wird auf den Fall eines von Ionen umgebenen Dipols ausgedehnt, wobei die ONSAGERSche Theorie der elektr. Momente von Moll. in Fll. mit herangezogen wird. Das auf diese Weise berechnete Potential, das eine Theorie des Aktivitätskoeff. von Dipolmoll. enthält, wird zur Berechnung der Bildungsgeschwindigkeit eines Übergangskomplexes X aus einem Dipolmoll. u. einem Ion nach der Meth. von CHRISTIANSEN (C. 1925. I. 325) u. SCATCHARD (C. 1930. I. 2679) u. damit zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit selbst verwandt. Die erhaltene Gleichung wird in eine dimensionslose Form übergeführt u. der in ihr ausgedrückte Einfl. der Ionenstärke einerseits u. der DE. andererseits durch Vgl. mit Literaturdaten über verschied. Rkk. (Rohrzuckerinversion bei verschied. HCl- bzw. Salzkonz. sowie in Dioxan-Wasser-Mischungen; Hydrolyse eines Acetals durch Perchlorsäure, Mutarotation in



Methanol-W.) geprüft u. im wesentlichen bestätigt gefunden. (J. chem. Physics 10. 598—604. Sept. 1942. Baton Rouge, La., Louisiana State Univ.) REITZ. 28

**René Audubert und Jane Robert**, *Die Kinetik der Thermolyse von N<sub>3</sub>Na und die energetischen Ergebnisse einer Photoanalyse*. Bei der Zers. von Aziden treten zwei Aktivierungsenergien auf, die 46000 u. 23000 cal betragen. Bei N<sub>3</sub>Na tritt unterhalb 365 ± 8° die größere, oberhalb dieser Temp. die kleine Aktivierungsenergie auf. Die bei der Zers. auftretende Lichtemission ist für das N<sub>3</sub>- charakterist., es bildet sich akt. metastabiler Stickstoff, der beim Übergang in den Normalzustand emittiert. Die Kinetik der Zers. von NaN<sub>3</sub> wurde durch Volumenbest. des entstehenden N<sub>2</sub> nach 2NaN<sub>3</sub> → 2Na + 3N<sub>2</sub> verfolgt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist anfangs gering u. wächst stark mit steigender Temperatur. Aus der Kinetik u. der Lumineszenzanalyse ergibt sich, daß die Zers. in zwei Stufen mit den beiden Aktivierungsenergien vor sich geht. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 43. 127—33. Mai/Juni 1946. École Pratique des Hautes Études.) SCHÜTZA. 28

**L. Leighton Bircumshaw und Maurice H. Everdell**, *Kinetik der Reaktion zwischen Kupfer und Jod in wässriger (Kaliumjodid-)Lösung*. I. Mitt. Untersucht wurde die Rk. zwischen Cu u. Jodlsgg., die anfänglich Jod u. KJ im Verhältnis 1 g-Atom : 4 Mol enthielten. Beobachtet wurde, daß in einem großen Konz.-Bereich von Jod die Rk.-Geschwindigkeit nicht durch die Ggw. oder die Dicke des CuJ-Films beeinflusst wird, der sich auf Cu während der Rk. gebildet hatte. Die Rk. selbst ist unimol. in bezug auf das Jod. Wenn die Rk. bei konstanter Jodkonz. fortschreitet, dann besteht eine streng lineare Beziehung zwischen der Zeit u. dem Gewicht des gebildeten CuJ. Aus dem Temperaturkoeff. wurde das „krit. Inkrement“ zu 6500 cal pro g-Atom berechnet. In n/50 Jodlsgg., die über 300 g KJ pro Liter enthalten, wird das CuJ nicht als Film auf dem Metall abgeschieden, sondern bleibt in Lsg.; das Cu wird nur leicht angeätzt u. oxydiert sich sehr schnell beim Trocknen in der Luft. Die Zunahme der Rk.-Geschwindigkeit bei zunehmender KJ-Konz. über einen großen Konz.-Bereich hinweg konnte identifiziert werden mit der Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeit des Jods bei höheren KJ-Konzentrationen. Es wird angenommen, daß die Rk. fortschreitet durch den Durchtritt von Jod u. Lösungsm. durch den CuJ-Film u. nicht durch Diffusion des Kupfers. (J. chem. Soc. [London] 1942. 598—605. Okt. Exeter, Univ. Coll., Washington Singer Labor.) GOTTFRIED. 28

**Earl A. Gulbransen**, *Die Kinetik der dünnen Oxydfilmbildung von Eisen und Kupfer*. Die Oxydationsmessungen wurden mit Hilfe einer empfindlichen Vakuummikrometerwaage durchgeführt. Bei Cu erstreckte sich der Temperaturbereich von 100—200°, bei Fe von 200—450°. Der O<sub>2</sub>-Druck variierte zwischen 0,2—0,0002 at. Mehrere Typen empir. Gleichungen, die zu den Daten passen, sind angegeben worden. Die parabol. Gleichung traf für den Zustand nach einer bestimmten Anfangsperiode der Rk. zu. Die Form der Gleichung kann mit Diffusionserscheinungen in Beziehung gesetzt werden. Der Einfl. von Temperatur-Druck- u. Oberflächeneffekten ist diskutiert worden. (Physic. Rev. [2] 65. 350. 15/6. 1944. Westinghouse Res. Labor.) LIEBMAN. 28

R. H. Griffith, *The Mechanism of Contact Catalysis*. 2nd ed. Oxford: Univ. Press. 1946. (273 S.)

Pascual Jordan, *Physics of the 20th Century*. New York: Philosophical Libr. (XII + 185 S.) \$ 4,—.

Mary Elvira Weeks, *Discovery of the Elements*. 5th ed. Easton, Penns.: Mack Printing Co. 1945. (678 S. m. 347 Abb.) \$ 4,—.

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

**Peter Havas**, *Wechselwirkung zwischen Strahlung und zwei Elektronen*. Die Strahlungstheorie beschreibt den Effekt der Retardierung in der Wechselwrg. zweier Elektronen durch wechselweise Emission u. Absorption von Lichtquanten. Vf. untersucht die Wechselwrg. von zwei Elektronen mit einer beliebigen Anzahl von Lichtquanten. Die Zahl der Ausdrücke, die die virtuellen Quanten zur Beschreibung der Retardierung enthalten, hängt in der üblichen ersten Näherung der Störungstheorie von der Zahl der in den Gesamtprozeß verwickelten Quanten ab. Der durch Summierung über alle Zwischenzustände entstehende Ausdruck ist jedoch von der gleichen Form für jeden Prozeß. MÖLLEBS Formeln für die retardierte Wechselwrg. zweier Elektronen mit keinem u. einem emittierten Lichtquant sind Spezialfälle der gewonnenen Gleichung. (Physic. Rev. [2] 66. 69—76. 1/15. 8. 1944. New York, N. Y., Columbia Univ., Pupin Phys. Labor.) WEISS. 78

**Henry F. Dunlap**, *Zur Quantisierung der Wahrscheinlichkeit*. Vf. sagt, daß die Quantisierung der Wahrscheinlichkeit zu einem Widerspruch führt, wenn sie auf ein einzelnes Sandkorn in einem großen Behälter angewendet wird. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Korn in einem Untervol. v des Gesamtv. V gefunden wird, ist v/V. Wächst V bei konstantem v, das groß genug ist, das Sandkorn aufzunehmen, so ist schließlich die untere Grenze der Wahrscheinlichkeit erreicht u. das Sandkorn kann entgegen der natürlichen

Anschauung nicht mehr in V existieren. (Physic. Rev. [2] 66. 92—93. 1/15. 8. 1944. Albuquerque, New Mex., Univ. of New Mexico.) WEISS. 78

**Alfred N. Goldsmith**, Bemerkung zu „Zur Quantisierung der Wahrscheinlichkeit“ von *Henry F. Dunlap*. In Erwiderung auf den Brief von DUNLAP (vgl. vorst. Ref.) schreibt Vf., daß ein sehr kleines Teilchen, z. B. ein Elektron, eingeschlossen in ein sehr großes Vol. im physikal. Sinne eben nicht mehr auffindbar ist, ebenso wie ein Energiebetrag kleiner als ein Lichtquant nicht nachweisbar ist. (Physic. Rev. [2] 66. 93. 1/15. 8. 1944. New York, 580 Fifth Avenue.) WEISS. 78

**F. London**, Über eine Ungleichung der Quantenhydrodynamik. Es kann gezeigt werden, daß die Vertauschungsregeln für die Komponenten der hydrodynam. Stromdichteoperatoren an zwei Punkten einer Ungleichung für die totale kinet. Energie entsprechen. Andererseits zeigen Angaben über Tieftemperaturprozesse (Supraleitung u. fl. He II), daß diese Vorgänge durch eine Ungleichung für die hydrodynam. kinet. Energie beschränkt werden. (Physic. Rev. [2] 69. 254. 1/15. 3. 1946. Duke Univ.) WEISS. 78

**Arthur A. Frost**, Die Näherungslösung der Schrödingergleichung mit der Methode der kleinsten Quadrate. Es wird eine Variationsmeth. entwickelt, die auch für komplizierte Systeme anwendbar bleibt. Die Parameter in der Variationsfunktion werden durch die Bedingung gefunden, daß das gemittelte Quadrat der Abweichung der Energie von einem Mittelwert ein Minimum für einige geeignete zu wählende Punkte des Konfigurationsraumes sein soll. Als Beispiel wird die Lösung für das  $H_2^+$ -Ion berechnet. (J. chem. Physics 10. 240—45. April 1942. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Dep. of Chem.) WEISS. 78

**Harald H. Nielsen**, Die quantenmechanische Hamiltongleichung für das lineare vielatomige Molekül als Grenzfall des nichtlinearen vielatomigen Moleküls. WILSON u. HOWARD haben eine HAMILTON-Gleichung für das schwingende u. rotierende vielatomige Mol. angegeben, SAYVETZ behandelte danach das lineare rotationssymm. Molekül. SCHAFFER u. NIELSEN erhalten unter der Annahme, daß die Entfernung der Teilchen aus ihrer Ruhelage klein gegenüber ihrer Ortskoordinate ist, die quantenmechan. Gleichungen für die Schwingungs- u. Rotationsenergie des nichtlinearen  $XY_2$ -Modells, DENNISON diejenigen des linearen  $XY_2$ -Atoms nach der SAYVETZ-Methode. Die beiden Gleichungen scheinen vollkommen verschied., man erhält die linearen Werte nicht, indem man in der allg. Gleichung das Trägheitsmoment  $J$  bzgl. der Symmetrieachse gegen 0 gehen läßt. Vf. zeigt, daß man für das lineare Mol. die Entfernung aus der Ruhelage groß gegen die Ortskoordinate setzen muß. Läßt man nun in der allg. Gleichung  $J$  gegen 0 konvergieren, so ergeben sich asymptot. die Resultate von DENNISON. (Physic. Rev. [2] 66. 282—87. Columbus, O., Ohio State Univ., Mendenhall Labor. of Phys.) WEISS. 78

**Donna Price**, Die Verteilungsfunktionen von Molekülen mit innerer Torsion. I. Mitt. Ein einzelner an ein starres Gerüst angefügter asymmetrischer Kreis. Berichtigung zu der C. 1942. I. 3177 referierten Arbeit. (J. chem. Physics 10. 80. Jan. 1942. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Mallinckrodt Chem. Labor.) GOTTFRIED. 78

**Roland Meyerott**, Austauschkräfte zwischen  $Li^+$  und He, und die Beweglichkeit von  $Li^+$  in He. Vf. berechnet die Austauschkraft zwischen  $Li^+$  u. He, um die Ladungsverteilungen beider feststellen zu können. Die so erhaltene Kraft wird zu der aus der Polarisierbarkeit u. der VAN DER WAALSschen Wechselwrg. zwischen  $Li^+$  u. He sich ergebenden addiert. Das Ergebnis dient zur Berechnung der Beweglichkeit von  $Li^+$  in He-Gas. Der gefundene theoret. Wert, 19,4  $cm^2/sec/V$  (bei 18°), liegt tiefer als der experimentell von HOSELTZ (C. 1941. II. 989) zu 25,8  $cm^2/sec/V$  bestimmte. Die Möglichkeiten für die Ursache dieser Differenz werden diskutiert. (Physic. Rev. [2] 66. 242—48. 1/15. 11. 1944. New Haven, Conn., Yale Univ.) PETERS. 78

**Roland Meyerott** und **Henry Margenau**, Austauschkräfte zwischen  $Li^+$  und He, und die Beweglichkeit von  $Li^+$  in He. Zusammenfassung vorst. ref. Arbeit. (Physic. Rev. [2] 65. 255. 1/15. 4. 1944.) PETERS. 78

**Henry Margenau**, Die Kräfte zwischen einem Wasserstoffmolekül und einem Wasserstoffatom. Nach einer in einer früheren Mitt. (vgl. C. 1945. II. 940) entwickelten Meth. werden die abstoßenden Austauschkräfte u. die anziehenden VAN DER WAALS-Kräfte zwischen  $H_2$  u. H angegeben. Die für kleine Abstände berechnete Wechselwirkungsenergie unterscheidet sich um den Faktor 3 von den Daten, die AMDUR aus Streuverss. abgeleitet hat. Es scheint, daß die bei der Ableitung der experimentellen Kurve aus den Streudaten gemachte Annahme sphär. Symmetrie der Wechselwrg. falsch ist. Wenn man als Stoßabstand die geringstmögliche Entfernung nicht vom Molekülzentrum, sondern von einem Molekülatom ansetzt, wird die Diskrepanz wesentlich gemindert. (Physic. Rev. [2] 66. 303—06. 1/15. 12. 1944. New Haven, Conn., Yale Univ.) WEISS. 80

**Lloyd P. Smith**, Quanteneffekte bei der Wechselwirkung von Elektronen mit hochfrequenten Feldern und der Übergang zur klassischen Theorie. Die gegenseitige Beeinflussung



von Elektronen u. elektromagnet. Feld in einem völlig leitenden Gehäuse wird vom quantenmechan. Standpunkt aus behandelt, bes. im Hinblick auf den Energieaustausch. Es wird gezeigt, daß dessen Wahrscheinlichkeiten korrespondenzmäßig bei Übergang zu klass. Bedingungen der klass. Theorie völlig entsprechen. An zwei Beispielen des Durchganges von Elektronen durch einen rechteckigen mit Strahlung gefüllten Kasten wird dieses Umwecheln des quantenmechan. in klass. Verh. verdeutlicht. Die Bedingungen, unter denen quantenmechan. Effekte auftreten, werden angegeben. (Physic. Rev. [2] 69. 195—210. 1/15. 3. 1946. Princeton, N. J., RCA-Labor.) WEISS. 81

**Mario Schönberg**, *Klassische Theorie des punktförmigen Elektrons*. Die Schwierigkeiten der klass. Theorie des Elektrons werden geprüft u. Methoden zu ihrer Beseitigung angegeben. Es wird gezeigt, daß die ganze Theorie aus einer Aufteilung des von einer Punktladung erzeugten Gesamtfeldes in zwei Teile abgeleitet werden kann, einen, welcher auf das erzeugende Teilchen zurückwirkt u. für die Strahlungsemission verantwortlich ist, u. einen anderen, der nicht auf das Teilchen zurückwirkt, sondern auf andere Teilchen wirkt. Es gibt eine Reihe von Bewegungsformen der Teilchen, die von der Art des erzeugten Feldes abhängen, wobei die Felder stets Lösungen der MAXWELLSchen Gleichungen sind. Nur drei Bewegungsarten sind offenbar von physikal. Interesse: Bewegungen mit positiver oder negativer kinet. Energie, bei denen die Teilchen strahlen, u. strahlungslose Bewegungen, analog den stationären Bewegungen der Quantentheorie. Es wird nachgewiesen, daß das Feldbild von FARADAY u. MAXWELL revidiert werden muß, weil nicht alle elektr. Wirkungen zwischen Teilchen durch ihre Wechselwrkg. mit einem Feld hervorgerufen werden. Die Gesamtheorie der Teilchen u. des Feldes kann aus einem Wirkungsprinzip u. Grenzbedingungen für die Gleichungen der Teilchenbewegung u. des Feldes abgeleitet werden. (Physic. Rev. [2] 69. 211—24. 1/15. 3. 1946. São Paulo, Brasilien, Univ.) SCHOENECK. 81

**Giulio Racah**, *Die Selbstenergie des Elektrons*. WEISSKOPF hat die Selbstenergie des Elektrons durch eine Potenzreihe dargestellt, in der jedes Glied logarithm. gegen unendlich wächst, wenn die krit. Länge des Elektrons gegen Null konvergiert. Der Vf. zeigt, daß diese Potenzreihe konvergieren kann, da die Reihe eine alternierende ist. Um eine endliche Selbstenergie zu erhalten, ist es notwendig, daß  $e^2/hc$  die Wurzel einer bestimmten Gleichung ist. Der Vf. berechnet die zweite Näherung für die elektrost. Selbstenergie nach WEISSKOPF. (Physic. Rev. [2] 70. 406—09. 1/15. 9. 1946. Jerusalem, Palestine, Hebrew Univ.) WEISS. 81

**Kuan-Han Sun**, *Die Masse des Neutrons*. Aus der von MATTAUCH (C. 1941. II. 1117) massenspektroskop. bestimmten Differenz zwischen  $H_2$  u. D ( $0,001539 \pm 0,0000021$  ME.) u. der M. von H ( $1,008130 \pm 0,0000064$  ME.) wird die M. des Neutrons neu berechnet; sie beträgt  $1,00892 \pm 0,00004$  ME. (Physic. Rev. [2] 69. 240 1/15. 3. 1946. New York, N. Y., Universal Trading Corp.) O. ECKERT. 82

**L. B. Borst, A. J. Ulrich, C. L. Osborne und B. Hasbrouck**, *Neutronenbrechung und Kernresonanzstruktur*. Die Erscheinung der Neutronenbrechung wird beschrieben u. der gegenwärtige Stand der Unters. mit monochromat. Neutronenstrahlen angegeben. Man hat gefunden, daß innerhalb der Versuchsfehlergrenzen das Resonanzniveau für Sm der BREIT-WIGNER-Formel gehorcht. In einer Tabelle sind die charakterist. Konstanten der Neutronenresonanz für In, Rh, Sm, Eu u. Gd angegeben u. diskutiert worden. Das Integral  $\int \sigma E^{1/2} dE$  scheint für die Charakterisierung der Neutronenresonanz von Bedeutung zu sein. (Physic. Rev. [2] 70. 557. 1/15. 10. 1946. Oak Ridge, Tenn., Clinton Labor. u. Monsanto Chemical Co.) LIEBMAN. 82

**Julian Schwinger**, *Polarisation der Neutronen durch Resonanzstreuung beim He*. Die Beobachtungen der Neutronenstreuung in He führten für Neutronen mit einer Energie von ca. 1 MeV zur Auffindung einer bemerkenswerten Anomalie: die beiden P-Terme werden so aufgespalten, daß die Energiedifferenz vergleichbar wird mit der Größe jedes Terms, woraus eine starke Wechselwrkg. des Neutrons am He im Resonanzgebiet folgt, die zur Polarisation der gestreuten Neutronen führt. Der Polarisationseffekt kann durch einen zweiten Streuprozess beobachtet werden, in welchem die Intensität asymm. zur Richtung der prim. gestreuten Neutronen ist. Der beobachtete Effekt macht die Erzeugung gut polarisierter Bündel therm. Neutronen durch Abbremsung polarisierter Neutronen in einem nichtdepolarisierenden Medium möglich. (Physic. Rev. [2] 69. 681. 1/15. 6. 1946. Harvard Univ.) STAGE. 82

**E. Amaldi, D. Bocciarelli und G. C. Trabacchi**, *Beugungserscheinungen in der Winkelverteilung schneller Neutronen, die an Pb-Kernen gestreut werden*. Mittels schneller Neutronen aus einer Li + D-Quelle (800 kV) wurden hohle, rohrförmige Raumgitter bestrahlt. Die Winkelverteilung der gestreuten Teilchen zeigte ein starkes Maximum in der Strahlrichtung u. ein kleines sek. Maximum bei einem Winkel von  $25-40^\circ$ , das ca. 40 mal

schwächer war. Es wird ein Zusammenhang mit der Beugung der Neutronenwellen durch die Gitteranordnung der Atomkerne angenommen. (Physic. Rev. [2] 70. 103. 1/15. 7. 1946. Rom, Univ. u. Inst. der Sanità Pubblica.) KUNZE. 82

W. E. Bennett, C. E. Mandeville und H. T. Richards, *Die Ausbeutefunktion und die Winkelverteilung der D + D-Neutronen*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1946. I. 705 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 69. 418—22. 1/15. 5. 1946.) LIERMANN. 82

W. H. Zinn, *Die Braggische Reflexion von Neutronen am Einkrystall*. Die starken Neutronenstrahlen, welche von einem Kettenreaktionselement erzeugt werden, wurden benutzt, um die Streuung der Neutronen an Krystallen zu untersuchen. Es wurde gefunden, daß der Neutronenstrahl so gebündelt werden kann, daß der Winkel des Bündels in der Größenordnung von 10' liegt. Die an einem Calciumeinkrystall erzielte Spektralkurve hatte die erwartete Breite. CaCO<sub>3</sub>, LiF u. a. Krystalle wurden benutzt, einen Einkrystallmonochromator für das Studium der Absorption bei Neutronenresonanzen zu konstruieren. Das Instrument, welches einem Röntgenspektrometer sehr ähnelt, wird beschrieben. Das Spektr. der Neutronenquelle wurde bestimmt u. die Reflexion zweiter u. höherer Ordnung untersucht. (Physic. Rev. [2] 70. 102—03. 1/15. 7. 1946. Argonne Labor.) KUNZE. 82

E. Fermi und L. Marshall, *Die Phase der Neutronengitterstreuung*. Eine Neutronenwelle kann entweder mit 0° oder 180° Phasenänderung im Gitter streuen. Durch Unters. der Intensitäten der BRAGGSchen Reflexionsarten für Neutronen kann man die Phase der Neutronen vergleichen, welche an den verschied. Kernen eines Krystallgitters streuen. Ein Strahl therm. Neutronen aus dem D<sub>2</sub>O—Element des Argonne Labor. wurde monochromat. zerlegt durch die BRAGGSche Reflexion an der (100)—Fläche von CaF<sub>2</sub>. An einem zweiten Krystall in dem Strahl von Teilchen gleicher Energie werden BRAGGSche Reflexionen von verschied. Art erhalten. Die Formfaktoren wurden aus der Lage u. den Gitterabständen der Atome in der Einheitszelle berechnet u. mit den beobachteten Intensitätsvariationen der Arten in verschied. Krystallen verglichen. Aus der Tatsache, daß C Neutronen total reflektiert, folgt, daß die Phasenänderung für C 180° ist. In der vorliegenden Arbeit wurde ermittelt, daß O, Ca, Fe, S, Pb, F mit derselben Phase wie C streuen u. daß die Phasenverschiebung für Mn entgegengesetzt ist. (Physic. Rev. [2] 70. 103. 1/15. 7. 1946. Argonne Labor.) KUNZE. 82

William W. Havens jr. und James Rainwater, *Messung der Wirkungsquerschnitte langsamer Neutronen von Indium, Gold, Silber, Antimon, Lithium und Quecksilber mit einem Neutronenstrahlspektrometer*. Untersucht wurden die Änderungen der Durchlässigkeiten langsamer Neutronen von In, Au, Ag, Sb, Li u. Hg in Abhängigkeit von der Flugzeit der einfallenden Neutronen für eine Weglänge von 5,4 m. Ferner wurde eine Meth. entwickelt zur Best. von  $E_0 = \sigma_0 I^2$  für Resonanzen oberhalb 1 eV unter Zugrundelegung der experimentellen Durchlässigkeitskurven u. der Theorie von BREIT-WIGNER. Die Lagen der Niveaus sind: In (1,44 ± 0,04) eV, Au (4,8 ± 0,2) eV, Ag (5,11 ± 0,2) eV, (13,7 ± 1) eV u. (43 ± 5) eV, Sb (6,3 ± 0,4) eV, (19,2 ± 1,0) eV u. Anzeichen von anderen nicht aufgelösten Niveaus in dem Gebiet von 50—500 eV, Li nur ein 1/ν-Wirkungsquerschnitt u. Hg ein negatives Niveau (−2,0 ± 0,2) eV u. Anzeichen von nicht aufgelösten positiven Niveaus oberhalb 25 eV. In dem therm. Gebiet können die Querschnittskurven von Ag, Sb u. Li aufgelöst werden in die Summe eines konstanten Terms u. eines 1/ν-Terms. Ist E die Neutronenenergie in eV, dann erhält man die folgenden Ausdrücke: Ag [(90,5 ± 0,10) E<sup>-1/2</sup> + (6,6 ± 0,5)] · 10<sup>-24</sup> cm<sup>2</sup>/Atom, Sb: [(0,64 ± 0,02) E<sup>-1/2</sup> + (4,2 ± 0,3)] · 10<sup>-24</sup> cm<sup>2</sup>/Atom u. Li: [(11,5 ± 0,2) E<sup>-1/2</sup> + (1,7 ± 0,2)] · 10<sup>-24</sup> cm<sup>2</sup>/Atom. Für die Li-Messungen wurde LiF benutzt; es wurde für F ein Wert von 2,5 · 10<sup>-24</sup> cm<sup>2</sup>/Atom abgeleitet. Der Wirkungsquerschnitt von Hg konnte unterhalb 5 eV gut wiedergegeben werden durch die Beziehung (6,4 ± 3) E<sup>-1/2</sup> (1 + E/2,0)<sup>-2</sup> · 10<sup>-24</sup> cm<sup>2</sup>/Atom. (Physic. Rev. [2] 70. 154—61. 1/15. 8. 1946. New York, N. Y., Columbia Univ.) GOTTFRIED. 82

William W. Havens jr. und James Rainwater, *Messung der Wirkungsquerschnitte langsamer Neutronen von Indium, Gold, Silber, Antimon, Lithium und Quecksilber mit einem Neutronenstrahlspektrometer*. Kurze Mitt. zu der vorst. referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 70. 107. 1/15. 7. 1946. New York, N. Y., Columbia Univ.) GOTTFRIED. 82

H. A. Wilson, *Ein sphärisches Schalenkernmodell*. Experimentelle Ergebnisse u. theoret. Überlegungen (WILSON, Physic. Rev. [2] 44. [1933.] 858; Proc. Roy. Soc. [London] 144. [1934.] 280 u. WIEDENBECK, C. 1946. I. 429) führen zu der Annahme, daß die meisten Atomkerne eine Reihe gleichabgestufter Niveaus mit Sprüngen von ca. 0,4 MeV besitzen. Vf. entwickelt daher ein einfaches klass., mechan. Modell eines Kerns mit nahezu gleichen Niveausprüngen von 0,4 MeV. Das Modell besteht aus einer dünnen Kugelschale, die biegsam, unausdehnbar u. gleichmäßig mit positiver Elektrizität geladen ist. Die möglichen Frequenzen der Schwingung der Schale unter der Annahme konstanter Fläche sind gegeben durch:  $(Z e/4 \pi r) (A m r)^{-\frac{1}{2}} [n(n+1) - 2]^{\frac{1}{2}}$ , wobei



$Z$  = Atomzahl,  $A$  = Massenzahl,  $r$  = Schalenradius,  $m = M$ . eines Kernteilchens,  $n = 2, 3 \dots$ . Die Frequenzsprünge sind für große  $n$  nahezu gleich. Setzt man  $r = r_1 \frac{1}{2}$  u. für  $e$  u.  $m$  die numer. Werte ein, erhält man  $r_1 = 2,46 \times 10^{-13} (Z/A \Delta E)^{\frac{2}{3}}$ . Für  $\Delta E \approx 0,4$  MeV ist  $(Z/A \Delta E)$  nahezu gleich 1. Die Werte, die sich aus dem Modell ergeben, werden verglichen mit denen in GAMOWs Theorie u. experimentellen Ergebnissen. (Vgl. auch C. 1949. II. 835.) (Physic. Rev. [2] 69. 538. 1/15. 5. 1946. Houston, Tex., Rill Inst.) LJERMANN. 83

R. D. Present, F. Reines und J. K. Knipp, *Das Flüssigkeitstropfenmodell für Kernspaltung*. BOHR u. WHEELER (C. 1940. I. 3886) haben die ersten ausführlichen Berechnungen über Kernspaltungen, wobei sie das Flüssigkeitstropfenmodell benutzten, durchgeführt. Jedoch reichen ihre approximativen Berechnungen nicht aus für so große Deformationen, wie sie im Falle der Uranisotopen auftreten. Weitere Berechnungen, bei denen auch höhere Potenzen von  $a_2$  u.  $a_4$  berücksichtigt worden sind ( $r = R \sum a_n P_n \cos \delta$  ist der Ortsvektor der Punkte auf der Tropfenoberfläche), haben PRESENT u. KNIPP (C. 1941. II. 1478) angestellt. Vff. haben für die festen Werte  $a_2 = 0,3$  u.  $a_4 = 0,4$  Berechnungen durchgeführt, deren Gültigkeit weiter reicht als die früheren. Diese neuen Werte ergeben für die Uranisotopen eine Aktivierungsenergie von 5–6 MeV in Übereinstimmung mit den Experimenten. Die Arbeit enthält weiter Berechnungen über die Lebensdauer. (Physic. Rev. [2] 70. 557–58. 1/15. 10. 1946. New York City, Univ.) LIEBMAN. 85

Louis A. Turner, *Die fehlenden schweren Kerne*. Vf. untersucht die WHEELERsche Hypothese, daß die an sich als stabil zu erwartenden schweren Kerne der spontanen Kernspaltung unterworfen sind u. damit in der Natur nicht existieren. Unter der Annahme, daß die in der BOHR-WHEELERschen Theorie (C. 1940. I. 3886) auftretenden Ausdrücke streng gültig sind (Physic. Rev. [2] 56. [1939.] 426), werden die bekannten Kerne hinsichtlich ihrer Kerneigg. untersucht, wobei bes. die Wahrscheinlichkeit für die spontane Spaltung geprüft wird. Experimentelle Daten von LIBBY (C. 1940. I. 8) u. NIER (C. 1939. I. 3490) werden hierzu herangezogen. Es folgt daraus, daß die spontane Kernspaltung für das Fehlen der transuran. Kerne nicht verantwortlich gemacht werden kann, da die wahrscheinlichen Halbwertszeiten für die Kernspaltung dieser Elemente mindestens ebenso groß wie diejenige von U u. Th sind. Es scheint für das Fehlen der schweren Kerne in der Natur keine andere Erklärung möglich zu sein, als daß in irgendeinem Stadium der kosm. Entw. diese Elemente der Spaltung durch langsame Neutronen dunklen Ursprungs unterworfen waren. (Rev. mod. Physics 17. 292–96. April/Juli 1945. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Radiation Labor.) O. ECKERT. 85

Lise Meitner, *Ein Versuch der Isolierung einiger Spaltprozesse des Urans durch Ausnutzung ihrer Energieverluste*. Vf. weist zunächst darauf hin, daß es bis jetzt nicht gelungen ist, eindeutig die prim. komplementären Spaltprodukte nachzuweisen. Die Gründe für dieses Versagen werden aufgezeigt. Chem. Trennungsmethoden sind nicht rasch genug, um die prim. Spaltprodukte nachzuweisen, u. außerdem ist die Frage, welche prim. Spaltprodukte auftreten, nicht unabhängig von der Energie der spaltenden Neutronen. Es wird daher die Frage untersucht, ob es nicht möglich sei, die Unterschiede in der auf die Spaltstücke übertragenen kinet. Energie bei den verschied. Typen der Spaltung auszunutzen, um einige der Spaltprozesse zu isolieren. Dieser Gedanke wird experimentell verwirklicht u. führt zu dem gewünschten Ergebnis. (Rev. mod. Physics 17. 287–91. April/Juli 1945.) O. ECKERT. 85

—, *Die bei der Spaltung gebildeten Kerne: Zerfallscharakteristica, Spaltungsausbeuten und Kettenbeziehungen*. Die 31 Seiten umfassende Arbeit stellt eine in Tabellenform gehaltene Zusammenstellung über die bei der Kernspaltung gebildeten Kerne, nach Berichten der Mitarbeiter am Plutonium Project u. anderen wissenschaftlichen Veröffentlichungen nach dem Stand vom 1/6. 1946, dar. Die Literatur wird vollständig angegeben. Im Einzelnen werden angegeben: Ordnungszahl u. Massenzahl des Kernes, Halbwertszeit, Zerfallsart, Spaltungsausbeute, Energie der beim Zerfall emittierten Teilchen u. Quanten. Des weiteren folgt eine graph. Darst. der Spaltungsausbeute als Funktion der Massenzahl, die zwei Maxima von 6,5% bei den Massenzahlen 93 u. 139 u. ein dazwischenliegendes Minimum von  $10^{-2}\%$  bei der Massenzahl 117 zeigt. Weiter sind die Zerfallsketten u. die Spaltungsausbeuten in tabellar. Form angegeben. (Rev. mod. Physics 18. 513. Okt. 1946. Plutonium Project.) O. ECKERT. 85

J. W. Kennedy, G. T. Seaborg, E. Segrè und A. C. Wahl, *Eigenschaften von  $^{239}\text{Pu}$* . Es wird festgestellt, daß der Reaktionsquerschnitt für die Spaltung durch langsame Neutronen beim  $^{239}\text{Pu}$ -Kern größer ist als derselbe bei  $^{235}\text{U}$ . Das experimentelle Verf., bes. in chem. Hinsicht, wird genauestens beschrieben. (Physic. Rev. [2] 70. 555–56. 1/15. 10. 1946. Berkeley, Calif., Univ. of California, Radiation Labor. and Dep. of Chem.) O. ECKERT. 85

**R. E. Fearson, A. Wendell Engle, Jean Thayer, Gilbert Swift und Irving Johnson,** *Ergebnisse der Luftanalyse in Tulsa, Okla., während der Zeit des zweiten Atombombenversuchs auf Bikini.* Es wurden am 26., 28. Juli u. 30. August 5 Vers. zur Best. der Zerfallskonstanten ausgeführt, von denen jedoch nur 3 auswertbar waren. Sie beruhten auf  $\beta$ -,  $\alpha$ - u.  $\gamma$ -Strahlungsmessungen. Die Daten vom 28. Juli können mit der Annahme erklärt werden, daß das erhaltene Konzentrat der akt. Nd. eines neuen radioakt. Edelgases mit der Atomnummer 86 ist, das eine Halbwertszeit von 82 Min. hat u. einer nicht bekannten radioakt. Serie angehören kann. Mit den verwendeten Untersuchungsmethoden konnte keine allg. Beziehung zwischen der totalen Radioaktivität u. der Bombenexplosion erhalten werden. (Physic. Rev. [2] 70. 564. 1/15. 10. 1946. Tulsa, Okla.,) STEIL 90

**Victor F. Hess und Paul Luger,** *Die Ionisation der Atmosphäre im Gebiet von New York vor und nach dem Bikini-Atombombenversuch.* (Vgl. vorst. Ref.) Es wurde in der Zeit vom 29. Juni bis 10. Juli in New York (140 ft. Seehöhe) die totale Ionisation (Ionenpaare je  $\text{cm}^3$  u. Sek. in reinem  $\text{N}_2$  bei Normalbedingungen) gemessen. Lediglich am 8. Juli wurde eine geringe Zunahme der Ionisation beobachtet. Es ist jedoch sehr fraglich, ob diese Wrkg. durch  $\gamma$ -Strahlen der Atmosphäre verursacht wurde, denn im Osten von Amerika herrschte ein Nordwestwind, der ein Antreiben der radioakt. Luftmassen verhindert hätte. Die in Houston beobachtete Ionisation hätte frühestens nach 200 Stdn. in New York beobachtet werden können, jedoch wurden die Beobachtungen am 10. Juli abgebrochen. (Physic. Rev. [2] 70. 564—65. 1/15. 10. 1946. New York, Fordham Univ. u. Seattle, Seattle Coll.) STEIL 90

**E. Dorothy Weekes und Donald F. Weekes,** *Anstrengungen, um die mit dem Atombombenversuch vom 1. Juli 1946 verbundene anomale  $\gamma$ -Strahlung zu beobachten.* (Vgl. vorst. Ref.) Eine mit dem Atombombenversuch von Bikini am 1. Juli 1946 verbundene anomale  $\gamma$ -Strahlung wurde von HERZOG (Physic. Rev. [2] 70. [1946.] 227) am 4. u. 5. Juli in Houston, Tex., beobachtet, jedoch nicht in der 100 Meilen nordwestlich davon gelegenen College Station. Der beobachtete Untergrund wurde zwar am 1., 2. u. 18. Juli ein wenig überschritten, jedoch waren die Abweichungen zu klein. Da die Beobachtungen alle zur gleichen Tageszeit gemacht wurden, ist es unwahrscheinlich, daß eine lokale Anomalie von mehr als 24 Stdn. Dauer stattfand. Die Beobachtungen am 5. Juli wurden einige Stdn. nach dem Maximum der Anomalie von Houston eingestellt u. müßten eine Anomalie größeren räumlichen Ausmaßes erkennen lassen. (Physic. Rev. [2] 70. 565. 1/15. 10. 1946. San Antonio, Tex., Petty Geophysic. Engineering Comp., u. A. u. M. Coll. of Texas.) STEIL 90

**I. Estermann,** *Molekularstrahltechnik.* Die in der Entw. der modernen Physik eine überragende Rolle spielende Molekularstrahltechnik wird in allen ihren physikal. u. techn. Einzelheiten beschrieben. (Rev. mod. Physics 18. 300—23. Juli 1946. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technol., Res. Labor. of Molecular Phys.) O. ECKERT. 105

**I. Estermann, O. C. Simpson und O. Stern,** *Ablenkung eines Strahles von Cäsiumatomen durch die Schwerkraft.* Bei den Vers. zur exakten Messung des BOHRschen Magnetons (STERN, C. 1937. II. 4155) ergab sich die Notwendigkeit, die wirkliche Geschwindigkeitsverteilung in einem 2 m langen Strahl von Cs-Atomen mit einem Wirkungsquerschnitt von  $2 \times 0,02 \text{ mm}^2$  zu bestimmen. In der benutzten App. wurde diese Verteilung durch Ablenkung im Schwerfeld gemessen. Die Ergebnisse zeigten, daß Abweichungen von der MAXWELL-Verteilung im Bereich kleiner Geschwindigkeiten bei viel geringeren Drucken als erwartet auftraten. Die langsamen Atome bleiben länger in der Nachbarschaft des Schlitzes, u. für sie ist daher die Wahrscheinlichkeit, durch Zusammenstöße abgelenkt zu werden, größer. Die Resultate stimmen mit einer Annäherungsberechnung dieses Effektes überein. (Physic. Rev. [2] 65. 346. 15/6. 1944. Carnegie Inst. of Technol.) LIEBMAN. 105

**Norman D. Coggeshall und Morris Muskat,** *Die Bahnen von Ionen und Elektronen in veränderlichen Magnetfeldern.* Die Integration der LORENTZ-Kraftgleichungen wird vereinfacht durch die Betrachtung von Systemen, in welchen das elektr. Feld Null u. das magnet. eine Funktion einer kartes. oder Zylinderkoordinate ist. Linear, exponentiell u. radial veränderliche Felder werden analyt. behandelt. Doch kann auch für kompliziertere oder nur empir. bekannte Felder die numer. Integration ohne Schwierigkeiten durchgeführt werden. Die Anwendung der Überlegungen auf den Entwurf von Massenspektrometern,  $\beta$ -Strahlspektrographen usw. führt zu bestimmten Vorschlägen für den Bau solcher Instrumente. (Physic. Rev. [2] 66. 187—98. 1/15. 10. 1944. Pittsburgh, Pa., Gulf Research & Development Co.) SCHOENECK. 105

**Paul Kirkpatrick,** *Wirkungsgrad bei der Erzeugung der kontinuierlichen Röntgenstrahlung.* Die Voraussagen der Theorie der Bremsstrahlung von SOMMERFELD u. a. werden in eine numer. Form gebracht, so daß ein Vgl. mit den experimentellen Beobachtun-



gen möglich ist. Es werden die theoret. Wirkungsgrade (in Prozent) berechnet, u. zwar für Elektronenenergien zwischen 15 u. 90 keV u. Ordnungszahlen der bremsenden Substanz zwischen  $Z = 13$  u.  $Z = 90$ . Der Vgl. mit den experimentellen Daten zeigt, daß die Übereinstimmung zwischen Theorie u. Experiment so gut ist, wie man es im Hinblick auf die Näherungen der Theorie u. die Schwierigkeiten bei der experimentellen Best. nur erwarten kann. (Physic. Rev. [2] 66. 156—57. 1/15. 9. 1944. Palo Alto, Calif., Stanford Univ.)

FAESSLER. 110

**Paul Kirkpatrick**, *Theoretische Ausbeute bei der Erzeugung kontinuierlicher Röntgenstrahlen.* (Vgl. vorst. Ref.) Nach der Theorie von SOMMERFELD u. a. wurden Berechnungen über die Abhängigkeit der kontinuierlichen Röntgenstrahlintensität von Potential (bis zu 90 kV), Wellenlänge (zwischen 0,181 u. 1,431 Å) u. Material der Antikathode durchgeführt. In einer Tabelle ist das Verhältnis der Energie des Bremsstrahlkontinuums zur gesamten aufgewandten Energie für einige Ordnungszahlen verschied. Elemente der Antikathode angegeben. (Physic. Rev. [2] 66. 161. 1/15. 9. 1944. Stanford Univ.)

E. REUBER. 110

**Paul Kirkpatrick** und **Lucille Wiedmann**, *Theoretische kontinuierliche Röntgenstrahlenergie und Polarisation.* Nach der Theorie von SOMMERFELD wird für einen Bereich  $V/Z^2$  von 0,06 128—3,356, wobei  $Z$  die Kernladungszahl u.  $V$  das Beschleunigungspotential in elektrostat. Einheiten ist, das Spektr. der Röntgenstrahlen berechnet. Genauigkeit der Rechnung ist 1%. Die Streuung wird vernachlässigt u. nur an der Langwellengrenze nach der SAUTERschen Meth. in Rechnung gestellt. Eine empir. algebraische Formel wird gefunden, die die errechneten Werte gut wiedergibt. Damit können Voraussagen über Intensität u. Polarisation für jede Strahlungsrichtung u. alle Erregungsbedingungen im Bereich der Anwendbarkeit der Theorie leicht ermittelt werden. (Physic. Rev. [2] 67. 321—39. 1/15. 6. 1945. Stanford Univ., Calif.)

KUNZE. 111

**Burr G. Burbank**, *Mittlere Tiefe, in der kontinuierliche Röntgenstrahlen bei dicken Thoriumantikathoden entstehen.* Ein dickes Thoriumstück wird von einem Elektronenstrahl (40—100 kV) getroffen u. die senkrecht zum Elektronenstrahl ausgesandte Röntgenstrahlung mit einem BRAGGSchen Spektrometer untersucht. Aus den Meßergebnissen wurde die mittlere Tiefe, aus der die Röntgenstrahlen stammen, als Funktion der Wellenlänge u. der Strahlspannung abgeleitet; sie liegt durchschnittlich bei  $10^{-4}$  cm. Der Weg der Elektronen im Th ist ca. 10 mal so groß. (Physic. Rev. [2] 66. 161—62. 1/15. 9. 1944. Stanford Univ.)

E. REUBER. 110

**Paul C. Cross**, **R. M. Hainer** und **Gilbert W. King**, *Der unsymmetrische Rotator. II. Mitt. Berechnung der Dipolintensitäten und Klassifizierung der Spektrallinien.* (I. vgl. KING, HAINER u. CROSS, J. chem. Physics 11. [1943.] 27.) In Fortsetzung einer systemat. näherungsweise Durchrechnung der Rotationsstruktur von Molekülspektren (vgl. I. c.) wird hier eine (21 Seiten lange) Tabelle der Linienstärken für einen starren unsymm. Rotator gegeben, mit deren Hilfe eine Berechnung der relativen Intensitäten der wichtigsten Rotationslinien bis  $J = 12$  möglich ist. Vorausgesetzt wird nur, daß die Unsymmetrie im Anfangs- u. Endstadium dieselbe ist. Die Berechnung erfolgte über das Quadrat der Matrixelemente der Richtungs cosinus. Die Banden werden, wie üblich, in  $P$ ,  $Q$  u.  $R$ -Zweig eingeteilt, ferner wie beim symm. Rotator in Unterzweige, bestimmt durch die Änderung der inneren Drehmomente um die Symmetrieachsen, mit der Ausnahme, daß im unsymm. Rotator zwei Pseudoquantenzahlen  $K_{-1}$  u.  $K_1$  existieren. Die Unterzweige werden noch einmal in „Flügel“ unterteilt, in denen die Linien bei gleichem Abstand sich gleichmäßig ändern. Letzteres wird dadurch bewirkt, daß jeweils eine der beiden Pseudoquantenzahlen  $K$  konstant gehalten wird. Der Gang der Rechnung wird ausführlich dargestellt. (J. chem. Physics 12. 210—43. Juni 1944. Providence, Rhode Island, Brown Univ. u. Cambridge, Mass., Arthur D. Little, Inc.)

A. REUTER. 133

**Harald H. Nielsen** und **Wave H. Shaffer**, *Eine Mitteilung über die l-Verdopplung in linearen vielatomigen Molekülen.* Unter Bezugnahme auf eine Arbeit von HERZBERG (vgl. nachst. Ref.) zeigen Vf. auf quantentheoret. Grundlage, daß manche CORIOLIS-Wechselwirkungsterme in der Rotations-Schwingungs-HAMILTON-Funktion linearer Moll. in zweiter Näherung zu der Energie beitragen, die die Entartung der Deformations-schwingungen aufhebt. Die hierdurch entstehende Frequenzaufspaltung wird l-Verdopplung genannt, da sie genau der AX-Verdopplung in den Elektronenniveaus zweiatomiger Moll. entspricht. (J. chem. Physics 11. 140—44. März 1943. Columbus, O., State Univ., Mendenhall Labor. of Phys.)

A. REUTER. 133

**G. Herzberg**, *l-Verdopplung in linearen vielatomigen Molekülen.* Die Ultrarotspektren von  $C_2H_2$ , HCN,  $CO_2$  zeigen eine Aufspaltung der II-Schwingungsglieder, in denen nur die Senkrechtschwingung angeregt ist. Dieser Effekt entspricht der A-Verdopplung der Elektronenspektren zweiatomiger Moll. u. wird vom Vf. l-Verdopplung genannt. Vf. gibt eine vorläufige Theorie der Erscheinung; diese erklärt sich durch die schwach asymm.

Gestalt des Mol. bei der Senkrechtschwingung u. durch CORIOLIS-Wechselwrkg. der verschied. Schwingungen. Auf Grund dieser Theorie werden das Trägheitsmoment  $I$  u. der Kernabstand  $r_{CO}$  des  $CO_2$  neu berechnet ( $I = 71,67 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$ ,  $r_{CO} = 1,1615 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ ). (Rev. mod. Physics **14**. 219—23. April/Juli 1942. Saskatoon, Canada, Univ. of Saskatchewan, Dep. of Phys.) A. REUTER. 136

Hermann D. Noether, *Die Quotientenregel*. Vf. gibt eine empir. Regel an, die ähnlich der TELLERSchen Produktregel (J. chem. Soc. [London] **1936**. 971) eine Vorausberechnung der Schwingungsfrequenzen von isotopen Gruppen in Moll. erlaubt. Zahlreiche Beispiele werden angeführt. (J. chem. Physics **11**. 97—99. Febr. 1943. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Mallinckrodt Chem. Labor.) A. REUTER. 133

Walter F. Edgell, *Die Verhältnisregel*. Es werden die theoret. Grundlagen der NOETHERschen Regel (vgl. vorst. Ref.):  $v_n CD_3 Cl \rightarrow v_n CH_3 Cl \cdot v_n CD_3 X / v_n CH_3 X$ , wobei X ein Halogenatom u.  $v_n$  die entsprechende Frequenz in dem betreffenden Mol. bedeutet, angegeben u. diskutiert. (J. chem. Physics **13**. 306—07. Juli 1945. Iowa City, Univ., Dep. of Chem.) STEIL. 133

Wave Henry Shaffer, *Ultrarotspektren von axialsymmetrischen  $XY_2Z$ -Molekülen*. I. Mitt. *Rotationsschwingungsenergien*. Vf. führt dieselben Rechnungen wie in den C. **1942**. I. 1596 referierten Arbeiten jetzt für axialsymm. Moll. des Typs  $XY_2Z$  durch. Die Schwingungs-, Rotations- u. CORIOLIS-Terme werden explizit als Funktionen der Molekülkonstanten angegeben. (J. chem. Physics **10**. 1—9. Jan. 1942. Columbus, O., State Univ., Mendenhall Labor. of Physics.) A. REUTER. 133

Alvin H. Nielsen, *Die Rotationsschwingungsenergien linearer XYZ-Moleküle*. Vf. berechnet nach einem von H. H. NIELSEN (C. **1943**. I. 485) angegebenen Verf. die Rotationschwingungsenergien linearer XYZ-Moleküle. Durch gewisse rechner. Vereinfachungen (Einzelheiten s. Original) lassen sie sich in die entsprechenden Formeln für  $XY_2$ -Moll. überführen. (J. chem. Physics **11**. 160—63. April 1943. Knoxville, Tenn., Univ., Dep. of Phys.) A. REUTER. 133

W. H. Shaffer und R. P. Schuman, *Die Ultrarotspektren gewinkelter XYZ-Moleküle*. I. Mitt. *Rotationsschwingungsenergien*. Die HAMILTON-Funktion für das Rotationschwingungsspekt. gewinkelter Moll. des Typs XYZ wird aufgestellt (vgl. die C. **1942**. I. 1596 referierten Arbeiten). Der Schwingungsterm wird explizit angegeben u. die Elemente der Säkulardeterminante zur Abschätzung des Rotationsterms. Die Normalfrequenzen von HDO werden berechnet. (J. chem. Physics **12**. 504—13. Dez. 1944. Columbus, O., State Univ., Mendenhall Labor. of Physics.) A. REUTER. 133

Donald K. Coles und William E. Good, *Stark- und Zeeman-Effekte im Inversionsspektrum des Ammoniak*. Vff. beobachten STARK- u. ZEEMAN-Effekte im Mikrowellen-Absorptionsspektrum des  $^{14}N$  u.  $^{15}N$  enthaltenden  $NH_3$ . Mittels einer App., deren Prinzip u. Leistungsfähigkeit sie angeben, gelingt es ihnen, die Hyperfeinstruktur von den meisten Rotationslinien des  $NH_3$  aufzulösen. Sie erklären die Struktur als eine Aufspaltung des Rotationsenergieniveaus durch die Kopplung zwischen dem Winkelmoment des Mol. als Ganzem u. dem Spin des N-Kernes. Diese Wechselwrkg. scheint ihre Ursache in dem elektr. Quadrupolmoment des  $^{14}N$ -Kernes zu haben. —  $^{15}NH_3$  hat keine Hyperfeinstruktur, da  $^{15}N$  einen Spin von  $\frac{1}{2}$  besitzt. (Physic. Rev. [2] **70**. 979. 1/15. 12. 1946. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Res. Labor.) PLIETH. 133

B. P. Dailey, R. L. Kyhl, M. W. P. Strandberg, J. H. Van Vleck und E. B. Wilson jr., *Die Hyperfeinstruktur des Mikrowellenspektrums von Ammoniak und die Existenz eines Quadrupolmomentes im  $^{14}N$* . (Vgl. vorst. Ref.) Für die theoret. nicht vorhergesagte Hyperfeinstruktur des Inversionsspekt. von  $^{14}NH_3$  bei 1,25 cm können zwei Erklärungen gegeben werden: a) eine Wechselwrkg. eines Quadrupolmomentes des  $^{14}N$ -Kernes mit dem elektr. Feld der anderen Ladungen im Mol., oder b) die Annahme einer magnet. Spin-Spin-Wechselwrkg. des Kernes. Fall b) kann jedoch wegen des theoret. zu kleinen Betrages u. des Nichtübereinstimmens anderer Größen ausgeschlossen werden. Vff. berechnen quantenmechan. das Kernquadrupolmoment u. vergleichen die Ergebnisse mit den Messungen der Hyperfeinstruktur für die Rotationsquantenzahlen (J, K), u. zwar für die 11-, 22-, 33- u. 44-Linien des  $^{14}NH_3$  u. stellen eine ausgezeichnete Übereinstimmung fest. — Wegen des Kernspins  $\frac{1}{2}$  von  $^{15}N$  sollte  $^{15}NH_3$  nicht den gleichen Effekt wie  $^{14}NH_3$  aufweisen. Ihre Messungen an  $NH_3$  mit 60%  $^{15}N$  bestätigen diese Annahme. (Physic. Rev. [2] **70**. 984. 1/15. 12. 1946. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol. u. Harvard Univ.) PLIETH. 133

Ernest F. Barker, *Spektren von einfachen Molekülen*. 7. Mitt. *Ultrarotspektren dreiatomiger Moleküle*. Vf. diskutiert die Ultrarotspektren von  $SO_2$ ,  $H_2O$ , HDO,  $D_2O$ , HCN, DCN,  $CO_2$  u.  $N_2O$  u. die daraus ermittelten Molekülstrukturen (Atomabstände, Valenzwinkel, Bindungskraftkonstanten, Resonanzstrukturen), er weist ferner auf Lücken im



experimentellen Material hin. Die Frequenzen der Eigenschwingungen sind von SO<sub>2</sub>: 517,84, 1151,38, 1361,50; von H<sub>2</sub>O: 1595, 3650, 3755; von HCN: 729,4, 1999,5, 3450,0; von CO<sub>2</sub>: 667, 2349, 1340; von N<sub>2</sub>O: 589, 1285, 2224 cm<sup>-1</sup>. (Rev. mod. Physics 14. 198 bis 203. April/Juli 1942. Ann Arbor, Mich., Univ., Randall Labor. of Phys.)

A. REUTER. 136

J. R. Collins und R. O. Bock, *Die Bestimmung der optischen Konstanten von Metallen durch Reflexionsmessungen*. Um die Reflexionseigg. reiner, aufgedampfter Metallflächen unter verschied. Winkeln bei Benutzung von polarisiertem Licht zu messen, wurde ein Prismenspektrograph mit parabol. Spiegeln konstruiert. Letztere wurden verwendet, weil bei sphär. Spiegeln die Intensität nicht gleichmäßig über den Strahlquerschnitt verteilt ist. Der von dem Gerät überstrichene Spektralbereich erfaßt die Wellenlängen zwischen 4800 u. 24000 Å. Als Beispiel werden die Messungen der Reflexion an Be-Oberflächen sowie die daraus auf Grund der elektromagnet. Beziehungen berechneten Werte für die DE. u. die elektr. Leitfähigkeit dargestellt. (Rev. sci. Instruments 14. 135—41. Mai 1943. Ithaka, N. Y., Cornell Univ., Dep. of Phys.)

REUSSE. 139

Will Kleber, *Die Grundlagen der Krystallstrukturuntersuchung und ihre Aufgaben in der Technik*. Bonn: Scheur. 1946. (48 S.) 8° = Bonner Universitäts-Schriften. H.3. DM 2,40.

James I. Shannon, *Amazing Electron*. Milwaukee, Wisc.: Bruce Pub. Co. 1946. (248 S. m. Fig.) \$ 4,—.

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

Gerald Oster, *Elektrische Forschung in der UdSSR*. Es wird eine Zusammenstellung bemerkenswerter Forschungsarbeiten auf elektr. Gebiet bis zum Jahre 1944 gegeben. Bes. seien folgende Arbeiten hervorgehoben: Unterss. an Halbleitern (Photozellen u. Gleichrichter) u. ölprägnierten Isolationsmaterialien; elektr. Durchbruch von Materialien; Studium der DE., dielektr. Verluste u. mechan. Eigg. von amorphen Stoffen; Arbeiten über Gasentladungen u. ihre Anwendungen. Es werden Unterss. an Fluoreszenzschirmen, die durch Radiowellen angeregt werden, erwähnt. Ferner wird auf eine Anzahl Arbeiten auf dem Gebiet der elektr. Schwingungserzeugung u. der Ausbreitung elektromagnet. Wellen hingewiesen. (J. appl. Physics 16. 121—24. März 1945.) A. ENGEL. 160

Ronald Geballe, *Die Erzeugung von Photonen im Verhältnis zur Ionisierung durch Stoß in einer Townsend-Entladung*. In einer früheren Veröffentlichung (vgl. C. 1945. II. 455) hat Vf. die meisten der hier aufgeführten Ergebnisse bereits beschrieben. In der vorliegenden Arbeit werden die Beobachtungen an H<sub>2</sub> behandelt. (Physic. Rev. [2] 66. 316—20. 1/15. 12. 1944. Berkeley, Calif., Univ. of California, Dep. of Phys.) ROEDER. 163

H. G. MacPherson, *Die Energiebilanz im positiven Krater eines Kohlebogens*. Bei Kohleelektroden von 1/2 in. Durchmesser gehen bei 10,5 Å Bogenstrom im positiven Krater 24% der zugeführten Energie durch Strahlung, 10% durch Verdampfung der Kohle u. 66% durch Wärmeleitung längs der Elektrode verloren. Bei Kohlen von 5/16 in. Durchmesser u. 12 Å Bogenstrom sind die entsprechenden Zahlen: 36, 11 u. 53%. (Physic. Rev. [2] 66. 357. 1/15. 12. 1944. National Carbon Co.)

PIELOW. 163

Frederick Seitz, *Die Grundprinzipien von Halbleitern*. Typ. Abweichungen von den gewöhnlichen Valenzregeln werden für Legierungen u. anorgan. Verb. krit. beurteilt. Die Abweichungen von den stöchiometr. Verhältnissen werden hinsichtlich ihrer Wrkg. auf die elektr. Eigg. von Verb. diskutiert. Die Wichtigkeit des Aufschlusses, den man aus elektr. Messungen erhält, wird durch eine Besprechung der Eigg. mehrerer Halbleiterverb. erläutert. (J. appl. Physics 16. 553—63. Okt. 1945. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technol.)

SCHOENECK. 165

Robert J. Maurer, *Die elektrischen Eigenschaften von Halbleitern*. Über die elektr. Eigg. von Halbleitern wird eine kurze krit. Übersicht gegeben. Die durch elektr. Messungen erhältliche Aufklärung über die Struktur dieser Stoffe wird durchgesprochen. Die bedeutendsten physikal.-chem. Methoden, welche für die Unters. von Abweichungen gegenüber den stöchiometr. Verhältnissen (des wichtigsten „Verunreinigungs“-Typus) in Halbleiterverb. zu Gebote stehen, werden durch eine Diskussion mehrerer typ. Beispiele illustriert. (J. appl. Physics 16. 563—70. Okt. 1945. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technol.)

SCHOENECK. 165

B. Serin, *Fremdstoffgehalt und Energieniveaus in Halbleitern*. Das Feld für ein Elektron in einem isolierenden Krystall, der ein Fremdatom enthält, wird abgeschätzt, u. zwar unter der Annahme, daß die allg. Natur der Energiezustände des Krystalls von dem Fremdatom nicht beeinflußt wird. Einer Spenderverunreinigung entspricht der Zustand eines gebundenen Elektrons unterhalb des Leitfähigkeitsbandes. Eine Anlagerungsstelle verursacht im größten Teil des Krystalls ein abstoßendes Feld; das führt zu einer Aufspaltung am oberen Rand des vollbesetzten Bandes. Die Berechnungsverf. für die beiden

Fälle werden angedeutet u. das zweite auf halbleitendes Si angewendet. (Physic. Rev. [2] 70. 104. 1/15. 7. 1946. Univ. of Pennsylvania.) SCHOENBECK. 165

R. G. Sachs, *Theorie der Krystallgleichrichter*. Qualitative Übereinstimmung zwischen gemessenen u. berechneten Stromspannungskennlinien von Ge- u. Si-Krystallgleichrichtern ergibt sich, wenn folgende Annahmen gemacht werden. 1. Das Kontaktpotential variiert kontinuierlich über die Oberfläche; 2. der Gesamtstrom ist die Summe der durch Gebiete verschied. Kontaktpotentials fließenden Teilströme; 3. der Betrag des Kontaktpotentialgradienten ist eine Funktion des Kontaktpotentials selbst. (Physic. Rev. [2] 69. 682. 1/15. 6. 1946. Purdue Univ.) PIEFLOW. 165

Walter H. Brattein, *Gleichrichtungsreihen*. Je nach Material findet bei Krystallgleichrichtern der Nutzstrom in Richtung Metall/Krystall oder umgekehrt statt. Schleift man dem Krystall eine Spitze an u. benutzt diese als Kontakt zu einem anderen Krystall, so lassen sich die Krystalle in eine Reihe ordnen, bei der (analog zur Spannungsreihe) jeder Krystall mit dem vorhergehenden in einer Richtung u. mit dem folgenden in der anderen Richtung gleichrichtet. (Physic. Rev. [2] 69. 682. 1/15. 6. 1946. Bell Telephone Laborr. Inc.) PIEFLOW. 165

E. D. Courant, *Bildkraft und Tunneleffekt in Krystallgleichrichtern*. Die Berücksichtigung der im Titel genannten Effekte erbringt eine Annäherung der theoret. Ergebnisse an das Experiment. (Physic. Rev. [2] 69. 684. 1/15. 6. 1946. Cornell Univ.) PIEFLOW. 165

H. J. Yearian, *Gleichrichterkennlinien von Germanium- und Siliciumkrystallen*. Die Theorie der Krystallgleichrichtung sagt einen Strom voraus, der in der Durchlaßrichtung mit der Spannung exponentiell ansteigt u. in der Sperrichtung Sättigungscharakter hat. Messungen an Ge u. Si zeigen dagegen für die Durchlaßrichtung eine erste Ableitung der Exponentialfunktion, die nur etwa halb so groß wie der theoret. Wert  $e/kT$  ist, u. in der Sperrichtung einen Stromanstieg bei höheren Sperrspannungen. Diese Diskrepanzen lassen sich quantitativ auch nicht durch eine unter Berücksichtigung der Bildkräfte verfeinerte Theorie beseitigen. (Physic. Rev. [2] 69. 682. 1/15. 6. 1946. Purdue Univ.) PIEFLOW. 165

R. M. Whaley und K. Lark-Horovitz, *Der Einfluß des Luftdrucks bei Ge-Krystallgleichrichtern*. Ge-Krystalle wurden im Hochvakuum hergestellt, im Vakuum u. bei verschieden. Gasdrücken gemessen. Bei sehr reinem Ge ergibt sich ein verhältnismäßig schlechter u. vom Gasdruck unabhängiger Gleichrichtereffekt. Verunreinigte Krystalle haben gute Gleichrichtereigg. im Vakuum, der Sperrwiderstand wächst irreversibel bei größeren Gasdrücken um Faktoren bis ca. 1000. Vers. einer Erklärung dadurch, daß die Kontaktpotentialverteilung durch Anlagerung von Gas geändert wird. (Physic. Rev. [2] 69. 683. 1/15. 6. 1946. Purdue Univ.) PIEFLOW. 165

W. F. G. Swann, *Elektrodynamische Theorie der piezoelektrischen Schwingungen*. Es wird ein in der X-Achse geschnittener Krystall, mit Selbstinduktion u. Widerstand in Serie, untersucht, der mit seinen beiden Enden in verschied. Medien schwingt. Von dem Verhältnis der Eigenfrequenz zur erregenden Frequenz hängt es ab, ob der Krystall in einer unendlichen Zahl ungerader oder gerader Harmonischer schwingt. Bei ungleichen Medien ergeben sich an den Enden ungleiche Drücke, u. es entstehen geradzählige harmon. Schwingungen. (Physic. Rev. [2] 68. 282. 1/15. 12. 1945. Swarthmore, Pa., Franklin Inst.) KUNZE. 165

Hans Jaffe, *Die Größenordnung von Piezoeffekten*. Die Auswahl piezoelekt. Materialien für verschied. Verwendungszwecke hängt vom Wert ihres Piezokoeff. ab. Quarz hat einen sehr geringen Koeff., während das Seignettesalz trotz eines hohen Koeff. in der Verwendung bei hohen Temp. durch seinen niedrigen Zersetzungspunkt bei 56° beschränkt ist. Das Seignettesalz weist gegenüber einigen stabileren Krystallen nur ca. einen um den Faktor 3 größeren Koeff. auf. Für die Erzeugung u. den Empfang von Ultraschallschwingungen in Fl. ist ein ziemlich geringe elast. Deformation vorzuziehen. Kopplungskoeffizienten zwischen elektr. u. mechan. Schwingungen von über 30% sind bei synthet. Krystallen nicht ungewöhnlich, was auch bei Filtern u. bei der Schwingungskontrolle entscheidend ist. (Physic. Rev. [2] 68. 282. 1/15. 12. 1945. Brush. Development Co.) KUNZE. 165

W. P. Mason, *Die elastischen, piezoelektrischen und dielektrischen Konstanten von primärem Kaliumphosphat und primärem Ammoniumphosphat*. (Vgl. C. 1946. I. 15.) Bestimmt wurden die elast., piezoelekt. u. dielekt. Konstanten von  $KH_2PO_4$  (I) u.  $NH_4H_2PO_4$  (II) in dem Temperaturbereich von 100–120°. In bezug auf die piezoelekt. Eigg. wurde gefunden, daß sie in guter Übereinstimmung stehen mit der phänomenolog. Theorie der Piezoelektrizität von MUELLER (C. 1940. II. 1839) unter der Voraussetzung, daß die fundamentale piezoelekt. Konstante angesehen wird als das Verhältnis der piezoelekt. Spannung zu dem Teil der Polarisations, die auf die Wasserstoffbindungen zurückzuführen ist. Die dielekt. Eigg. von I stimmen gut mit der Theorie von SLATER (C. 1941.



II. 3042) überein, welche auf der gegenseitigen Einw. der Wasserstoffbindungen mit den  $\text{PO}_4$ -Ionen beruht. Bei II erfolgt bei  $-125^\circ$  eine Umwandlung. Diese Umwandlung kann nicht von dem Wasserstoffbindungssystem von  $\text{H}_2\text{PO}_4$  abhängen, welches die dielekt. u. piezoelekt. Eigg. kontrolliert, denn diese liegen auf gleichmäßigen Kurven u. zeigen keinerlei Richtungsänderung bei Annäherung an den Umwandlungspunkt. Es wird daher angenommen, daß in II zwei getrennte u. unabhängige Wasserstoffbindungssysteme vorhanden sind. Die Umwandlungstemp. u. die beobachtete Anomalie der spezif. Wärme scheint abhängig zu sein von den H-Bindungen zwischen den N-Atomen u. den O-Atomen der  $\text{PO}_4$ -Ionen, während die dielekt. u. piezoelekt. Eigg. von den N-Bindungen der  $\text{H}_2\text{PO}_4$ -Gruppe kontrolliert werden. (Physic. Rev. [2] 69. 173—94. 1/15. 3. 1946. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Laborr.) GOTTFRIED. 165

W. P. Mason, *Elastische, piezoelektrische und dielektrische Eigenschaften von Natriumchlorat und Natriumbromat*. Gemessen wurden die elast., piezoelekt. u. dielekt. Eigg. von  $\text{NaClO}_3$  u.  $\text{NaBrO}_3$  in dem Temperaturgebiet von ca.  $-50$  bis ca.  $+240^\circ$ . Die für  $\text{NaClO}_3$  bei Zimmertemp. erhaltene piezoelekt. Konstante war etwas größer als die von POCKELS angegebene, u. zwar betrug sie bei  $25^\circ$   $6,2 \cdot 10^{-6}$  gegenüber  $4,84 \cdot 10^{-6}$ . Der Wert des POISSON'schen Verhältnisses wurde im Gegensatz zu dem von VOIGT gemessenen Wert von  $-0,51$  zu  $+0,23$  gefunden. Bei höheren Temp. nehmen die dielekt. u. piezoelekt. Konstanten zu u. deuten auf die Ggw. eines Umwandlungspunktes hin, der bei einer etwas über dem F. liegenden Temp. auftreten dürfte. Für die Kristalle resultiert eine große dipolpiezoelekt. Konstante, aber der elektromechan. Kupplungsfaktor ist klein, weil die Dipolpolarisation klein ist im Vgl. zu der elektron. u. ion. Polarisation; es geht wenig der angewandten elektr. Energie in die Orientierung der Dipole. (Physic. Rev. [2] 70. 529—37. 1/15. 10. 1946. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Laborr.) GOTTFRIED. 165

H. E. Gunning und A. R. Gordon, *Leitfähigkeit und Ionenbeweglichkeiten in wäßrigen Lösungen von KCl und NaCl bei Temperaturen von  $15-45^\circ$* . Vff. verwenden für Leitfähigkeitsmessungen Gleichstrom u. untersuchen gleichzeitig die Brauchbarkeit dieser Meth. im Vgl. zu der bisher fast ausschließlich verwendeten Wechselstrombrücke. Betreffs Anwendung von Gleichstrom vgl. NEWBERRY (C. 1919. II. 809) u. EASTMAN (C. 1921. I. 395). Für  $15^\circ$  u.  $25^\circ$  wurde beste Übereinstimmung mit bereits bekannten Werten, gemessen unter Anwendung von Wechselstrombrücken, festgestellt. Im Prinzip besteht die Gleichstromanordnung aus einer röhrenförmigen elektrolyt. Zelle, an deren Enden 2 Elektroden eingeschmolzen sind, durch welche der Gleichstrom in die Lsg. eintritt u. sie verläßt. Dazwischen wird vermittels zweier weiterer Elektroden ein Stück des Spannungsfalles abgegriffen, das, frei von Polarisationsstörungen, potentiomet. gemessen werden kann. — Es wird die Leitfähigkeit wss. Lsgg. von KCl u. NaCl bei  $15, 25, 35$  u.  $45^\circ$  in Konz. von  $0,0005n$  bis  $0,01n$  gemessen. Für alle Temp. kann die Leitfähigkeit durch die erweiterte ONSAGER-SHEDLOVSKY-Gleichung dargestellt werden. Berechnung der Beweglichkeit des  $\text{Cl}^-$ -Ions aus in diesem Labor. erhaltenen Leitfähigkeitswerten u. Überföhrungszahlen zeigt Befolgung des Gesetzes von KOHLRAUSCH über die unabhängigen Ionenbeweglichkeiten bis auf Meßfehler von  $-0,02-0,03\%$ . Leitfähigkeit u. Ionenbeweglichkeiten in Abhängigkeit von der Konz. u. die Temperaturkoeff. der Ionenbeweglichkeiten bei unendlicher Verdünnung werden tabellar. zusammengefaßt. (J. chem. Physics 10. 126—31. Febr. 1942. Toronto, Canada, Univ., Chem. Inst.)

SEIDEL. 168

R. W. Allgood und A. R. Gordon, *Die Änderung der Überföhrungszahlen von NaCl in wäßriger Lösung mit der Temperatur*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1940. II. 3592.) Die Überföhrungszahlen von NaCl in wss. Lsg. wurden bei Temp. von  $15-45^\circ$  für Konz. über  $0,1n$  bestimmt. Die Ergebnisse stehen mit denen von LONGSWORTH (C. 1932. II. 2929) bei  $25^\circ$  in Einklang. Die von LONGSWORTH aufgestellte Funktion für die Überföhrungszahlen ist linear mit der Konz. für die Meßreihe in weniger konz. Lsg. bei allen Temperaturen. Hier ist Extrapolation auf unendliche Verdünnung möglich. Bei höheren Konz. zeigen sich Abweichungen vom linearen Verlauf. In Verb. mit dem Leitfähigkeitswert von KCl u. NaCl in wss. Lsg. (vgl. GUNNING u. GORDON, vorst. Ref.) lassen die Überföhrungszahlen die Werte der Ionenbeweglichkeiten für alle Temp. berechnen. (J. chem. Physics 10. 124—26. Febr. 1942. Toronto, Canada, Univ., Chem. Inst.) SEIDEL. 168

A. G. Keenan, H. G. McLeod und A. R. Gordon, *Änderung der Überföhrungszahlen von Calciumchlorid in wäßriger Lösung mit der Temperatur*. III. Mitt. (II. vgl. vorst. Ref.) Die Überföhrungszahlen von  $\text{CaCl}_2$  wurden bei Konz. bis zu  $0,15n$  u. den Temp.  $15, 25$  u.  $35^\circ$  bestimmt. Die Änderung der Überföhrungszahlen mit der Temp. wurde als n. erkannt; sie nähert sich bei wachsender Temp. ihrem Halbwert. Wie im Falle von NaCl ist die Änderung der Überföhrungszahlen mit der Konz. unabhängig von der Temp. (J. chem. Physics 13. 466—69. Nov. 1945. Canada, Toronto, Univ., Chem. Inst.)

SEIDEL. 168



**H. E. Gunning und A. R. Gordon**, *Die Leitfähigkeit wäßriger Lösungen von Kaliumbromid bei Temperaturen von 15–45° und die Grenzbeweglichkeit des Bromions*. Vff. maßen die Leitfähigkeit wss. *KBr*-Lsgg. bei Konz. von 0,0005–0,01 n u. Temp. von 15–45°. Die Grenzbeweglichkeit des Bromions wird erhalten aus der Grenzleitfähigkeit u. der bekannten Beweglichkeit des *K*-Ions. Der Temperaturkoeff. der Grenzbeweglichkeit des *Br*-Ions ist um 2% geringer als der entsprechende Wert des *Cl*-Ions. (J. chem. Physics 11. 18–20. Jan. 1943. Toronto, Canada, Univ., Chem. Abt.) GERHARD GÜNTHER. 168

**G. C. Benson und A. R. Gordon**, *Die Leitfähigkeit wässriger Lösungen von Calciumchlorid bei Temperaturen von 15–45°*. Gemessen wurde die Leitfähigkeit wss. *CaCl*<sub>2</sub>-Lsgg. bei 15, 25, 35 u. 45°. Die Ergebnisse bei 25° standen in guter Übereinstimmung mit den Messungen von SHEDLOVSKY u. BROWN (J. Amer. chem. Soc. 56. [1934.] 1066). Die Versuchsergebnisse lassen sich bei allen Temp. durch eine erweiterte ONSAGER-SHEDLOVSKY-Gleichung wiedergeben. Bestimmt wurde die Grenzleitfähigkeit für das *Ca*-Ion; der Temperaturkoeff. der Ionenleitfähigkeit ist groß im Vgl. mit denen für einwertige Ionen. (J. chem. Physics 13. 470–72. Nov. 1945. Toronto, Canada, Univ., Chem. Dep.) GOTTFRIED. 168

**G. C. Benson und A. R. Gordon**, *Eine Neuuntersuchung der Leitfähigkeit wässriger Lösungen von Kaliumchlorid, Natriumchlorid und Kaliumbromid bei Temperaturen von 15–45°*. Erneut gemessen (vgl. GUNNING u. GORDON, zweit- u. fünftvorst. Ref.) werden die Leitfähigkeiten von wss. Lsgg. von *KCl*, *NaCl* u. *KBr* bei 15, 25, 35 u. 45°. Die Versuchsergebnisse decken sich im allg. mit den früheren Messungen. Die Ergebnisse sind tabellar. zusammengestellt. (J. chem. Physics 13. 473–74. Nov. 1945. Toronto, Canada, Univ., Chem. Dep.) GOTTFRIED. 168

**A. G. Keenan und A. R. Gordon**, *Die Überführungszahlen von Kaliumbromid in wäßriger Lösung bei 25°*. Die Überführungszahlen für wss. Lsgg. von *KBr* bei 25° wurden durch die Meth. der Grenzbeweglichkeit bestimmt. Die im Gegensatz zu Chloriden durch das *KBr* bedingten Schwierigkeiten werden erörtert. Die Bedeutung von Unterschieden gegenüber den Werten anderer Autoren wird diskutiert. (J. chem. Physics 11. 172–74. April 1943. Toronto, Canada, Univ., Chem. Dep.) GERHARD GÜNTHER. 168

**Raymond W. Bremner**, *Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit von Natriumchlorid, Kaliumchlorid oder Magnesiumsulfat oder deren Mischungen enthaltenden Lösungen*. Es wurde eine Gleichung abgeleitet zur genauen Berechnung der Äquivalentleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur. Aus Messungen an Lsgg. von *NaCl*, *KCl*, *MgSO*<sub>4</sub>, *NaCl* + *KCl* u. *NaCl* + *MgSO*<sub>4</sub> wurden die Konstanten der Gleichung bestimmt. Mit ihrer Hilfe wurden die Äquivalentleitfähigkeiten, deren Temperaturkoeff. der obigen Lsgg. u. Gemische für verschied. Temp. sowie die Temperaturkoeff. der spezif. Leitfähigkeit für *KCl*-Lsgg. u. Leitfähigkeitswasser berechnet. Die maximale Abweichung der berechneten von der gemessenen Äquivalentleitfähigkeit betrug 0,02%, die mittlere Abweichung nur 0,006%. Speziell wurde beobachtet, daß die Temperaturkoeff. der Äquivalentleitfähigkeit mit zunehmender Konz. abnehmen, u. zwar um 1,5 bis 2% pro Grad Temperaturzunahme. Bei Zufügen eines Salzes, welches Lsgg. bildet mit höherem oder niedrigerem Temperaturkoeff. als die von *NaCl*-Lsgg., erhält man Lsgg. mit Koeff. von einem Zwischenwert. Die Größe dieses Zwischenwertes hängt von der Konz. u. der Temp. ab, auch wenn das molare Verhältnis konstant gehalten wird. (J. Amer. chem. Soc. 66. 444–46. März 1944. College Station, Tex., Agric. and Mechanical Coll., Dep. of Chem.) GOTTFRIED. 168

**E. Darnois**, *Ionenbeweglichkeiten und Viscosität von Salzlösungen*. Es werden die bis zu dieser Zeit vorliegenden Ergebnisse über die Hydratation von Ionen zusammengetragen. Wo Leitfähigkeitsmessungen u. Dichtebestimmungen ergeben, daß ein Ion nach Art einer Verb. mit n Moll. *H*<sub>2</sub>*O* behaftet ist, wird das Gesetz von STOKES,  $F = 6\pi\eta vr$ , annähernd befolgt. Es ist nur erforderlich, den Ionenradius im kristallinen Zustand auf den, der durch Anlagerung von n Moll. *H*<sub>2</sub>*O* entsteht, umzurechnen. Stets aber ist bei solchen Ionen  $r_{\text{Stokes}} > r_{\text{Kristall}}$ . Bei nicht hydratisierten Ionen wie u. a. *K*<sup>+</sup> zeigt sich jedoch  $r_{\text{St}} < r_{\text{Kr}}$ . Für diese Erscheinung werden 2 Ursachen angenommen: 1. Die Ionen sind so klein, daß sie unbenutzt durch die Zwischenräume der Lösungsmittelmoll. rieseln. Diese Erscheinung ist im STOKESschen Gesetz nicht einbegriffen. 2. Die Ionenladungen, welche zwar zu gering wirksam sind, um echte Hydratation hervorzurufen, beeinflussen doch die Verteilung der *H*<sub>2</sub>*O*-Molekeln. Die exakte Berechnung dieses Effektes ist in allgemeingültiger Form noch nicht gelungen. Bei hydratisierten Ionen erklärt das Totalvol., mit dem sie das STOKESsche Gesetz befolgen, den Effekt, den Ionen nach der Formel von EINSTEIN auf die Viscosität von Lsgg. ausüben. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 43. 1–20. Jan. 1946.) SEIDEL. 168

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

P. W. Bridgman, *Über Umwandlungen höherer Ordnung*. LYPE (1946) hat thermodynam. Gleichgewichte höherer Ordnung vom Gesichtspunkt einer Entw. der thermodynam. Potentiale in TAYLORSche Reihen betrachtet u. kommt dabei zu dem Ergebnis, daß — angewendet auf die Umwandlung 2. Art — die von ihm abgeleiteten Gleichungen gegenüber den von EHRENFEST (1933) angegebenen um den Faktor 2 abweichen. BRIDGMAN zeigt, daß diese Diskrepanz nicht in einem Fehler in der Rechnung liegt, sondern in zwei verschied. Auffassungen von der Natur der physikal. Erscheinungen. Die LYPEschen Anschauungen beziehen sich auf einen einzelnen isolierten Punkt. An diesem sind die Ableitungen 1. Ordnung der Potentiale der beiden Phasen einander gleich, die Diskontinuität tritt bei den 2. Ableitungen auf. Das ist der Schnittpunkt zweier Kurven eines Überganges 1. Ordnung. Dagegen handelt es sich bei den EHRENFESTschen Überlegungen, ebenfalls graph. gedeutet, um eine Gleichgewichtskurve, auf deren einer Seite die eine, auf deren anderer die andere Phase stabil ist, zweier Phasen, die durch einen Übergang 2. Art miteinander verbunden sind. Es könnte diese Gleichgewichtskurve als der Grenzfall gedeutet werden, bei dem die im LYPEschen Fall sich kreuzenden Kurven in eine einzige zusammenlaufen (Gabeltyp). Das entwickelt BRIDGMAN mathematisch. Anschließend stellt er Überlegungen bzgl. der Umwandlungen gerader Art an, die physikal. nur möglich sind, wenn die Potentialkurven eben Gabeltyp zeigen. Dieses wird in Parallele gesetzt mit PLANCKs Überlegungen des Fundamentaldreiecks in der *E-v*-Ebene. Als Beispiel werden die Verhältnisse bei Gold-Kupfer-Legierungen herangezogen, bei denen unterhalb einer bestimmten Temp. die Au- u. Cu-Atome wohlgeordnet, aber oberhalb dieser Temp. ungeordnet im Gitter verteilt sind. Hier würde ein Schneiden der Übergangslinien stattfinden, wenn angenommen wird, daß der Betrag der Unordnung eine lineare Funktion des Überschusses der Temp. über der der Umwandlung ist. Bei Annahme einer quadrat. Abhängigkeit würde eine Umwandlung 3. Art folgen. Auf der Suche nach einem experimentellen Beleg der LYPEschen Überlegungen, die zur Annahme eines einzelnen singulären Punktes als Kreuzung der Übergangslinien 1. Art führten, könnten Umwandlungen, vor allem bei NH<sub>4</sub>Cl, die BRIDGMAN (1931) beobachtete, geeignete Anhaltspunkte geben. Es wären dafür aber weitere Unterss. — gegebenenfalls mittels Röntgenstrahlen — notwendig. (Physic. Rev. [2] 70. 425—28. 1/15. 9. 1946.)

EBERT. 179

Rufus Oldenburger, *Thermodynamische Gleichgewichte höherer Ordnung*. Vi. mitt auf die LYPEschen Darlegungen (vgl. vorst. Ref.) Bezug. Er zeigt, daß bei LYPE nicht alle mathemat. Ableitungen korrekt sind, auch nicht alle herangezogenen experimentellen Daten. (Physic. Rev. [2] 70. 433—34. 1/15. 9. 1946.)

EBERT. 179

Elliott W. Montroll, *Statistische Mechanik von Systemen nächster Nachbarn*. II. Mitt. *Allgemeine Theorie und Anwendung auf zweidimensionale Ferromagnetica*. (Vgl. C. 1942. I. 3177.) Der Aufsatz setzt die Verss. fort, die strenge Berechnung der thermodynam. Eig. eines Syst. mit intermol. Kräften von so geringer Reichweite, daß zur Berechnung der potentiellen Energie nur die nächsten Nachbarn in Betracht gezogen werden müssen, auf die Lösung eines Eigenwertproblems zurückzuführen. Die Verteilungsfunktion eines solchen Syst. läßt sich in Ausdrücken des größten charakterist. Wertes einer linearen Operatorgleichung u. schließlich als das Verhältnis von Verteilungsfunktionen von Systemen mit relativ wenigen Teilchen darstellen, deren potentielle Energie ein wenig von der des ursprünglichen Syst. abweicht. Eine Meth. zur Abschätzung der Verteilungsfunktion von mehreren Komponenten u. eine für die Entfernung von Wechselwrg. zwischen weiter entfernten Teilchen werden diskutiert. Die allg. Theorie wird auf die Berechnung der Magnetisierung, inneren Energie u. spezif. Wärme zweidimensionaler Ferromagnetica unter Zugrundelegung des ISING-Modelles angewendet. Die so gewonnene Verteilungsfunktion gibt asymptot. Formeln für die physikal. Eig. bei hohen u. niedrigen Temp. u. den Umwandlungspunkt zu einem Phasenübergang an. In dem augenblicklichen Entwicklungszustand kann die Meth. keine genauen Angaben über die physikal. Größen in der unmittelbaren Umgebung des Umwandlungspunktes machen. (J. chem. Physics 10. 61—77. Jan. 1942. New Haven, Conn., Yale Univ.)

WEISS. 179

E. A. Guggenheim, *Das Theorem der übereinstimmenden Zustände*. PITZER (C. 1940. I. 513) hat gezeigt, daß die Gültigkeit einiger Annahmen, wie Anwendbarkeit der statist. Mechanik, sphär. Moll., gleicher innerer Schwingungszustand im fl. u. gasförmigen Zustand sowie bestimmter Funktionen der potentiellen Energie zum Theorem der übereinstimmenden Zustände führt. Die Vorstellungen werden angewandt auf den krit. Zustand, den Virialkoeff., den BOYLE-Punkt, die D. der koexistierenden Phasen, den Dampfdruck der Fl., die Schmelz- u. Verdampfungsentropien, den therm. Ausdehnungskoeff. der Fl., die Temp. u. den Druck des Tripelpunktes, die spezif. Wärme der Fl. u. die Oberflächenspan-



nung der Flüssigkeit. Ar, Kr u. X erfüllen die genannten Eigg. des Prinzips, mit geringerer Genauigkeit auch Ne. Im fl. Zustand erfüllen auch N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO u. CH<sub>4</sub> das Prinzip, nicht aber im festen Zustand. Die Beziehungen zwischen Oberflächenspannung, Temp. u. D. werden in empir. Zusammenhang gebracht. Für die erwähnten „idealen“ Stoffe ist eine modifizierte EÖTVÖSSche Gleichung gut anwendbar. (J. chem. Physics 13. 253—61. Juli 1945. London, Imperial Coll.)

SCHÜTZA. 179

F. A. Matsen und George M. Watson, *Eine von dem Modell des harmonischen Oscillators abgeleitete Verteilungsfunktion für Flüssigkeiten*. Die Energie der Moll. einer Fl. in ihren Gleichgewichtslagen u. die Frequenz der Schwingung um diese Lagen werden in Abhängigkeit vom mittleren Abstand  $a$  zwischen den Moll. dargestellt. Die gebräuchlichen thermodynam. Größen werden berechnet. Das Modell ist nur für nicht zu große Werte des Parameters  $a$  anwendbar, die Gültigkeit der Theorie ist also auf Fl. bei niedrigeren Temp. u. höheren Drucken beschränkt. Auch für den festen Zustand ist die Verteilungsfunktion, mit geringen Änderungen, brauchbar. (J. chem. Physics 11. 343—48. Aug. 1943. Austin, Tex., Univ. of Texas, Dep. of Chem.)

SCHOENECK. 179

F. A. Matsen und John E. Walkey, *Die Wärmeausdehnung und Kompressibilität eines dreidimensionalen Systems harmonischer Oscillatoren*. Wärmeausdehnungen u. Kompressibilitäten werden aus Zustandsgleichungen der GRÜNEISEN'schen Form berechnet, die aus einer allg. Verteilungsfunktion (vgl. vorst. Ref.) abgeleitet werden. Die nichttherm. Energie u. die mittlere Frequenz werden als Volumenfunktionen erhalten, deren Konstanten aus Daten über die zweiten Virialkoeff. von Gasen gewonnen werden. Zustandsgrößen werden für den klass., den EINSTEIN'schen u. den DEBYE'schen Ansatz für die Wärmeenergie ermittelt. Am Gesetz der korrespondierenden Zustände werden die Grenzen aufgezeigt, welche Quanteneffekte für die Anwendbarkeit der Näherung bedeuten, wie sie das Modell des harmon. Oscillators darstellt. (J. chem. Physics 13. 135—41. April 1945. Austin, Tex., Univ. of Texas, Dep. of Chem. and Chem. Engng.)

SCHOENECK. 181

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

W. G. Eversole und Allen L. Hanson, *Der Einfluß elektrischer Kräfte auf die Stabilität kolloider Lösungen*. Vff. nehmen an, daß das stabilisierende Potential bei einem Sol nicht das auf einen Abstand  $t$  (der teilweise als Dicke einer unbeweglichen, der festen Wand adhären den Flüssigkeitsschicht gedeutet wird) von der Teilchenoberfläche wirksame  $\zeta$ -Potential ist, sondern das auf eine Entfernung  $l$  wirksame Potential  $\lambda$ ;  $l$  wird als Abstand von der festen Oberfläche angesehen, bei dem ein für die gegenseitige Annäherung zweier Teilchen charakterist. Maximum auftritt, u. ist für die Koagulationsgeschwindigkeit bestimmend. Der Wert von  $\lambda$  ist für ein bestimmtes Sol im Zustand gleicher Stabilität eine Konstante. Aus den von GHOSH u. POWIS erhaltenen Potentialkurven für As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Sole werden die Werte für  $l$ ,  $t$  u.  $\lambda$  ermittelt. (J. chem. Physics 10. 460—63. Juli 1942. Iowa City, Univ.)

HENTSCHTEL. 195

Charles B. Hurd, Renato C. Pomatti, John H. Spittle und Frank J. Alois, *Untersuchungen über Kieselsäuregele*. XV. Mitt. *Der Einfluß der Temperatur auf die Absetzzeit alkalischer Gelgemische*. (Vgl. DOBROWSKY, C. 1943. II. 1788.) Untersucht wurde der Einfl. der Temp. auf die Absetzzeit alkäl., Natriumsilicat u. Essigsäure enthaltender Gele. Gefunden wurde, daß oberhalb eines p<sub>H</sub>-Wertes von 10,5 eine Temperaturzunahme die Absetzzeit erhöht, während bei p<sub>H</sub>-Werten unterhalb 10 die Absetzzeit herabgesetzt wird. Aktivierungsenergie konnte für die Gelmischungen oberhalb p<sub>H</sub> 10 nicht berechnet werden. Der Einfl. ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Steigerung der Temp. den Auflösungsprozeß in größerem Ausmaß beschleunigt als die Gelbildung. In Gemischen mit p<sub>H</sub> > 11 ist der Lösungsprozeß der vorherrschende. Alkal. Gele sind weicher u. weniger elast. als saure Gele. (J. Amer. chem. Soc. 66. 388—90. März 1944. Schenectady, N. Y., Union Coll., Butterfield, Chem. Labor.)

GOTTFRIED. 195

Charles B. Hurd und Winterton U. Day, *Untersuchungen über Kieselsäuregele*. XVI. Mitt. *Der Einfluß von strahlender Energie auf die Absetzzeit*. (XV. vgl. vorst. Ref.) Untersucht wurde bei konstanter Temp. der Einfl. von Bestrahlung auf die Absetzzeit von Natriumsilicat u. Essigsäure enthaltenden Kieselsäuregele. Bestrahlt wurde mit einer 100 Watt-Mazda-Lampe, mit einem 18000 Volt Fe-Bogen u. einem capillaren Hg-Bogen. Ein Einfl. der Bestrahlung konnte nicht festgestellt werden. (J. Amer. chem. Soc. 66. 391—92. März 1944. Schenectady, N. Y., Union Coll., Butterfield Chem. Labor.)

GOTTFRIED. 195

W. G. Eversole und Charles R. Estee, *Beziehung zwischen  $\zeta$ -Potential und elektrischer Kapazität der Doppelschicht*. Die übliche Berechnung der elektr. Kapazität der Doppelschicht aus den  $\zeta$ -Potentialen ist fehlerhaft, weil 1. der elektr. Schwerpunkt der äußeren Ladung nicht in der Entfernung sich befindet, wie die Gleichung vorschreibt ( $1/k$ , wobei

$k = (8\pi nZ^2e^2/DkT)^{1/2}$ , u. 2. die innere Ladung nicht in der  $\zeta$ -Potentialebene liegt. Es wird eine Gleichung abgeleitet, die der Verteilung der Ladung auf beiden Seiten der  $\zeta$ -Potentialebene Rechnung trägt. Berechnungen aus  $\zeta$ -Potentialen von Glas in gefärbten wss. Lsgg. einiger einfacher Salze liefern Werte, die von ca.  $1\ \mu\text{f}/\text{cm}^2$  in  $10^{-6}$  mol. Lsg. bis auf ca.  $25\ \mu\text{f}/\text{cm}^2$  in 1 mol. Lsg. anwachsen. Die Gleichungen werden qualitativ in Beziehung gesetzt zu dem Elektrokapillaritätsphänomen. (J. chem. Physics 11. 63—66. Febr. 1943. Univ. of Iowa, Div. of physical. Chem.) NIEMITZ. 199

W. G. Eversole und Charles R. Estee, *Die elektrische Kapazität der Doppelschicht*. Die Theorie der diffusen Doppelschicht wurde von BIKERMANN (Philos. Mag. J. Sci. 33. [1942.] 384) auf hohe Potentiale u. hohe Konz. ausgedehnt unter Berücksichtigung des „Sättigungseffekts“, der die maximal mögliche Ionenkonz. in der Doppelschicht in Beziehung setzt zur Größe der Ionen u. dem verfügbaren Raum, sowie der elektr. Energie, herrührend von der Polarisation der hydratisierten Ionen u. polarer gelöster Molekeln. Die Gültigkeit der Gleichung der Vff. (vgl. vorst. Ref.) unter diesen Gesichtspunkten wird besprochen u. es ergibt sich, daß diese Effekte innerhalb der Konz. u. der Potentiale, in denen die Gleichung der Vff. brauchbar ist, vernachlässigt werden können. (J. chem. Physics 11. 156. März 1943. Iowa City, Univ. Div. of Phys. Chem.) NIEMITZ. 199

Lloyd A. Wood, *Einfluß von Thoriumchlorid auf das Potential an der Grenzfläche zwischen glasiger Kieselsäure und Lösungen von Kaliumchlorid*. Mittels der Strömungspotentialmeth. wurde der Einfl. eines  $10^{-6}$  mol. Zusatzes von Th-Chlorid auf das  $\zeta$ -Potential von  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$  u.  $10^{-3}$  mol. KCl-Lsgg. bei  $25^\circ$  gemessen. In allen Fällen bewirkte der Th-Chloridzusatz einen Umschlag der  $\zeta$ -Potentiale der reinen KCl-Lsgg. von negativen zu positiven Werten. Während das  $\zeta$ -Potential einer reinen  $10^{-5}$  mol. KCl-Lsg. — 148 mV beträgt, beträgt das Potential nach Zusatz des Th-Salzes ca. + 17 mV; ebenso ändert sich der Wert bei den  $10^{-4}$  mol. Lsgg. von — 135 auf ca. + 57 mV u. bei den  $10^{-3}$  mol. Lsgg. von — 112 auf ca. + 67 mV. (J. chem. Physics 13. 429—39. Okt. 1945. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Dep. of Chem.) GOTTFRIED. 200

L. Waldmann, *Eine neue Meßmethode für Thermodiffusions- und Diffusionskoeffizienten in Gasen*. Nach der quantitativen Bestätigung der Theorie des Diffusionsthermoeffekts (vgl. Naturwiss. 32. [1944.] 222) wurde zur Ermittlung noch unbekannter Thermodiffusionsfaktoren  $\alpha$  geschritten sowie gleichzeitig einige unbekannte Diffusionskoeffizienten  $D$  bestimmt. Untersucht wird die Diffusion von je zwei der folgenden Gase:  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , Ar u.  $\text{CO}_2$  mit Ausnahme des Paares  $\text{H}_2$ - $\text{O}_2$ , ferner wird noch das Paar  $\text{H}_2$ - $\text{D}_2$  in die Betrachtungen mit einbezogen. Die Daten gelten für  $20^\circ$  u. 1 at. Bei allen untersuchten Gaspaaren erwärmte sich stets die leichtere Komponente. Die neu gefundenen Werte für  $\alpha$  sind klein (außer für  $\text{H}_2$ - $\text{D}_2$ ) u. waren deshalb mittels Thermodiffusion bisher nicht gemessen. Innerhalb der Fehlergrenzen erwies sich  $D$  als vom Mischungsverhältnis unabhängig. Vers. mit Isotopen konnten nur im Falle des Wasserstoffs gemacht werden. (Naturwiss. 32. 223—24. Juli/Sept. 1944. Berlin-Dahlem, KWI für Chem.) SCHÜTZA. 203

L. Waldmann, *Der Diffusionsthermoeffekt*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1943. II. 1946.) Die kinet. Theorie des Diffusionsthermoeffektes wird für Gasgemische aus mehreren eintomigen Komponenten durchgeführt. Mittels elementarer kinet. Vorstellungen findet man für den Diffusionswärmestrom in Fll. die schon früher für bin. Gasgemische hergeleitete Beziehung, welche besagt, daß von jedem platztauschenden Teilchenpaar die Energie  $\alpha k T$  befördert wird ( $\alpha$  Thermodiffusionsfaktor,  $k$  BOLTZMANN-Konstante,  $T$  Temp.). Der Diffusionsthermoeffekt kann zur Messung von Thermodiffusionsfaktoren u. von Diffusionskoeffizienten in Gasen benutzt werden. Im Hinblick darauf werden das Temperatur-Zeit-Integral  $\Phi = \int_0^\infty (T - T_0) dt$  u. der asymptot. Temperaturverlauf in zylindr. Diffusionskammern berechnet u. diskutiert. Damit ist die mathemat. Grundlage für das Meßverf. gegeben. (Z. Physik 123. 28—50. 1944. [Nachdruck in Z. Physik 124. 175—95. 1948.]) WALDMANN. 203

H. B. Huntington, *Energien für die Selbstdiffusion in Zink*. Unters. von MILLER u. BANKS (Physic. Rev. [2] 61. [1942.] 648) über die Selbstdiffusion in Zink hatten ergeben, daß die Diffusionskonstanten für die Diffusion in der Basisebene u. entlang der hexagonalen Achse eine sehr verschied. Temperaturabhängigkeit zeigen. Drückt man die Diffusionskonstante in der Form  $A e^{-Q/RT}$  aus, dann ist in der Basisebene  $A = 8 \cdot 10^6\ \text{cm}^2/\text{d}$  u.  $Q = 3,1 \cdot 10^4\ \text{cal}/\text{Mol}$  u. entlang der hexagonalen Achse  $A = 4 \cdot 10^3\ \text{cm}^2/\text{d}$  u.  $Q = 2,04 \cdot 10^4\ \text{cal}/\text{Mol}$ . Die Diffusion ist immer schneller entlang der hexagonalen Achse wegen der geringeren Aktivierungsenergie. Die Anisotropie des temperaturunabhängigen Faktors hat relativ wenig Einfluß. Die Tatsache, daß  $Q_{\text{Basis}}$  größer ist als  $Q_{\text{Achse}}$ , war zu erwarten, da die DEBYE-Temp. für Gitterschwingungen in der Basisebene höher ist als für Schwingungen senkrecht zu dieser Ebene. Wenn die Hypothese der Leerstellendiffusion richtig



ist, dann sollte sich das diffundierende Atom halbwegs zwischen zwei Leerstellen in der gleichen Basisebene in einer Stellung höherer Energie befinden als ein ähnliches Atom halbwegs zwischen zwei Leerstellen in angrenzenden Ebenen. Verglichen wurde die elektrostat. Energie dieser beiden Lagen unter der Annahme, daß die zwei Valenzelektronen pro Atom gleichmäßig im Raum verteilt sind. Für ein hexagonal dichtest gepacktes Gitter würde das wandernde Atom stets vier nächste Nachbarn in einem Abstand  $\sqrt{3}r_2$  mal der Gitterkonstante haben; die Energiedifferenz wäre dann gering. Das Zn-Gitter weicht aber beträchtlich von der hexagonal dichtesten Packung ab. Berechnungen für diesen Fall ergaben, daß die Konfiguration entsprechend der Basisdiffusion  $2,7 \cdot 10^4$  cal/Mol höher liegt. Es ist dies ca. das  $2\frac{1}{2}$ -fache der Differenz zwischen den  $Q$ -Werten. Dieses zu hohe Resultat kann damit erklärt werden, daß sich die zwei Leitungselektronen in metall. Zn wahrscheinlich ganz anders verhalten als freie Elektronen u. daß ferner Polarisierungseffekte alle elektrostat. Glieder u. die Differenzen zwischen solchen Gliedern zu reduzieren trachten. (Physic. Rev. [2] 63. 383—84. 1/15. 5. 1943. St. Louis, Miss., Washington Univ.)

GOTTFRIED. 203

**Z. Szabó**, *Über die Quellung und ihre Präzisionsmessung im erweiterten Temperaturbereich*. Durch ein mit dem Versuchsmaterial gefülltes Rohr wird ein konstanter  $N_2$ -Strom geleitet u. der Druck  $p_0$  ermittelt. Wird dann ein Teil des  $N_2$  durch den Dampf der Versuchsl. ersetzt, so beginnt die Quellung, der Druck steigt auf  $p_1$ , u. man mißt die relative Quellung  $(p_1 - p_0)/p_0$ . Da die Volumenzunahme bzw. der Druckanstieg stetig erfolgt, wurde die Quellgeschwindigkeit bei verschied. Temp. ermittelt u. die Ordnung der Quellgeschwindigkeit sowie die entsprechende Aktivierungswärme bestimmt. Für den Fall akt. Kohle u.  $CH_3OH$  schwankt erstere zwischen nullter u. erster Ordnung, die Aktivierungswärme ist ca. 0. Adsorption (von Methylenblau) u. Quellungs-fähigkeit verlaufen nicht parallel. (Naturwiss. 32. 231—32. Juli-Sept. 1944. Koloszar, Ungarn, Univ.)

HENTSCHEL. 210

E. A. Hauser and J. E. Lynn, Experiments in colloid chemistry. London: McGraw-Hill. 1940. (XII + 178 S. m. 70 Abb.)

## B. Anorganische Chemie.

**George H. Coleman, Robert W. Leeper und Chris C. Schulze, Cyanchlorid**. Darst. nach:  $NaCN + Cl_2 = NaCl + ClCN$ . In einen  $500\text{ cm}^3$ -Dreihalskolben mit Rührer, Ab- u. Zuleitungsrohr, Spezialekühler u. Vorlage (Zeichnung) bringt man 40 g trockenes NaCN-Pulver u.  $140\text{ cm}^3$   $CCl_4$  u. kühlt auf  $-5$  bis  $-10^\circ$ . Nach Spülen mit  $N_2$  werden  $3-4\text{ cm}^3$  Eisessig zugesetzt u.  $4-4\frac{1}{2}$  Stdn.  $Cl_2$  unter Rühren eingeleitet. Auf unter  $-5^\circ$  halten u.  $Cl_2$ -Überschuß vermeiden. Vorlage auf  $-40$  bis  $-50^\circ$  kühlen u. Kolben in  $1-1\frac{1}{2}$  Stdn. unter Spülen mit  $N_2$  auf  $60-65^\circ$  erwärmen. Freies  $Cl_2$  mit auf  $-25^\circ$  gekühlter Rückflußkolonne abtreiben. ClCN ist hellgelb u. wird in zugeschmolzenen Ampullen aufbewahrt. Ausbeute:  $36-39\text{ g}$  ( $72-78\%$ ). Es kann auch in trockenem, eisgekühltem Ae. gesammelt werden. Chem. reines Prod. erhält man aus rohem durch Sättigen mit  $Cl_2$ , Schütteln mit Hg, dann mit  $NaHCO_3$ , Trocknen über  $CaCl_2$  u. Destillation. HCN läßt sich durch längeres Schütteln mit ZnO entfernen. Analyse:  $2\text{ cm}^3$  einer ClCN-Ae.-Lsg. mit überschüssiger  $0,1\text{ n}$  NaOH 5 Min. schütteln. Zurücktiteren mit  $0,1\text{ n}$   $H_2SO_4$  (Phenolphthalein).  $ClCN + 2 NaOH = NaOCN + NaCl + H_2O$ . Mit einem bekannten Überschuß von  $H_2SO_4$  15 Min. unter Rückfluß auf Wasserbad erwärmen. Mit NaOH zurücktitrieren (Methylrot).  $NaOCN + H_2O + H_2SO_4 = Na(NH_4)SO_4 + CO_2$ . In  $250\text{ cm}^3$ -Meßkolben bringen, in  $50\text{ cm}^3$  das Cl ( $1\text{ Cl}/1\text{ ClCN}$ ) mit  $AgNO_3$ -Lsg. titrieren (K-Chromat). Gute Übereinstimmung der 3 Resultate. ClCN ist in W. u. vielen organ. Lösungsmitteln lösl., Kp.  $13^\circ$ , F.  $-5$  bis  $-6^\circ$ ,  $D_0 = 1,2$ . Trimerisiert leicht. Trockenes  $Cl_2$  wirkt nicht ein, feuchtes reagiert langsam, ebenso W. ( $NH_4Cl$ ). Trockene HCl trimerisiert, feuchte hydrolysiert zu HCN u.  $CO_2$ . Stark giftig (Abzug u. Gasmaske). (Inorg. Syntheses 2. 90—94. 1946.)

FREE. 270

**Allen Scattergood, Alkalimetallcyanate**. Da die Cyanate in wss. Lsg. hydrolysieren, wird eine Darst. aus Harnstoff (I) u. Alkalicarbonaten beschrieben.  $M_2CO_3 + 2 NH_2 \cdot CONH_2 = 2 MCNO + CO_2 + 2 NH_3 + H_2O$ . Herst. von KCNO (II). 70 g ( $0,5\text{ Mol}$ ) pulveriges  $K_2CO_3$  ( $H_2O$ -frei) u. 80 g ( $1,3\text{ Mol}$ ) I gut mischen. In Porzellschale zuerst über kleiner, allmählich auf volle Höhe gebrachter Flamme ohne Rühren erhitzen. Nach  $NH_3$ -Abgabe setzt Schmelzen ein. Wenn die M. in ruhigem Fluß ist, Flamme klein stellen u. auf  $CO_3^{--}$  prüfen (s. unten). Bei positivem Ausfall noch 1 g I einrühren. Die  $CO_3^{--}$ -freie Schmelze in einen Mörser gießen u. heiß zerreiben, bis Krystalle an der Wandung hängen bleiben. Ausbeute: 74 g ( $94\%$ ) rohes II. 50 g II mit  $50\text{ cm}^3$  W. von  $50^\circ$  verrühren, bis fast alles in Lsg. ist. Mit  $10-20$  Tropfen Eisessig (IV) neutralisieren (Phenolphthalein). Noch

warm schnell in einen 500 cm<sup>3</sup>-Kolben filtrieren u. mit 5 cm<sup>3</sup> W. von 50° waschen. Mit 250 cm<sup>3</sup> A. füllen u. über Nacht im Eisschrank halten. Filtrieren (BÜCHNER-Trichter), mit A. waschen u. über BaO trocknen. Ausbeute: 40 g (80%) reines II. Herst. von NaCNO (III). 26,5 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,25 Mol) u. 35 g I (0,58 Mol) möglichst rasch in großem Porzellantiegel über 2 Brennern erhitzen u. wie bei II weiter verfahren. Ausbeute: 28 bis 32 g (86–98%) rohes III. 15 g III in 100 cm<sup>3</sup> W. von 50° lösen. Zugabe von IV wie bei III. Nach Filtrieren einige Std. in Eisschrank stellen, dann filtrieren u. mit A. waschen. Ausbeute: 5 g (33%) reines III. Im Vakuumexsiccator trocknen. Qualitative Unterss.: CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Nachw. durch Entnahme einer Probe mit dem Ende eines Glasstabs, Lösen in 2 cm<sup>3</sup> W. u. Zusatz von 10 Tropfen 0,1 mol. Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung. In 1 Min. Bldg. von BaCO<sub>3</sub>-Niederschlag. Auf NH<sub>4</sub> u. Harnstoff prüft man, indem man einer Lsg. von 0,1 g Salz in 2 cm<sup>3</sup> W. einige Tropfen 0,1 mol. HgCl<sub>2</sub>-Lsg. zusetzt. Weißer Nd. bedeutet positiven, gelber (HgO) negativen Ausfall. CNO<sup>-</sup>-Lsg. gibt mit Co-Lsg. intensive Blaufärbung. CN<sup>-</sup> wird durch Zugabe von Fe<sup>3+</sup>, NaOH, Erwärmen, Ansäuern u. FeCl<sub>3</sub>-Zusatz (Preußischblau) nachgewiesen. II- u. III-Herst. nach dieser Meth. gibt relativ reine Prodd., die trocken gelagert, stabil sind. (Inorg. Syntheses 2. 86–90. 1946.) FREE. 270

K. W. Greenlee und A. L. Henne, *Mononatriumacetylid*. A. Reinigung der Reagenzien. Das für die Darst. verwendete HC≡CH wird nacheinander durch konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, eine leere Flasche, einen Natronkalkturm u. CaCl<sub>2</sub> geleitet. Ein Hg-Ventil sorgt für Druckminderung im Falle einer Verstopfung in der Leitung. Das NH<sub>3</sub> des Handels aus Stahlflaschen ist meist genügend rein; zur Entfernung etwa vorhandenen Öls u. W. wird das NH<sub>3</sub> unter Zusatz von wenig Na erhitzt. Das Na des Handels ist für die meisten Zwecke rein genug. B. NaC≡CH aus Na u. HC≡CH: 2 Na + 3 HC≡CH  $\xrightarrow{\text{fl. NH}_3}$  2 NaC≡CH + CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>. In eine 12 Liter-Flasche, durch deren 3 Bohrungen ein mit einer Lsg. von Trockeneis in Aceton oder CH<sub>3</sub>OH gekühlter Rückflußkühler, ein mit einem Hg-Verschluß versehener Rührer u. ein durch einen Gummistopfen geführtes, sich der Wölbung der Flasche anpassendes u. bis auf deren Boden reichendes Gaszuführungsrohr gehen, werden 5 Liter fl. NH<sub>3</sub> u. dann vorsichtig 20 g-Atome Na in Stücken eingefüllt. Man kann auch erst das Na u. dann in nicht zu heftigem Strom das NH<sub>3</sub> einfüllen. Man rührt langsam bis zur Lsg. des NH<sub>3</sub> u. leitet (zur Verhinderung des Spritzens) nicht mehr als 15–30 Liter pro Min. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> durch. Die mit dem Aufhören der Na-Rk. beendete Gasentw. zeigt nicht das Ende der Umsetzung an, weil 5–20% Na in Form von unlösl. Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub> vorliegen, das die Mischung milchig macht. Man setzt daher den Zusatz des C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> unter verstärktem Rühren fort, bis eine klare Lsg. entsteht. Die Beobachtung des Flascheninhalts wird durch Ablagerungen an der Wandung erschwert. Das Entweichen von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> durch den Rückflußkühler deutet das Ende der Rk. an. Die NaHC<sub>2</sub>-Lsg. kann zu vielen organ. Synthesen durch Addition von Alkylhalogeniden, Sulfaten, Sulfonaten, Ketonen, Aldehyden u. Estern dienen. Eine Suspension von trockenem Acetylid in einem inerten Lösungsm., in Ae. oder einem KW-stoff, erhält man durch Zugabe dieses Lösungsm. zu der NH<sub>3</sub>-Lsg. u. Verdampfen des NH<sub>3</sub> unter Rühren. Das dabei vom NH<sub>3</sub> mitgerissene Lösungsm. muß ersetzt werden; die letzten NH<sub>3</sub>-Spuren werden am Rückflußkühler entfernt. Zur Gewinnung des trockenen NaHC<sub>2</sub> wird eine der Flaschenbohrungen mit einem an die Vakuumleitung angeschlossenen Rohr versehen, die Flasche über Nacht zur Vertreibung des NH<sub>3</sub> der Einw. eines warmen Luftstromes ausgesetzt u. schließlich 10 Min. evakuiert. Der spröde, staubige Kuchen von NaHC<sub>2</sub> wird mit einem zu einem schiefen Winkel abgesägten Besenstiel zerkleinert, wobei durch eine der seitlichen Flaschenbohrungen trockene Luft oder N<sub>2</sub> in die Flasche geleitet wird. Man setzt die Stopfen wieder auf u. evakuiert nochmals mehrere Stunden. Zur Beseitigung der letzten NH<sub>3</sub>-Spuren erwärmt man während der Evakuierung vorsichtig auf 50–60° u. schüttet die pulverige oder bröckelige M. aus. C. NaC≡CH aus NaNH<sub>2</sub> u. HC≡CH: 2 NaNH<sub>2</sub> + HC≡CH  $\xrightarrow{\text{fl. NH}_3}$  NaC≡CH + 2 NH<sub>3</sub>; NaC≡CNa + HC≡CH  $\xrightarrow{\text{fl. NH}_3}$  2 NaC≡CH. 20 Mol Na u. 20 Mol NaHC<sub>2</sub> werden gemäß der Vorschrift zur Darst. dieser Verb. hergestellt u. gemäß der unter B beschriebenen Arbeitsweise mit C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> versetzt. Es entweicht kein Gas durch den Kühler; das milchige Aussehen des Reaktionsgemisches bleibt bestehen, bis die theoret. Menge C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> zugesetzt ist u. die ursprüngliche, tiefbraune, von dem zur Herst. des NaNH<sub>2</sub> benutzten Fe (III)-Salz herührende Farbe auftritt. Zur Sättigung der NH<sub>3</sub>-Lsg. leitet man noch einige Min. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> durch. Das NaHC<sub>2</sub> kann wie unter A beschrieben isoliert werden. Reines NaHC<sub>2</sub> ist ein weiß-gelblicher, zerreibbarer Stoff, der durch Fe enthaltendes NaNH<sub>2</sub> grau gefärbt sein kann, zieht W. aus der Luft an u. ist beständig gegen trockene Luft bei Zimmertemperatur. Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub> hat ein ähnliches Aussehen. Beide Stoffe können lange Zeit in gut verschlossenen Flaschen unter trockener Luft oder N<sub>2</sub> aufbewahrt werden. NaHC<sub>2</sub> soll sich unter vermindertem Druck bei 160–210° in Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub> u. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> umsetzen. Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub> ist noch bei viel



höheren Temp. beständig; schließlich zers. es sich in Na u. C. Beim Erhitzen des  $\text{NaHC}$  auf  $150^\circ$  unter atmosphär. Druck erfolgt eine ausgedehnte Zers., wobei die entwickelten Gase an der Luft Feuer fangen u. ein sehr reaktionsfähiger, schwarzer Rückstand hinterbleibt. (Inorg. Synthesen 2. 75—81. 1946.)

WESLY. 270

**Arnold Arch und Ralph C. Young, Berylliumacetylacetonat** (*Bis*-[2 4-pentandiono]beryllium).  $\text{BeCl}_2 + 2 \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2 + 2 \text{NH}_3 = \text{Be}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$ . 3 g bas. Be-Carbonat werden in  $45 \text{ cm}^3$  W. aufgeschlämmt u. unter Umrühren u. Erwärmen durch allmähliche Zugabe von ca.  $20 \text{ cm}^3$  6n HCl in das Chlorid übergeführt. Eine Aufschlammung von 10 g frisch dest. Acetylaceton in  $45 \text{ cm}^3$  W. wird unter Umrühren tropfenweise mit 6n  $\text{NH}_3$ -W. versetzt, gefiltert u. unter Umrühren in die  $\text{BeCl}_2$ -Lsg. gegeben. Aus der gegen Lackmus nahezu neutralen Lsg. fällt das  $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  aus, das man absaugt, mit W. wäscht u. an der Luft trocknet. Die Ausbeute beträgt 7 g. Zur Reinigung löst man die Verb. in möglichst wenig Bzl., filtert die Lsg., fällt unter Umrühren mit PAe. u. wäscht das Acetylacetonat mit Petroläther. Man erhält kleine, weiße Krystalle. Zur Sublimation wird ein Pyrexrohr an einem Ende mit einem engeren Rohr verbunden, das mit einer Vakuumpumpe in Verb. steht. Das rohe  $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  wird in das am anderen Ende mit Glaswolle verschlossene Pyrexrohr gebracht, das dann zugeschmolzen wird. Das Gerät wird senkrecht aufgerichtet, auf 0,1 mm evakuiert u. mit Dampf auf  $100^\circ$  erhitzt. Wenn das Sublimat kleine Mengen Öl enthält, können diese durch das oben angegebene Reinigungsverf. beseitigt werden. F.  $108,5$ — $109^\circ$ , Kp.  $270^\circ$ ,  $D_{20}^{20} = 1,168$ . Die Krystallform ist monoklin. Bei 0,1 mm Druck sublimiert die Verb. langsam bei  $80^\circ$ , schnell bei  $100^\circ$ . Sie ist fast unlösl. in kaltem W., wird von heißem W., Säuren u. Alkalien zers., ist in A., Ae., Bzl.,  $\text{CS}_2$  weniger lösl. als in PAe. u. bildet Additionsverbb. mit  $\text{NH}_3$  u.  $\text{CS}_2$ . (Inorg. Synthesen 2. 17—20. 1946.)

WESLY. 295

**Ralph C. Young, Aluminiumacetylacetonat** (*Tris*-[2 4-pentandiono]-aluminium).  $\text{Al}^{+++} + 3 \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2 + 3 \text{NH}_3 = \text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 + 3 \text{NH}_4$ . Eine Aufschlammung von 6 g Acetylaceton in  $40 \text{ cm}^3$  W. wird unter Umrühren tropfenweise mit 6n  $\text{NH}_3$ -Lsg. bis zur völligen Lsg. versetzt. Man fügt die Lsg. zu einer Lsg. von 6 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$  in  $60 \text{ cm}^3$  Wasser. Die Mischung soll gegen Lackmus neutral sein. Das sofort in theoret. Ausbeute ausfallende  $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  wird abfiltriert, mit W. gewaschen, an der Luft getrocknet u. zur Reinigung bei 1 mm oder geringerem Druck u.  $156^\circ$  sublimiert. Man löst das Sublimat in möglichst wenig Bzl., fällt das reine  $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  mit PAe., saugt den Nd. ab, wäscht mit PAe. u. trocknet an der Luft. Die Ausbeute beträgt 4,2 g. Die Verb. (F.  $194,6^\circ$ , Kp.  $314$ — $315,6^\circ$ ) ist unlösl. in W., lösl. in organ. Lösungsmitteln, monomol. in  $\text{CS}_2$  u. in Dampfform, reagiert mit Alkalien, Säuren u. W. bei erhöhten Temp. u. sublimiert bei 1 mm Vakuum langsam bei  $100^\circ$  u. schnell bei  $156^\circ$ . (Inorg. Synthesen 2. 25—26. 1946.) WESLY. 302

**Ralph C. Young und Arnold Arch, Zirkoniumacetylacetonat**. Darst. nach v. HEVESY u. LÖGSTRUP gemäß:  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  (I) +  $4 \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  (II) +  $2 \text{NaCl} + \text{CO}_2$ . 25 g I in  $100 \text{ cm}^3$  W. u.  $6 \text{ cm}^3$  konz. HCl lösen, auf  $70^\circ$  erwärmen u. filtrieren. Filtrat auf  $75 \text{ cm}^3$  einengen u. abkühlen. Abkühlen u. waschen mit kalter 1 : 1 Mischung von A. u. konz. HCl. Ausbeute: 10 g reines I. Durch Einengen der Mutterlauge sind noch 7 g erhältlich. 5,8 g reines I in  $50 \text{ cm}^3$  W. lösen u. auf  $15^\circ$  kühlen. 10 g Acetylaceton (III) in  $50 \text{ cm}^3$  10%ig.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. unter Umrühren in Lsg. bringen, in Eiswasser kühlen, filtrieren u. allmählich in die mit Eis gekühlte Lsg. von I geben. 1 Stde. in Eis stehen lassen. Absaugen, waschen mit kaltem Wasser. Ausbeute: 4,6 g II. Mutterlauge 24 Stdn. in Eis gibt weitere 0,4 g. Das rohe II in ca.  $25 \text{ cm}^3$   $\text{C}_6\text{H}_6$  lösen, vom Ungelösten abfiltrieren, mit PAe. Anhydrid von II fällen. II mit  $10 \text{ H}_2\text{O}$  zerfällt an der Luft u. kann im Vakuum bei 0,1 mm völlig dehydratisiert werden. Es sublimiert dann langsam unter Zers. bei ca.  $140^\circ$ . F.  $194,5$ — $195^\circ$  (Zers.). Rk. mit Äthylalkohol. Bei  $25^\circ$  löst je Liter:  $\text{CS}_2$  30 g,  $\text{CCl}_4$  47 g, III 56 g, Äthylendibromid 44 g,  $\text{C}_6\text{H}_6$  200 g II. Mit  $\text{CS}_2$  Rotfärbung bei längerem Stehen, was auch bei der Hf-, aber nicht bei der Th-Verb. der Fall ist. (Inorg. Synthesen 2. 121—22. 1946.)

FREE. 319

**Ralph C. Young und Julian Kovitz, Thoriumacetylacetonat**. Darst. nach BILTZ gemäß:  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 + 4 \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2 + 4 \text{NH}_3 = 4 \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Th}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$  (I). 25 g frisch dest. Acetylaceton (II) u.  $50 \text{ cm}^3$  W. tropfenweise (Bürette) mit so viel 6n  $\text{NH}_3$  versetzen, daß völlige Lsg. eintritt. Mischen mit einer Lsg. von 25 g  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  in  $200 \text{ cm}^3$  W., die mit 6n  $\text{NH}_3$  (Bürette) alkal. gegenüber Lackmus eingestellt wird. Nd. von I filtrieren, waschen u. an der Luft trocknen (26 g). Reinigung durch Sublimation im Hochvakuum. Pyrexrohr (20 cm lang, 2 cm weit) wird mit einem anderen von 30 cm Länge u. 1,2 cm Weite verschmolzen, dessen freies Ende zu 0,8 cm Weite kurz ausgezogen ist. An der Anschmelzstelle wird ein Pfropfen von Glaswolle angebracht. 5 g rohes I in das weite Rohr bringen u. auf 15 cm Länge abschmelzen. I gut verteilen u. Hochvakuum anschließen. Das weite Rohr u. die Glaswolle in einen elektr. beheizten Röhrenofen bringen, wobei das abgeschmolzene



Ende und die Wolle mindestens 7,5 cm in die Heizzone ragen. Langsam auf 160° erhitzen. Im Verlauf mehrerer Stdn. sublimieren 4,8 g farblose Krystalle, F. 170,8—171° (korr.). Bei zu hoher Temp. Zers. zu öligen Produkten. Krystallisation aus A. ist möglich, wenn die Krystalle sofort bei Abkühlung aus der Mutterlauge entfernt werden. Ebenso aus  $C_6H_6$ , Toluol (III) oder  $CH_2Cl_2$ . Aus diesen Lsgg. kann I auch mit PAe. gefällt werden. 25 g I in 100 g III lösen. Mit Tierkohle versetzen, rühren u. filtrieren. Das hellgelbe, klare Filtrat auf -78° kühlen ( $CO_2$ -Aceton). Nach einigen Stdn. durch gekühlten BÜCHNER-Trichter filtrieren, mit etwas III von -78° waschen. Ausbeute: 15 g (60%) I, F. 171,5°. In W. unlösl., in vielen organ. Lösungsmitteln löslich. Durch Säuren Zerlegung in II u. Th-Salze. Dampfdruck  $3,3 \pm 0,3 \cdot 10^{-4}$  mm/100°. Das Ammoniakat  $[Th(C_2H_3O_2)_4]_2 \cdot NH_3$  u. die analog. Anilinverb. können aus Ae. kryst. werden. (Inorg. Syntheses 2. 123—25. 1946.) FREE. 321

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**M. N. Bramlette**, *Beständigkeit von Mineralien in Sandstein*. Aus den Angaben einiger Autoren geht hervor, daß verschied. Mineralien, von denen manche als recht beständig gelten, innerhalb frischer u. unverwitterter Sandsteinschichten korrodiert werden. Diese Lsg. oder Zers. ist offenbar auf die Wrkg. von Lsgg. innerhalb der nicht zutage tretenden Schichten zurückzuführen, u. eine oberflächliche Veränderung durch Verwittern wird hierbei unberücksichtigt gelassen. Diese Korrosion der Mineralien hat gezeigt, daß einige der weniger beständigen aus den älteren Schichten vollständig verschwinden können. Es werden Beispiele von kaliforn. Formationen herangezogen, die zeigen, daß Hornblende u. Epidot aus einigen miocänen Sandsteinen verschwunden sind. Das bloße Fehlen einiger verhältnismäßig unbeständiger Mineralien, bes. solche der Fe-Mg-Gruppe, muß daher als fraglicher Beweis für Schlußfolgerungen über das Ursprungsgestein oder die stratigraph. Beziehungen der Sandsteine angesehen werden. Diese Überlegungen sind bes. für ältere Formationen wichtig, da der kleine Rest stabiler Mineralien, der in frühen paläozoischen Schichten oft angetroffen wird, nur ein Erhaltenbleiben der widerstandsfähigsten Komponenten darstellt. (J. sediment. Petrology 11. 32—36. April 1941. Washington.)

HENTSCHEL. 378

**I. Ssedletzki**, *Paragenese der Elemente und Minerale in den Kolloiden der Böden und Tone*. Bei der Verwitterung werden in feindispersen Böden bestimmte Kolloide (d. h. Teilchen  $< 0,2 \mu$ ) angereichert. Sie bestimmen den Chemismus eines Bodens. Für Salzböden sind charakterist. die Paragenese: Montmorillonit, Beidellit, sek. Glimmer ähnlich Muskowit; für Malt-Böden: Halloysit, Quarz; für Podsol-Böden: Kaolinit, Quarz; für Tschernosem-Böden: Montmorillonit u. Muskowit. Entsprechend ändert sich der Geh. an nicht austauschbaren Basen Ca, Mg, K, Na. In Salzböden können Ca auf 5,36 u. Mg auf 6,22 steigen, in Tschernosem-Böden Ca auf 0,40, Mg auf 2,80 (Gewichts-%?), was im wesentlichen von der Art des Montmorillonits abhängt. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 30. 160—62. 20/1. 1941. Moskau.)

SCHÜLLER. 378

**R. Duchon**, *Untersuchung über die Bestimmung der Thoriumemanation nach dem Gasströmungsverfahren. Anwendung des Verfahrens auf die Hydrologie und Geochemie*. Auf Grund eines früher beschriebenen Verf. zur Best. der Thoriumzerfallsprodd. im Gasstrom sowie der Analyse der Quellen bzw. ihres Trockenrückstandes werden folgende Schlüsse gezogen: Bei Anwendung von Lsgg. wie zur Best. des Ra ist das Verf. bequem auf die Best. der Zerfallsprodd. aus der Thoriumreihe in Mineralwässern anwendbar. So genügen für die üblichen Konz. an Mesothor I ( $0,05 \cdot 10^{-12}$  g/Liter) ca. 40 Liter W., um eine Genauigkeit von ca. 5% bei hinreichender Anreicherungsdauer zu erzielen. Die Unters. der Quellen von Chatel-Guyon u. Umgebung zeigt das Fehlen von Th; das einzige nachweisbare Element dieser Reihe war Mesothor I; Th X konnte wegen seiner kurzen Lebensdauer mit der benutzten Meth. nicht bestimmt werden. Mesothor I ist durch die Anreicherung des Tochterelementes Radiothor mit Sicherheit nachgewiesen worden. Der beträchtliche Geh. an Mesothor I in den  $CO_2$ -haltigen Mineralwässern von Chatel-Guyon ist für diese charakterist. u. konnte in keiner anderen Quelle der Gegend wiedergefunden werden. Die Quelle Geyser des Martres d'Artières enthält außer einem hohen Anteil an Mesothor I ungewöhnlich viel Ra ( $300 \cdot 10^{-12}$  g/Liter). Für die Best. des Alters eines radioakt. Mesothor enthaltenden Sedimentes wird ein einfaches Verf. angegeben u. experimentell geprüft, das auf der Anwendung der Formel von KOBATOW beruht. Die Best. des in Gesteinen, bes. Graniten, enthaltenen Th ist schon mit Mengen von 30 g mit mäßiger Genauigkeit möglich u. kann durch Verwendung von einigen 100 g u. Benutzung eines hoch empfindlichen Elektrometers so verfeinert werden, daß es für die Altersbest. von geolog. Schichten anwendbar wird. Der Ursprung des Mesothors in den Quellen von Chatel-Guyon läßt sich auf Grund der Unters. noch nicht erklären, aber einige Hypo-

thesen über die Bedeutung der mergelhaltigen Arkosen in Limagne werden erörtert. (Ann. Inst. Hydrologie Climatol. 13. 101—30. Jan./Dez. 1941.) HENTSCHEL 378

Ss. Ss. Smirnow, *Einige allgemeine, die Erforschung von Erzlagerstätten betreffende Fragen*. Vf. bespricht allg., bes. auf die sowjet. Verhältnisse zugeschnittene Fragen, welche infolge der wachsenden Ausbeutung u. auftretenden Erschöpfung der Lagerstätten nutzbarer Bodenschätze entstehen. Neben Verbesserung der geophysikal. Untersuchungsmethoden ist ein genaues Studium der Entstehung, vor allem der hydrothermalen, pneumatolyt. u. kontakt-metasomat. Erzlagerstätten unerlässlich. (Известия Академии Наук СССР, Серия Геологическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géol.] 1946, Nr. 5. 17—34.) LEUTWEIN 384

Ss. A. Kaschin, *Ein besonderer Typ von sulfidischen und Titanomagnetit-Lagerstätten im basischen Gestein des Urals*. Vf. behandelt die paragenet. Vergesellschaftung von Kupfer-sulfiden mit Titanomagnetiten. Durch Gegenüberstellung des Chemismus verschied. sulfid-führender, bas. Gesteinskomplexe — nach der Meth. SAWABITZKI — wird der Zusammenhang der Erzbdg. mit einer bestimmten Provinz dargelegt. An Hand detaillierter geolog. Kartierung werden die Haupttypen gabbroider Gesteine mit erhöhter Erzführung festgelegt u. Schlüsse über die Genesis des Erzes gezogen. (Известия Академии Наук СССР, Серия Геологическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géol.] 1946, Nr. 5. 79—90.) LEUTWEIN 384

Charles Schuchert and Carl O. Dunbar, *Textbook of Geology. Part II: Historical Geology*. 4th ed. New York: John Wiley & Sons. 1941. (544 S. m. 343 Abb.) \$ 4,50.

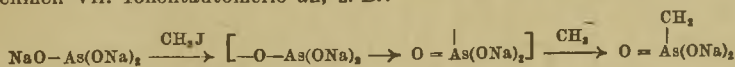
## D. Organische Chemie.

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

Terrell L. Hill, *Eine Anwendung der Gruppentheorie auf die Isomerie im allgemeinen*. Vf. zeigt, daß das Theorem von POLYA (C. 1936. I. 2726; II. 1510) so allgemeinummfassend ist, daß mit seiner Hilfe u. mit Berücksichtigung der Symmetriegruppen der geometr. Modelle von „Stamm-C-Gerüst-Verbb.“ (wie z. B. Methan, Bzl.) die Gesamtanzahl aller Isomeren der verschied. Arten (geometr., opt., strukturelle) durch eine einheitliche Rechnung ermittelt werden kann. Beispiele im Original. (J. chem. Physics 11. 294—97. Juni 1943. Cleveland, O., Western Reserve Univ. Morley Chem. Labor.) A. REUTER 400

William J. Taylor, *Die Anwendung von Polya's Theorem auf optische, geometrische und strukturelle Isomerie*. Vf. bezieht sich auf die Arbeit von HILL (vgl. vorst. Ref.) u. zeigt, daß sich dessen Ergebnisse dahin verallgemeinern lassen, daß sich mit Hilfe des POLYA-Theorems auch die einzelnen Anzahlen je der opt., der geometr. u. der strukturellen Isomeren berechnen lassen, die durch Substitution eines „Stamm-C-Gerüsts“ gebildet werden können. Der Rechnungsgang wird am Beispiel substituierter Cyclopropane erläutert. (J. chem. Physics 11. 532. Nov. 1943. Washington, D. C., Nat. Bur. of Standards.) A. REUTER 400

G. W. Tschelinzew und W. K. Kusskow, *Über dyadische Tautomerie*. Die Bldg. verschied. strukturisomerer Prodd., für deren Bildungsmechanismus verschied. Erklärungen vorliegen, untersuchten Vf. an einer Reihe von Beispielen. Nach Behandlung der Anlagerungsrrk. von Äthylenoxyd an salpetrige u. phosphorige Säure behandeln Vf. den Mechanismus der Bldg. der bei der Alkylierung von Salzen von HCN, HNO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> u. H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> u. der bei der Rk. von MEYER u. der Rk. von BARTH u. MICHAELIS-ARBUSOW entstehenden strukturisomeren Produkte. Wie Vf. nachweisen, wird Äthylenoxyd direkt an ein N-, As- oder P-Atom angelagert unter Bldg. entsprechender Verbb., z. B. O = As · (ONa)<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub> · OH. Zur Deutung des Mechanismus der strukturanomalen Substitutionsrrk. nehmen Vf. Ionentautomerie an, z. B.:



Versuche:  $\beta$ -Nitroäthylalkohol, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. In eine Lsg. von MgNO<sub>2</sub> wird bei Temp. unter 40° Äthylenoxyd eingeleitet (Rühren!). Nach 20 Stdn. Stehen wird mit der 3fachen Menge W. verd. u. bei 0° eine 0,1n Phenyldiazoniumlsg. in schwach alk. Medium bis zum Nachw. eines Überschusses hinzugefügt, Ausbeute 16%. Aus Ligroin rote Nadeln. —  $\beta$ -Oxyäthylarsensäure. Nach Lsg. von As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. KOH in W. wird im Verlaufe von 2 Stdn. Äthylenoxyd eingeleitet, nach 20 Stdn. mit durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuertem W. verd. u. im Vakuum bei Temp. unter 50° bis zur Sirupkonsistenz eingeeengt. Behandlung mit absol. A. u. Eindampfen im Vakuum ergibt eine klare, dichte Flüssigkeit. Sättigung mit SO<sub>2</sub> u. Zugabe von Thionylchlorid führt zu  $\beta$ -Chloräthylidichlorarsin. —  $\beta$ -Oxyäthylphosphorsäure. Zu Diäthylphosphit in absol. Ae. wird Na-Staub gegeben u. unter Rühren



Äthylenoxyd eingeleitet, worauf nach 1 Stde. Eisessig tropfenweise hinzugefügt wird. Den ausfallenden Acetatnd. filtriert man ab u. engt ein. Das gewonnene sirupöse Prod. zeigt bei Dest. im Vakuum (9 mm) bei 120–130° starke Zersetzung. Spektralanalyse ergab im Infrarot eine Bande bei 1210–1250, die der Bindung P=O zuzuschreiben ist. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 16. (78.). 1481–84. 1946. Woroschilow-Labor. für organ. Chem.) ULMANN. 400

Robert D. Vold und Marjorie J. Vold, *Thermische Umwandlungen der Alkalipalmitate*. Dilatometr., mkr. u. differentialcalorimetr. wurden die Umwandlungen von Li-, K-, Rb- u. Cs-Palmitat von der kristallinen Form bei Zimmertemp. bis zu den entsprechenden isotropen Fl. untersucht. Bei Li-Palmitat wurden drei Umwandlungen beobachtet, die erste bei 101° verläuft, ohne daß das mkr. kristalline Aussehen sich ändert; bei der zweiten Umwandlung bei 191° bildet sich eine wachsartige Form, u. bei 223° tritt vollkommenes Schmelzen zu einer isotropen Fl. ein. Bei K-Palmitat wurden sechs versch. Umwandlungen festgestellt: die erste bei 60° ist ident. im mkr. Befund mit der Umwandlung des Li-Salzes bei 101°. Die drei nächsten Umwandlungen bei 131°, 152° u. 174° sind einander sehr ähnlich; die oberhalb 174° auftretende Form entspricht der sogenannten suprawachsartigen Form. Bei der nächsten Umwandlung bei 259° bildet sich ein wahrer fl. Krystall vom smekt. Typ, der bei 375° zu einer isotropen Fl. schmilzt. Rb-Palmitat zeigt eine interkristalline Umwandlung bei 67° entsprechend der von K-Palmitat bei 60°. Bei 126° bildet sich die suprawachsartige Form aus, während bei 257° reine Seife entsteht. Der Schmelzpunkt zur isotropen Fl. liegt bei 380°. Die für Cs-Palmitat bei 62° beobachtete erste Umwandlung entspricht der Umwandlung von 67° bei dem Rb-Salz. Ebenso entspricht die nächste Umwandlung bei 95° der entsprechenden bei dem Rb-Palmitat bei 128°. Bldg. reiner Seife erfolgt bei 225° u. Schmelzen zur isotropen Fl. bei 375°. (J. phys. Chem. 49. 32–42. Jan. 1945. Los Angeles, Calif., Univ., Dep. of Chem.)

GOTTFRIED. 400

D. L. Pollock, A. R. Collett und C. L. Lazzell, *Die Löslichkeit von Acetyl-p-toluidin in verschiedenen Lösungsmitteln*. Nach der Meth. von WALKER, COLLETT u. LAZZELL (J. phys. Chem. 35. [1931.] 3259) ist die Löslichkeit von Acetyl-p-toluidin (I) in Methanol, A., Propanol-(1), Propanol-(2), Butanol-(1), Isobutylalkohol, tert.-Butylalkohol, Chlf., Bzl., Tetrachlorkohlenstoff, Ae. u. W. im Bereich von 35–148,5° bestimmt u. tabellar. zusammengestellt. Die Schmelzwärme von I wird zu 6400 kcal pro Mol. berechnet. (J. phys. Chem. 50. 23–28. Jan. 1946. Morgantone, W. Va., Univ.) W. BROSER. 400

E. Roger Washburn und Carl V. Stranskov, *Das ternäre System n-Butylalkohol-Benzol-Wasser bei 25° und 35°*. Die Versuchsergebnisse sind tabellar. u. graph. wiedergegeben. Das vorliegende Syst. unterscheidet sich von ähnlichen Systemen dadurch, daß sowohl W. u. der Alkohol wie auch Bzl. u. W. bei den beiden Versuchstemp. nur eine begrenzte gegenseitige Löslichkeit zeigen. Eine Unters. der Alkoholkonz. in den konjugierten Lsgg. ergab, daß bei zunehmender Gesamtmenge an Alkohol der in die benzolreiche Phase eintretende Alkohol an Menge kontinuierlich zunimmt. (J. phys. Chem. 48. 241–45. Sept. 1944. Lincoln, Nebr., Univ., Avery Labor. of Chem.)

GOTTFRIED. 400

L. M. Hill, T. P. Goulden und E. Hatton, *Gleichgewichte in ternären Systemen mit Oxalaten*. (Vgl. C. 1948. II. 1029.) In dem Syst. Oxalsäure-Na-Oxalat-Wasser existiert bei 0, 25, 60 u. 80° nur eine Doppelverb.  $H_2C_2O_4 \cdot Na_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ . In dem Syst. Oxalsäure-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O konnten die Angaben von ELÖD u. ACKER über die Entwässerung der Oxalsäure bei 25° bestätigt werden. Bei 60° liegt die Isotherme ähnlich. Wasserfreie Oxalsäure tritt bei geringeren Konz. an H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf. Die Angaben über das Syst. Na-Oxalat-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O wurden bestätigt. Die Löslichkeit von Na-Oxalat in konz. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsgg. ist bei allen Temp. sehr niedrig. (J. chem. Soc. [London] 1946. 78–81. Febr.)

ENSSLIN. 400

F. H. Westheimer, W. A. Jones und Robert A. Lad, *Der elektrostatische Einfluß von Substituenten auf Reaktionsgeschwindigkeiten*. III. Mitt. *Lösungsmiteleinfluß*. Die Größe des elektrost. Einfl. von Substituenten auf die Geschwindigkeit einer Rk. hängt von dem Lösungsm. ab, in dem die Rk. durchgeführt wird. Dieser Lösungsmiteleinfl. wird durch Messung der 1. u. 2. Verseifungskonstanten ( $k_1$  bzw.  $k_2$ ) von Malonsäure- u. Adipinsäurediäthylester in alkal. Lsg. bei wechselnder Ionenstärke in W. u. 80%ig. A. titrimetr. untersucht. Zur raschen Berechnung von  $k_1$  aus den Meßwerten wird eine Näherungsmeth. entwickelt. Der Einfl. der Ionenstärke wird durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung ausgeschaltet. Während die  $k_1$ -Werte fast unabhängig von der Salzkonz. sind, zeigt  $k_2$  eine starke Abhängigkeit, u. zwar wird die Geschwindigkeit der Rk. zwischen den beiden negativen Ionen (OH<sup>-</sup> u. Esterion) durch die Ggw. von Salz stark erhöht, bes. in alkoh. Lsg.;  $k_2$  für Äthyladipat in 80%ig. A. steigt um mehr als einen Faktor 3, wenn die Ionenstärke von 0,0065 auf 0,1 erhöht wird u. ist bei der niedrigeren Konz. noch

fast doppelt so hoch wie der extrapolierte Wert für unendliche Verdünnung. Die Extrapolation wird unter Zuhilfenahme der DEBYE-HÜCKELschen Elektrolyttheorie durchgeführt. Es werden folgende extrapolierten Werte gefunden (in  $\text{min}^{-1}$  Liter  $\text{Mol}^{-1}$ ): für Diäthyladipat bei 20°: in W.  $k_1 = 5,97$ ,  $k_2 = 1,23$ ; in 80%ig. A.  $k_1 = 0,339$ ,  $k_2 = 0,0217$ ; für Diäthylmalonat bei 0° entsprechend 23,7, 0,134; 1,11 u. 0,00401. Die Werte werden mit teilweise vorliegenden Literaturwerten verglichen, bei denen aber die Salzeffekte nicht genügend berücksichtigt wurden (vgl. z. B. RITCHIE, C. 1932. I. 1074). Das Verhältnis  $k_1/2k_2$  bei unendlicher Verdünnung in irgendeinem Lösungsm. ist ein Maß für den Einfl. eines geladenen Substituenten auf die Verseifungsgeschwindigkeit. Dieser elektrost. Einfl. ist größer in dem Lösungsm. mit der niedrigeren DE. in Übereinstimmung mit der KIRKWOOD-WESTHEIMERSchen Theorie (vgl. C. 1938. II. 4052), deren Voraussagen bzgl. des Zusammenhanges zwischen Mol.-Gestalt, DE. u. Substituenteneinfl. unter gewissen plausiblen Voraussetzungen über die Gestalt der Estermoll. u. die Struktur der Lösungsmittelmischung auch quantitativ befriedigend erfüllt werden. (J. chem. Physics 10. 478—85. Juli 1942. Chicago, Ill., Univ. of Illinois, Dep. of Chem.) REITZ. 400

**Georg Maria Schwab und Nicolaos Theophilides**, *Die absolute Zersetzungsgeschwindigkeit von Dämpfen*. Eine einfache App. ist beschrieben, die es gestattet, die Zersetzungsgeschwindigkeit von Dämpfen (Methanol, Äthanol, Propanol usw., auch Essigsäure, Cyclohexanol u. a.) an verschied. Kontakten, wie Metallfolien oder Kaolin, durch Messung einer Strömungsgeschwindigkeit zu bestimmen. Auf diese Weise ist innerhalb eines Vers. die Temp. leicht zu variieren u. die ARRHENIUSsche Gleichung zu verifizieren. Deren theoret. Deutung liefert Werte für Aktivierungsenergien  $q$  u. Häufigkeitszahlen  $B$ , wenn man die ARRHENIUSsche Gleichung in der Form  $\log k = B - q/4,571 \cdot T$  angibt. Theoret. Überlegungen betreffs der Häufigkeitszahl  $B$  gestatten es, aus deren Größe auf die Ordnung einer Rk. zu schließen. — In Tabellenform wird über die Ergebnisse zahlreicher Zers. berichtet. (J. phys. Chem. 50. 427—40. Sept. 1946. Piräus, Griechenland, Chem. Inst.) Herglotz. 400

**Hubert G. Davis und Victor K. LaMer**, *Lösungsmiteleinfluß auf die Kinetik von Ionenreaktionen und die Wahl des Konzentrationsmaßstabes*. Die Wahl einer geeigneten Konzentrationskala beim Vgl. von Reaktionsgeschwindigkeiten oder Gleichgewichtskonstanten in Gemischen von Lösungsmitteln mit stark unterschiedlichem Molvol. ist ein wichtiges Problem. Als experimenteller Beitrag zu ihm wird die Rk. zwischen Bromacetat u. Thiosulfat zu  $\text{Br}^-$  u.  $\text{CH}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{CO}_2^-$  titrimetr. in W., Glycin-W., Methanol-W. u. Saccharose-W. bei 25 u. 45°, in tert. Butanol-W., Glykol-W. u. Mannitol bei 25° sowie im Bereich niedrigerer DE. in Dioxan-W. bei 25 u. 45° u. in Dioxan-W. mit zugesetztem  $\text{LaCl}_3$  gemessen. In den Glycin-Lsgg. bei 45° wird dabei ein geringer zeitlicher Gang der Meßwerte beobachtet, der augenscheinlich durch eine glycinkatalysierte Hydrolyse des Bromacetatens verursacht u. durch Extrapolation eliminiert wurde (er entspricht einer bimol. Nebenrk. mit einer spezif. Geschwindigkeitskonstanten von  $5 \cdot 10^{-4}$   $\text{Mol}^{-1}$  Liter  $\text{min}^{-1}$ ). Ferner werden einige Bestimmungen der Löslichkeit von Thallochlorid in isodielekt. Mischungen von W. mit den obengenannten Alkoholen sowie mit Glycin durchgeführt. Weitere Literaturdaten über die Bromacetat-Thiosulfat-Rk. u. die Löslichkeit von  $\text{TiCl}_4$  werden zusammengestellt. — Es wird gezeigt, daß bei der Bromacetat-Thiosulfat-Rk. die kinet. Ergebnisse sich übersichtlicher, d. h. mit größerer Annäherung als lineare Funktion des reziproken Wertes der DE. darstellen lassen, wenn an Stelle der meist verwendeten Molvol.-Skala für die Konz. eine Molenbruchskala verwendet wird (hierzu wird an Stelle der n. bimol. Geschwindigkeitskonstante  $k$  eine normalisierte Molenbruch-Geschwindigkeitskonstante  $k^N = k \Sigma(\text{Mol/Liter})/\Sigma(\text{Mol/Liter})_{\text{standard}}$  eingeführt, wobei als Standardlösungsm. W. gewählt wird). Die physikal. Bedeutung dieser Feststellung wird vom Standpunkt sowohl des RABINOWITZschen „Käfigmodells“ als auch der Gleichgewichtstheorie diskutiert. Die große Geschwindigkeitserhöhung in Ggw. von  $\text{LaCl}_3$  wird auf einen elektrost. Effekt (Rk. mit dem positiven Komplexion  $[\text{La} \cdot \text{S}_2\text{O}_3]^+$ ) zurückgeführt. Die Temperaturkoeff. werden als Kriterium für elektrost. u. nicht elektrost. Einflüsse herangezogen. Die Best. der Aktivierungsenergie u. -entropie bei konstantem Prod. aus DE. u. absol. Temp. kann bei der Interpretation der Kinetik von Ionenrkk. gute Dienste leisten, da in diesem Falle die Aktivierungsenergie unabhängig vom elektrost. Term ist. Eine Extrapolation auf die Ionenstärke Null erübrigt sich dann, vielmehr kann der Vgl. bei irgendeiner konstanten Konz. der Reaktionspartner durchgeführt werden. — Die Löslichkeitsdaten von  $\text{TiCl}_4$  in den Lösungsmitteln mit verschied. Molvol. zeigen, daß andere spezif. Lösungsmiteleinflüsse von Bedeutung sind als elektrost. Effekte. — Weitere Beispiele für den Einfl. der Wahl der Konzentrationskala auf die Interpretation der Versuchsdaten werden aus der Literatur ent-



nommen: Die Fluoreszenzauslöschung, bei der die Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, wird bei Verwendung der Molenbruchskala in besserer Näherung eine Funktion der Fluidität. Vers. zur Entscheidung der Frage, ob das „Käfigmodell“ oder die SMOLUCHOWSKISCHE Diffusionsbetrachtung die Tatsache besser wiedergibt, werden angekündigt. (J. chem. Physics 10. 585—97. Sept. 1942. New York, Columbia Univ., Dep. of Chem.) REITZ. 400

L. H. REYERSON und Hans OPPENHEIMER, *Die katalytische Oxydation von Äthylen zu Äthylenoxyd*. Für die techn. Durchführung der genannten Rk. wird Ag auf geschmolzenem  $Al_2O_3$  niedergeschlagen als Katalysator verwandt. Die optimalen Arbeitsbedingungen dieses Katalysators (I) werden im Vgl. zu fein verteiltem, durch therm. Zers. aus Oxalat erhaltenem Ag (II) untersucht. Beide Katalysatoren zeigen eine optimale Wirksamkeit im Temperaturbereich von 260—290°. Bei ca. 200 Liter Gas/Liter Katalysator u. Stde. werden Äthylenumsätze von maximal 33 bzw. 45% erhalten, wobei eine Gaszus. von 2%  $C_2H_4$  u. 98% Luft bzw. 48% Luft + 50% Wasserdampf gewährt wird. Der Wasserdampfzusatz verringert die Aktivität etwas (bei II auf 38% Umsatz). Änderungen der Gasströmungsgeschwindigkeit zwischen ca. 100 u. 400 Liter/Stde. sind nur von geringem Einfluß. Bei ca. 350° wird Katalysator II deutlich therm. geschädigt. Ag-Silicagelkatalysatoren mit variiertem Ag-Geh. (III) zeigen in Abwesenheit von Wasserdampf nur geringe Aktivität (1—3% Umsatz) u. kein Temperaturoptimum. In Ggw. von 50% Wasserdampf ist ihre Wirksamkeit etwa verdoppelt u. es tritt ein Temperaturoptimum im gleichen Gebiet wie bei I u. II auf. Die Wrkg. von Wasserdampf ist also bei den wenig akt. Katalysatoren III entgegengesetzt wie bei I u. II. Bei früheren Vers. von REYERSON u. SWERINGEN (C. 1929. I. 346) mit III dürfte die Ursache dafür, daß keine Äthylenoxydbldg. beobachtet wurde, in dem fehlenden Wasserdampf gelegen haben. — Die Herst. von II u. III wird beschrieben. Katalysatoren, deren Aktivität im Verlauf mehrerer Vers. etwas abgenommen hat, können durch mehrstd. Behandlung mit Luft bei der Versuchstemp. regeneriert werden. Das Äthylenoxyd wird durch Absorption in saurer  $MgCl_2$ -Lsg. bestimmt. (J. physic. Chem. 48. 290—95. Sept. 1944. Minneapolis, Minn., Univ. of Minnesota, School of Chem.) REITZ. 400

T. Iredale und T. Rodna Stephan, *Der durch Jodidionen katalysierte thermische Zerfall von Äthylenjodid*. (Vgl. SLATOR, J. chem. Soc. [London] 85. [1904.] 169.) Der Zerfall von Äthylenjodid wird titrimetr. in 75 vol.-%ig. wss. A. in Ggw. von KJ bei Temp. von 15—35° u. gleichen Ausgangskonz. beider Reaktionspartner (0,01—0,03 mol.) untersucht. Die Rk. verläuft bimol. u. zwar je nach 1. Ordnung in bezug auf  $J^-$  u.  $C_2H_4J_2$ , was durch Umsetzung zu  $C_2H_4 + J_3^-$  u. katalyt. Unwirksamkeit des  $J_3^-$ -Ions erklärt wird. Eine Beschleunigung der Rk. durch freies Jod ist unter den Versuchsbedingungen ebensowenig festzustellen wie ein Einfl. von Licht oder  $O_2$ . Die Geschwindigkeit ergibt sich bei 25° zu 0,144 Liter/Mol<sup>-1</sup>Min<sup>-1</sup>, die Aktivierungsenergie zu 16,5 kcal, die Aktivierungsentropie zu -0,68 Entropie-Einheiten. Durch Vgl. mit der unter gewissen Voraussetzungen über den Wirkungsquerschnitt nach der Theorie bimol. Rkk. zu erwartenden Geschwindigkeit errechnet sich ein Stoßfaktor von 0,04—0,05. (J. physic. Chem. 49. 595—601. Nov. 1945. Sidney, Australia, Univ., Phys. Chem. Labor.) REITZ. 400

Herbert C. Brown, Moddie D. Taylor und Melvin Gerstein, *Säure-Basen-Untersuchungen in gasförmigen Systemen*. I. Mitt. *Genauere Dissoziationsmessungen*. Es wird eine Meth. beschrieben zur genauen Messung der Dissoziation in gasförmigen Systemen. Unters. an dem Syst. *Methylamin-Trimethylbor* ergaben, daß nach dieser Meth. die Dissoziationskonstanten mit einer Genauigkeit von 2% u. die Dissoziationswärme mit einer solchen von 0,1% bestimmt werden können. (J. Amer. chem. Soc. 66. 431—35. März 1944. Detroit, Mich., u. Chicago, Ill., Univ., George Herbert Jones Labor.) GOTTFRIED. 400

Herbert C. Brown, Herman Bartholomay jr. und Moddie D. Taylor, *Säure-Basen-Untersuchungen in gasförmigen Systemen*. II. Mitt. *Die anomale Basenstärke der Methylamine; eine neue Bestätigung von sterischer Hinderung*. (I. vgl. vorst. Ref.) Nach der im vorst. Ref. angegebenen Meth. wurde die Dissoziation der Systeme von *Trimethylbor* mit  $NH_3$ ,  $CH_3NH_2$ ,  $(CH_3)_2NH$  u.  $(CH_3)_3N$  in gasförmigen Zustand untersucht; gemessen wurden  $\Delta H$ ,  $\Delta F$  u.  $\Delta S$ . Gefunden wurde, daß die relative Affinität der Methylamine für *Trimethylbor* ident. ist mit ihrer Affinität zum Proton. Die Basenstärke nimmt von  $NH_3$  bis zum *Dimethylamin* zu u. fällt vom *Dimethyl-* zum *Trimethylamin* scharf ab. Dieser Abfall wird auf ster. Hinderung zurückgeführt. (J. Amer. chem. Soc. 66. 435—42. März 1944. Chicago, Ill., Univ., George Herbert Jones Labor.) GOTTFRIED. 400

B. de B. Darwent und W. E. R. Steacie, *Die mit Quecksilber photosensibilisierten Reaktionen von Propan bei kleinen Drucken*. Die mit Hg sensibilisierten Rkk. wurden bei Zimmertemp. zwischen 0,7 u. 84,5 mm Hg untersucht. Bei höheren Drucken bestehen die Reaktionsprodd. hauptsächlich aus Hexan u.  $H_2$ , bei niedrigeren Drucken jedoch

in steigendem Ausmaß aus Methan, C<sub>2</sub>- u. C<sub>4</sub>-KW-stoffen. Die Methanbildung war jedoch viel kleiner als bei der ähnlichen Äthan-Reaktion. Der Druckeinfl. kann nach STACIE u. DEWAR (C. 1941. I. 1274) durch der C—H-Spaltung folgende Atomspaltungs- u. Rekombinationsreaktionen erklärt werden, jedoch lassen die Unterschiede in den Reaktionsprodd. bei Propan u. Äthan es wahrscheinlich erscheinen, daß die Rk. wenigstens teilweise über Bldg. akt. Moll. verläuft. Durch Zusatz von H<sub>2</sub> wird bei kleinen Drucken die Reaktionsgeschwindigkeit des Propans verkleinert u. die C—C-Spaltung vergrößert. Diese Wrkg. wird durch die Vergrößerung der Rekombinationsgeschwindigkeit u. der Atomspaltungs-Rk. erklärt. Es wird auch kurz die Sensibilisierung mit Cd(<sup>3</sup>P<sub>1</sub>) diskutiert. (J. chem. Physics 13, 563—71. Dez. 1945. Ottawa, Canada, National Res. Council, Div. of Chem.)

STEIL. 400

W. L. Haden jr. und O. K. Rice, *Die Kettenphotolyse von Acetaldehyd in intermittierendem Licht*. Fortführung früherer Verss. (vgl. HADEN, MEIBOHM u. RICE, C. 1941. II. 1955). Der Mechanismus des photochem. Zerfalls von Acetaldehyddampf wird unter Heranziehung der vorliegenden Literatur erörtert. Aus dem Vgl. mit Daten von ALLEN u. SICKMAN (C. 1935. I. 1000) über den durch Azomethan bereits bei niedrigeren Temp. induzierten Zerfall wird geschlossen, daß die kettenfortführenden Schritte in beiden Fällen verschieden sind. Abweichend von der früheren Mitt. wird daher für die Photolyse jetzt der folgende Mechanismus angenommen: 1. Ketteneinleitung: CH<sub>3</sub>CHO + hν → CH<sub>3</sub> + CHO; 2. Kettenfortführung: CHO + CH<sub>3</sub>CHO → CH<sub>2</sub> + CO + CHO; 3. Kettenabbruch: CHO + CH<sub>3</sub> → stabile Prodd., daneben möglicherweise auch 3'·2CHO → stabile Prodd., u. 3''·2CH<sub>3</sub> → stabile Produkte. Als Ergebnis der jetzt auch bei 300° u. geringen Lichtintensitäten durchgeführten Messungen ist noch ein unimol. Kettenabbruchsschritt 4·CHO → stabile Prodd. hinzuzunehmen, der bei 200° u. hohen Lichtintensitäten noch nicht ins Gewicht fällt. Dieser Schritt ist für die bei niedrigen Intensitäten beobachtete Abweichung der Reaktionsgeschwindigkeit vom Quadratwurzelgesetz der Lichtintensität verantwortlich. Es werden die Ergebnisse von Messungen bei 200 u. 300°, Drucken von 10—40 mm bei variiertem Sektorgeschwindigkeit (1/2—120 Lichtblitze pro Sek.) u. variiertem Lichtintensität mitgeteilt. Mit der gleichen Acetaldehydprobe werden nach jeweiligem Ausfrieren u. Abpumpen der gebildeten Permanentgase mehrere Verss. durchgeführt, so daß Störungen durch Luftspuren höchstens bei dem 1. Vers. jeder Reihe auftreten können, der aus diesem Grunde unberücksichtigt blieb. Als rotierende Sektoren werden eine Scheibe mit einem 90°-Ausschnitt bzw. eine Scheibe mit 4 symm. 22,5°-Ausschnitten verwandt. Die absol. Lichtintensitäten bzw. das effektive Reaktionsvol. werden durch Vgl. mit der Rk. in kontinuierlichem Licht ermittelt. Mittels der in dem vorst. Ref. entwickelten Meth. werden die Geschwindigkeitskonstanten u. Aktivierungsenergien der Teilrkk. abgeleitet. Es ergibt sich k<sub>2</sub> = 9,7·10<sup>8</sup> bei 200° bzw. 7,8·10<sup>9</sup> bei 300° entsprechend E<sub>2</sub> = 11,3 kcal, k<sub>3</sub> = 4,0·10<sup>14</sup> bei 200° bzw. 6,6·10<sup>14</sup> bei 300° entsprechend E<sub>3</sub> = 2,6 u. k<sub>4</sub> = 2,5 bei 200° bzw. 10,8 bei 300° entsprechend E<sub>4</sub> = 7,8 kcal (k<sub>2</sub> u. k<sub>3</sub> in Mol<sup>-1</sup> cm<sup>3</sup>sec<sup>-1</sup>; k<sub>4</sub> in sec<sup>-1</sup>). Aus der nahen Übereinstimmung von k<sub>2</sub> bzw. k<sub>3</sub> u. den Stoßzahlen multipliziert mit den jeweiligen ARRHENIUSschen Faktoren erkennt man, daß es kaum oder überhaupt nicht nötig ist, eine gegenseitige Orientierung der Moll. bei der Rk. anzunehmen. Die Bedeutung dieser Tatsache wird diskutiert. Bei der Rk. 2 spricht sie zugunsten der Annahme von BURTON u. ROLLEFSON (C. 1939. I. 883), daß CHO eine Prädissoziation des Acetaldehyds induziert, obwohl diese Erklärung bei Mithrücksichtigung der azomethaninduzierten Rk. nicht ganz befriedigt. Bei der Kettenabbruchsrk. 3 scheint nach der obigen Feststellung die Bldg. eines Mol. Acetaldehyd als Endprod. wahrscheinlicher als die Bldg. von CH<sub>4</sub> + CO, welche die Übertragung eines Atoms von einem zum andern Radikal erfordern würde, die aber nur bei geeigneter Orientierung eintreten dürfte. Rk. 4 findet wahrscheinlich an der Wand statt. Der Wert von k<sub>4</sub> ist von der gleichen Größenordnung wie der Bruchteil der pro Sek. auf die Wand auftreffenden Moll. multipliziert mit dem zugehörigen ARRHENIUSschen Faktor. — In einem Anhang wird die Diffusion der freien Radikale unter den geometr. u. physikal. Bedingungen der vorliegenden Verss. nach einer Näherungsmeth. rechner. behandelt, um das Ausmaß u. den Beitrag der Diffusion der Radikale aus der belichteten Region des Reaktionsgefäßes in die unbelichtete Region abzuschätzen. (J. chem. Physics 10, 445—60. Juli 1942. 12. 521. Dez. 1944. Chapel Hill, N. C., Univ. of North Carolina.)

REITZ. 400

Albert London, *Theorie des ultravioletten Absorptionsspektrums von Diphenyl*. Die niedrigeren Anregungsstufen des Diphenylmol. werden berechnet. Die Wellenfunktionen des Diphenyls werden als lineare Kombinationen von mol. Benzolfunktionen aufgebaut, u. es wird die Störung der ursprünglichen Energieniveaus des C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> durch die Anwesenheit des zweiten Benzolrings im Diphenyl ermittelt. Die Theorie ergibt die Aufspaltung der beiden nichtentarteten u. des einen entarteten Singulett-niveaus von C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> in 8 Niveaus,



von denen 4 erlaubte Elektronenübergänge in den Grundzustand liefern. Experimentell werden 3 kräftige strukturelose Banden beobachtet, eine zwischen  $\lambda = 2200 \text{ \AA}$  u.  $\lambda = 2800 \text{ \AA}$ ., eine bei ca.  $\lambda = 1900 \text{ \AA}$  u. eine unter  $\lambda = 1700 \text{ \AA}$ . Das berechnete Spektr. hat erlaubte Übergänge bei ca.  $2400 \text{ \AA}$ ,  $1900 \text{ \AA}$ ,  $1500 \text{ \AA}$  u.  $1400 \text{ \AA}$ , ist also in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen. Da die numer. Auswertung der Energieintegrale unter der Voraussetzung erfolgt, daß die beiden Benzolringe in einer Ebene liegen, stützt dieser gute Einklang zwischen Theorie u. Experiment die Hypothese der ebenen Diphenylstruktur. (J. chem. Physics **13**, 396—428. Okt. 1945. Washington, D. C., Catholic Univ. of America.)

SCHOENECK. 400

**J. R. Platt, I. Rusoff und H. B. Klevens**, *Absorptionsspektren einiger organischer Lösungen im Vakuum-Ultraviolett*. Vff. zeigen, daß UV-Absorptionsspektren bis  $1700 \text{ \AA}$  bei geringer Dispersion mit einem Flußspatspektrographen schnell u. bequem serienmäßig aufgenommen werden können. Von den Lösungsmitteln erweisen sich nur *n-Hexan* u. *n-Heptan* in  $0,3 \text{ mm}$ -Zellen als hinreichend durchlässig. Die Absorptionskurven einiger organ. Stoffe (7 Alkohole, 5 Ketone, 4 Fettsäuren, Isovaleraldehyd u. 3-Octen) zwischen  $2500 \text{ u. } 1700 \text{ \AA}$  werden angegeben u. kurz diskutiert. (J. chem. Physics **11**, 535—44. Dez. 1943. Minneapolis, Minn., Univ.)

A. REUTER. 400

**R. T. Lagemann und H. H. Nielsen**, *Das Absorptionsspektrum von Methyljodid im nahen Ultrarot*. Das Ultrarotspektr. von Methyljodiddampf wird mit einem ECHELETTE-Gitterspektrographen in den  $3,3 \mu$ -,  $6,9 \mu$ -,  $11 \mu$ -Banden neu untersucht. Einige neue Einzelheiten werden gefunden (Konvergenz u. Struktur einzelner Q-Zweige). Die Ergebnisse anderer Autoren werden bestätigt. Abb. u. Frequenztablelle im Text. (J. chem. Physics **10**, 668—71. Nov. 1942. Columbus, O., State Univ., Mendenhall Labor. of Phys.)

A. REUTER. 400

**R. S. Rasmussen, D. D. Tunnicliff und Robert Brattain**, *Die Konfiguration des 1,3-Butadiens*. Vier UV-Banden des 1,3-Butadiens zwischen  $\lambda = 2200 \text{ u. } 2400 \text{ \AA}$  werden stark temperaturabhängig gefunden; Ultrarotmessungen der Vff. am Dampf u. der Vgl. mit RAMAN-Messungen von BRADACS u. KAHOVEC (C. **1941**, I. 1408) bei  $-80^\circ$  sprechen dafür, daß die cis-Form des 1,3-Butadiens die energieärmere ist; sie überwiegt daher bei tiefer Temp., während bei Zimmertemp. ein Gemisch von cis- mit viel trans-Form vorliegt. Ultrarot- u. RAMAN-Frequenzen werden angegeben. (J. chem. Physics **11**, 432—33. Sept. 1943. Emeryville, Calif., Shell Development Co.)

A. REUTER. 400

**Henry L. McMurry**, *Das langwellige UV-Spektrum von gesättigten Carbonsäuren, Estern und Salzen*. Vf. diskutiert u. berechnet auf quantentheoret. Grundlage Elektronenanordnung u. Struktur der  $-\text{COOH}$ -,  $-\text{COOR}$ - u.  $-\text{COO}^-$ -Gruppen, deren langwellige UV-Absorption den Elektronenübergängen zu ihren niedrigst angeregten Zuständen zugeordnet wird. Diese Banden liegen bei Estern bei  $\lambda = 2100 \text{ \AA}$ , bei Aldehyden u. Ketonen bei  $\lambda = 2900 \text{ \AA}$  u. beim  $\text{COO}^-$ -Ion bei  $\lambda = 2000 \text{ \AA}$ . Die bei  $\lambda = 1700 \text{ \AA}$  beobachtete starke Absorption all dieser Verbb. wird möglicherweise von einem nichtbindenden Elektron der C—O-Gruppe erzeugt. Die Anregungsenergien für die untersten Niveaus werden berechnet. (J. chem. Physics **10**, 655—60. Nov. 1942. Troy, N. Y., Rensselaer Polytechn. Inst., Dep. of Phys.)

A. REUTER. 400

**H. Lenormant**, *Das infrarote Absorptionsspektrum der Aminosäuren zwischen 5 und 8  $\mu$* . Vf. untersuchte in Fortführung seiner früheren Arbeiten (vgl. C. **1947**, 982) das Absorptionsspektr. der Aminosäuren, von solchen mit einer oder mehreren  $\text{NH}_2$ -Gruppen, von nichtcycl. u. heterocycl. Säuren, von solchen mit eingebauten Carboxylgruppen, mit 6- oder 5-atomigen C-Ringen, mit S—H-, S—S- oder S— $\text{CH}_3$ -Gruppen, von den Chlorhydraten der Aminosäuren u. von einigen zugehörigen Metallsalzen. Die Ergebnisse sind in Kurven niedergelegt. Die Maxima werden den einzelnen Komponenten zugeordnet. Auf Grund des Auftretens der Bande der ionisierten Carboxylgruppen u. von  $\text{NH}_3$  bestätigt Vf. die Existenz eines Zwitterions der Form  $^+(\text{NH}_3-\text{CH}(\text{R})-\text{COO})^-$  am isoelekt. Punkt. Untersucht wurden Glykokoll, Sarkosin, *d*-, *l*- u. *dl*-Alanin,  $\beta$ -Alanin, *l*- u. *dl*-Leucin, *d*-, *l*- u. *dl*-Isoleucin, *d*-, *l*- u. *dl*-Valin, *dl*-Serin, *dl*-Methionin, *l*- u. *dl*-Cystin, Mesocystin, *dl*-Phenylalanin, *l*-Tyrosin, *l*- u. *dl*-Dioxyphenylalanin, *dl*-Prolin,  $\beta$ -Indolpropionsäure, *l*-Tryptophan, *l*-Histidin, Kreatin, *l*-Asparaginsäure, *l*-Asparagin, *d*- u. *l*-Glutaminsäure, die Chlorhydrate von Glykokoll, Cystein, Glutaminsäure u. *dl*-Histidin, das Dichlorhydrat von *l*-Ornithin sowie das Na-, Cu- u. Co-Salz von Glykokoll. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. **43**, 327—39. Dez. 1946. Labor. de Physiologie générale de la Sorbonne et de Recherche Physiques de la Sorbonne.)

ROEDER. 400

**C. A. Beck und H. Spooner**, *Das Absorptionsspektrum des Monodeuterobenzols im nahen Ultraviolett*. Vff. geben das Absorptionsspektrum des Monodeuterobenzols im UV an. Das Spektr. gibt einen verbotenen Übergang (dem Bzl. entsprechend), der dadurch ermöglicht wird, daß die 603-Schwingung der 606  $\epsilon^+$ -g-Benzolschwingung entspricht. Die 0,0-Bande wird zu  $38124 \text{ cm}^{-1}$  berechnet, sie ist äußerst schwach. (J. chem. Physics **10**,



575—81. Sept. 1942. Washington, D. C., Catholic Univ. of America, Dep. of Phys., u. Durham, N. C., Duke Univ., Dep. of Phys.) PLIETH. 400

**Robert S. Rasmussen**, *Ultrarotabsorptionsspektrum und Konfiguration des Cyclohexans*. Das Ultrarotspektr. von fl. Cyclohexan wird mit einem Prismeninstrument zwischen 2 u. 14,5  $\mu$  gemessen, in Abb. u. Frequenztabelle wiedergegeben u. mit den RAMAN-Unterss. anderer Autoren (zahlreiche Literaturangaben im Original) verglichen. Anzahl u. Frequenzlage der beobachteten Banden sprechen für die Sesselform (Symmetrie D<sub>3d</sub>) des Cyclohexans. Die beobachteten Bandenveloppen werden diskutiert. (J. chem. Physics 11. 249—52. Juni 1943. Emeryville, Calif., Shell Development Co.) A. REUTER. 400

**A. Rousset**, *Ramaneffekt in Krystallen: Drehschwingungen und Rotationen der Moleküle in organischen Krystallen*. Theoret. Unterss. über die Form der Drehschwingungen von Moll. in organ. Krystallen u. über Intensität u. Polarisation der zugehörigen RAMAN-Linien. Nach einem allg. Überblick über das Spektr. des in einem Krystall gestreuten Lichts wird folgendes gezeigt: Die allg., auf den Molekülschwerpunkt bezogene Bewegung eines anisotropen Mol. in einem durch Dispersionskräfte zusammengehaltenen Gitter erhält man als Überlagerung von 3 Drehschwingungen kleiner Amplitude (pivotements) um 3 mit dem Gitter fest verbundene Achsen, die im allg. zugleich die Achsen des Polarisierbarkeitsellipsoids des Mol. sind. Ist letzteres rotationsymm., so wird die Drehschwingung um die Achse der Rotationsymmetrie zu einer freien Rotation. Vgl. dieser theoret. Ergebnisse mit experimentellen Befunden erfordert Kenntnis des Krystallbaus aus röntgenograph. Bestimmungen u. vollständige Kenntnis der Intensitäten u. Polarisationszustände aller RAMAN-Linien kleiner Frequenzverschiebung (<200 cm<sup>-1</sup>). Naphthalin: Die 3 Dubletts 46/54, 74/76 u. 108/127 cm<sup>-1</sup> können auf Grund ihrer Intensitäten qualitativ den Drehschwingungen um die 3 Hauptträgheitsachsen des (gleiche Reihenfolge) größten, mittleren u. kleinsten Trägheitsmoments zugeordnet werden. Bzl.: 35-cm<sup>-1</sup>-Linie entspricht der Rotation des Mol. um die 6zählige Achse. Ihre Frequenz ist das 6fache der Drehzahl eines Mol. um diese Achse bei 2°. 55-cm<sup>-1</sup>- u. 100-cm<sup>-1</sup>-Linie entsprechen Drehschwingungen um 2 durch die Symmetrie des Elementarkörpers festgelegten Achsen. m-Dijodbenzol: Frühere Zuordnung (ROUSSET u. LOCHET, C. 1943. II. 1949) der beobachteten 3 Linien bestätigt. p-Dichlor-, -Dibrom- u. -Dijodbenzol: Zusammenfallen der Linien, da 2 Hauptträgheitsmomente nahezu gleich groß. Die 40-cm<sup>-1</sup>-Bande des Bromderiv. konnte in 3 Komponenten, 37,4; 39,4 u. 40,0, aufgelöst werden. (Ann. Physique [11] 20. 53—90. Jan./Febr. 1945. Bordeaux, Fac. des Sci.) W. MAIER. 400

**Forrest F. Cleveland, M. J. Murray und H. J. Taufen**, *Ramanspektren von Acetylenen*. VI. Mitt. *Butin-1, Pentin-1, Hexin-1, Hexin-3, Octin-4 und 1-Chlorheptin-1*. (V. vgl. C. 1942. I. 736.) Von *Butin-1, Pentin-1, Hexin-1, Hexin-3, Octin-4 u. 1-Chlorheptin-1* werden die RAMAN-Spektren mit geschätzten Intensitäten u. Depolarisationsgraden mitgeteilt. Ausführlich diskutiert werden die Ergebnisse in der Gegend der Dreifachbindung. Die schwachen Monoalkylacetylen-Linien bei 2066 cm<sup>-1</sup> u. 2095 cm<sup>-1</sup> neben der starken Linie 2118 cm<sup>-1</sup> werden auf die Ggw. von <sup>13</sup>C zurückgeführt. Die nur im Butin-1 beobachtete Linie 2158 cm<sup>-1</sup> wird mit einer FERMI-Resonanz erklärt. Das Auftreten zweier starker Linien bei 2233 u. 2300 cm<sup>-1</sup> in allen Dialkylacetylenen wird auf FERMI-Resonanz zwischen der Frequenz der Dreifachbindung u. dem ersten Oberton der antisymm. Schwingung der Gruppe C—C≡C—C zurückgeführt. Die schwachen Linien bei 2100 cm<sup>-1</sup> sind durch <sup>13</sup>C bedingt. Die Linie bei 2250 cm<sup>-1</sup> tritt mit so verschied. Intensitäten auf, daß eine Erklärung Schwierigkeiten bereitet. (J. chem. Physics 10. 172—76. März 1942. Chicago, Ill., Inst. of Technol.) GOUBEAU. 400

**Forrest F. Cleveland und M. J. Murray**, *Ramanspektren von Acetylenen*. VII. Mitt. *Rotationssymmetrische Acetylene*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Um die Gesetzmäßigkeiten der Molekülspektren von Acetylenderiv. aufzuklären, wurden neu vermessen die RAMAN-Spektren mit gemessenen Intensitäten u. Depolarisationsgraden von *1-Jod-, 1-Brom-, 1-Chlorpropin-(1)* u. von *3,3-Dimethylbutin-(1)*, deren Darst. beschrieben wird. Bei den beiden ersten Verb. wurde eine Zuordnung der beobachteten Frequenzen zu den möglichen Molekülschwingungen vorgenommen, deren Ergebnisse durch Rechnung bestätigt wurden. Damit wurden die Wärmekapazitäten für den idealen Gaszustand bei 1 at Druck berechnet. Die bei allen Verb. beobachtete Aufspaltung der Linie der Dreifachbindung bei ~2200 cm<sup>-1</sup> läßt sich auf die Resonanz mit Kombinationstönen zurückführen, wie (2900 — 700) oder (1375 + 700). Beim 3,3-Dimethylbutin-(1) kommt auch die Resonanz-aufspaltung mit dem zweiten Oberton der Pulsationsfrequenz der (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C-Gruppe bei 700 cm<sup>-1</sup> in Frage. (J. chem. Physics 11. 450—54. Okt. 1943. Chicago, Ill., Inst. of Technol. Dep. of Phys. u. Dep. of Chem.) GOUBEAU. 400

**Forrest F. Cleveland, M. J. Murray, J. R. Coley und V. I. Komarewsky**, *Ramanspektrum von Dialkylketonen*. Es werden die RAMAN-Spektren mitgeteilt, mit geschätzten

Intensitäten u. Depolarisationsfaktoren, von *Aceton*, *2,6-Dimethylheptanon-4*, *Nonanon-5*, *Tridecanon-7*, *Pentadecanon-8* u. *Tetradecanon-5*. Die Ergebnisse am Aceton werden mit denen früherer Autoren verglichen. Einige bisher geführte Linien werden als nicht vorhanden erkannt. Eine starke Linie bei  $1300\text{ cm}^{-1}$  in den letzten vier Ketonen wird einer Schwingung der unverzweigten Paraffinkette zugeordnet. (J. chem. Physics **10**, 18—21. Jan. 1942. Chicago, Ill., Inst. of Technol.)  
GOUBEAU. 400

**Lucy W. Pickett**, *Das Ultrarotspektrum von Furan*. Das Ultrarotspektrum von Furandampf wurde mit einem selbstregistrierenden Prismenspektrometer aufgenommen. Abb. u. Frequenztabelle im Text. Die erhaltenen Frequenzen werden mit den Ergebnissen anderer Autoren u. mit RAMAN-Daten verglichen. Die Zuordnung der Frequenzen zu den Molekülschwingungen erfolgt durch Vgl. mit den von LORD u. MILLER (vgl. nachst. Ref.) für Pyrrol erhaltenen Ergebnissen. Sie ergibt auch für Furan eine ebene C<sub>2v</sub>-Symmetrie. (J. chem. Physics **10**, 660—63. Nov. 1942. South Hadley, Mass., Mount Holyoke Coll., Dep. of Chem.)  
A. REUTER. 400

**R. C. Lord jr. und Foil A. Miller**, *Die Schwingungsspektren von Pyrrol und einigen seiner Deuteriumderivate*. Das Ultrarotspektr. zwischen  $750\text{ u. }1900\text{ cm}^{-1}$  sowie das RAMAN-Spektr. des fl. Pyrrols u. einiger seiner Deuteriumderiv. werden aufgenommen u. in Frequenztabelle u. Abb. ausführlich wiedergegeben. Eine eingehende Bandenanalyse wird durchgeführt, u. die beobachteten 23 Banden werden vollständig den Molekülschwingungen zugeordnet; die Frequenzlage einer inakt. Schwingung wird abgeschätzt. Für das Pyrrol ergibt sich daraus eine ebene C<sub>2v</sub>-Struktur. (J. chem. Physics **10**, 328 bis 341. Juni 1942. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ., Dep. of Chem.)  
A. REUTER. 400

**Troy A. Scott jr.**, *Brechungsindex von Gemischen von Äthanol und Wasser und Dichte und Brechungsindices von Gemischen von Äthanol, Wasser und Diäthyläther*. Bei 25° wurden bestimmt DD. u. Brechungsindices von Gemischen von A. u. W. in dem Konzentrationsbereich von 99,7% A. bis 100% W. u. von Gemischen von A.—Ae.—Wasser. Die Versuchsergebnisse sind tabellar. zusammengestellt. (J. physic. Chem. **50**, 406—12. Sept. 1946. Peoria, Ill., Northern Regional Res. Labor.)  
GOTTFRIED. 400

**A. Dorinson und A. W. Ralston**, *Brechungsindices der normalen gesättigten aliphatischen Nitrile*. Bei Temp. zwischen 20 u. 75° wurden mit Na-Licht die Brechungsindices der Nitrile der folgenden Säuren gemessen: *Buttersäure*, *Valeriansäure*, *Capronsäure*, *Önanthensäure*, *Caprylsäure*, *Pelargonsäure*, *Caprinsäure*, *Undecylsäure*, *Laurinsäure*, *Tridecylsäure*, *Myristinsäure*, *Pentadecylsäure*, *Palmitinsäure*, *Margarinsäure* u. *Stearinsäure*. Bei allen untersuchten Nitrilen tritt in dem Verlauf der Kurve Index gegen Temp. zwischen 40—45° ein Knick auf. Unter Zuhilfenahme der bekannten Dichten wurden die Mol.-Refr. berechnet. (J. Amer. chem. Soc. **66**, 361—62. März 1944. Chicago, Ill., Armour and Co., Res. Labor.)  
GOTTFRIED. 400

**Robert M. Herbst und Henry M. Grotta**, *Der Einfluß von Säure und Alkali auf die Rotation von l(+)-Arginin*. Die Nachprüfung der von anderer Seite bereits ausgeführten Unterss. über den Einfl. von Säure u. Alkali auf die Rotation von l(+)-Arginin hat ergeben, daß diese Aminosäure die charakterist. Merkmale zeigt, die den anderen Aminosäuren aus der Reihe der l-Konfiguration zugeschrieben werden. Der niedrigste positive Wert der spezif. Rotation fällt mit der höchstionisierten Form der Aminosäure, nämlich dem Monohydrochlorid, zusammen. Die stark alkal. Lsgg. des Na-Salzes weisen ein zweites Minimum in der Kurve auf. Der Wechsel in der Rotation ist graph. wiedergegeben. Zur Verwendung gelangte reinstes Argininmonohydrochlorid, C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Cl, von  $[\alpha]_D^{25} = +25,2^\circ$  in 3,5nHCl, das mit den berechneten Mengen HCl bzw. NaOH u. NaCl vor dem Verdünnen mit W. versetzt wurde. (J. org. Chemistry **11**, 363—67. Juli 1946. New York, N. Y., William H. Nichols Labor., New York Univ.)  
NOUVEL. 400

**Terrell L. Hill**, *Über sterische Effekte. Ster. Effekte werden nach Ansicht des Vf. hervorgerufen durch die zwischenmol. Kräfte zwischen den nahen Atomen bzw. Atomgruppen sowie, falls diese Kräfte die Atome aus ihrer Lage heraustreiben, durch die rücktreibenden in Annäherung elast. Kräfte, die bei Bindungsstreckungen oder -verbiegungen auftreten. Die ster. Energie setzt sich also aus dem LENNARD-JONES-Potential u. der elast. Energie zusammen u. kann bei vernünftiger Annahme der vorkommenden Konstanten berechnet werden. Zum Vgl. mit experimentellen Werten schlägt Vf. eine Auswertung der Messung von Gasgleichgewichten durch BROWN (C. 1947, 180) vor. (J. chem. Physics **14**, 465. Juli 1946. Rochester, N. Y., Univ.)  
KRESSE. 400*

**John E. Kilpatrick und Ralph Spitzer**, *Bindungsüberlagerung beim nichttetraedrischen Kohlenstoffatom*. Vf. halten die Berechnung des H—C—H-Winkels im Cyclopropan u. Cyclobutan nach DUFFEY (C. 1948. I. 1081) für falsch. Unter Annahme des Vorliegens überlagerter s,p-Bindungen auch in diesen Verbb. u. unter Benutzung des



2. Näherungsverf. stellen sie Beziehungen auf zwischen der Bindungsstärke der C—H- u. C—C-Bindungen sowie dem H—C—H-Winkel u. dem Ring-C—C—C-Winkel. Die Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden. (J. chem. Physics 14. 463—64. Juli 1946. Berkeley, Calif., Univ.) KRESSER. 400

E. W. Hughes, *Röntgenbeugung durch Kaliumlaurlösungen. (Ein Beitrag zu dem Mechanismus der Emulsionspolymerisation).* Es wird über röntgenograph. Unters. an 10—50%ig. wss. K-Lauroil-Lsgg. mit Zusatz von KCl, KW-stoffen u. KW-stoff-Deriv. ohne Angabe der Versuchsergebnisse berichtet. (J. appl. Physics 17. 405. Mai 1946. Shell Development Co.) GOTTFRIED. 400

A. Pabst, *Krystalstruktur von Gadoliniumformiat.* Mittels LAUE-, Drehkrystall- u. Pulveraufnahmen wurde die Struktur von Gd(OOCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> bestimmt. Die Kristalle haben rhomboedr. Symmetrie; das Elementarrhomboeder hat die Dimensionen  $a = 6,17 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 115^\circ 30'$  u. enthält 1 Mol.; die Dimensionen der entsprechenden hexagonalen Zelle sind  $a = 10,44 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,98 \text{ \AA}$ . Raumgruppe ist  $C_{3v}^5 - R 34$ . In dem Elementarrhomboeder liegen 1 Gd in 0 0 0, 3 C in  $x x z$ ;  $x z x$ ;  $z x x$  mit  $z = 0,43$ ,  $x = 0,85$ , 3 O<sub>1</sub> in der gleichen Punktlage mit  $z = 0,19$ ,  $x = 0,81$ , 3 O<sub>2</sub> ebenfalls in der gleichen Punktlage mit  $z = 0,33$ ,  $x = 0,58$ . Innerhalb der Formiatgruppe betragen die Abstände C—O<sub>1</sub> u. C—O<sub>2</sub> 1,27 Å bzw. 1,33 Å; der Valenzwinkel beträgt 121°. Die O—O-Abstände in der gleichen Gruppe sind O<sub>1</sub>—O<sub>2</sub> = 2,26 Å, O<sub>1</sub>—O<sub>1</sub> = 3,96 Å. Die Abstände Gd—O sind Gd—O<sub>1</sub> = 2,30 Å, Gd—O<sub>2</sub> = 2,50 Å. Die Koordinationszahl des Gd gegenüber Sauerstoff beträgt 9; der Radius des Gd-Ions in dem Formiat ergab sich zu 0,98 Å. (J. chem. Physics 11. 145—49. März 1943. Berkeley, Calif., Univ.) GOTTFRIED. 400

Otto H. Müller, *Messung von Oxydations-Reduktions-Potentialen mit der Quecksilbertropfelektrode.* IV. Mitt. *Polarographische Untersuchung von  $\alpha$ -Oxyphenazin.* (III. vgl. C. 1941. I. 340.) Unters. an  $\alpha$ -Oxyphenazin mit der Hg-Tropfelektrode ergaben das Auftreten einer tautomeren Form mit einem positiveren Halbwellenpotential. Es wurde festgestellt, daß diese tautomere Form kein Semichinon in dem pH-Bereich von 1—13 bildet u. daß sie die einzige Form ist, in der das  $\alpha$ -Oxyphenazin in Lsgg.  $< 10^{-4}$  mol. auftritt. Mit steigender Konz. nimmt die Menge der tautomeren Form ab. Die polarograph. Welle dieser tautomeren Form nimmt mit zunehmender Tropfzeit der Elektrode ab. Es ist aus diesem Grunde auch nicht möglich, die tautomere Form mit einer stationären Elektrode nachzuweisen. Bei genügend hohen Konz. wird der Einfl. der tautomeren Form auf das Halbwellenpotential von  $\alpha$ -Oxyphenazin vernachlässigbar; die polarograph. u. potentiometr. Potentiale zeigen dann eine sehr gute Übereinstimmung. (J. biol. Chemistry 145. 425—41. Okt. 1942.) GOTTFRIED. 400

Gerhart R. Hennig und George E. Kimball, *Die Kinetik der Elektroreduktion des Acetons.* Vff. untersuchen die elektrolyt. Red. des Acetons (I) in alkal. Lsg. an einer Hg-Kathode bei verschied. I- u. NaOH-Konz. u. in Lsgg. von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl, Ba(OH)<sub>2</sub> u. KOH. Bei niedrigen I-Konz. ist die Bildungsgeschwindigkeit des *Isopropylalkohols* (II) proportional der I-Konz., während die Geschwindigkeit der Bldg. von *Pinakon* (III) dem Quadrat der I-Konz. proportional ist. Bei etwas höheren I-Konz. wird auch die Geschwindigkeit der III-Bldg. eine lineare Funktion der I-Konz., u. in fast gesätt. Lsgg. ist die II-Bldg. prakt. unabhängig von der I-Konzentration. Bei konstanter Stromdichte nimmt mit wachsender NaOH-Konz. die Bldg. von II zugunsten der III-Bldg. ab (außer bei hohen Konz. von I u. NaOH). Umgekehrte Wrkg. hat der Ersatz des Hydroxyds durch das Chlorid oder Sulfat. Ersatz der Na<sup>+</sup>-Ionen durch Ba<sup>++</sup> stoppt die Red. sofort völlig, während K<sup>+</sup> eine Erhöhung der Ausbeute sowohl des II als auch des III hervorruft. Höhere Stromdichten erniedrigen den Bruchteil des Stromes, der überhaupt zur Red. verwendet wird. — All diese Versuchsergebnisse lassen sich erklären, wenn man die MÜLLERSche Theorie (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 33. [1927.] 253) der Elektrored. des I etwas abändert. Nach der Meinung der Vff. wird I zuerst unter Bldg. einer kovalenten Bindung an der Hg-Oberfläche adsorbiert. Das Adsorptionsprod. kann als freies Radikal wieder von der Oberfläche abdissoziieren, wobei III als Endprod. entsteht, oder es kann zuerst ein Proton addieren u. dann als Ion von der Oberfläche abdissoziieren, welches unter Addition eines zweiten Protons in II übergeht. (J. chem. Physics 12. 415—23. Okt. 1944. New York, Columbia Univ., Dep. of Chem.) GABRIELE GÜNTHER. 400

Edward S. Amis und Joseph B. Price, *Wirkung der Dielektrika und des Lösungsmittels auf die Wiederherstellung des alkaligeblichen Bromphenolblau in sauren Lösungen.* Die Regenerierung des alkaligeblichen Bromphenolblaus in Säurelsgg. wurde bei verschied. Ionenkonz. im W. bei 25°, 35° u. 45° untersucht. Die Unters. wurden auch auf isodielekt. W.-Äthylalkohol- u. W.-Methylalkohol-Lsgg. mit gleichen Zuss. u. denselben Temp. ausgedehnt. Die Ergebnisse in W.-Äthylalkohol u. in W.-Methylalkohol



stimmen nicht mit den Voraussagen der elektrost. Theorie überein. Die Differenzen werden in Parallele zu den Voraussagen der Kollisionstheorie gesetzt. Diese Variation wird mit der Bldg. von  $\text{ROH}_2^+$ -Ionen in Zusammenhang gebracht. (J. phys. Colloid Chem. 47. 338—48. April 1943. Baton Rouge, Louisiana, Univ.) KUNZE. 400

Charles F. Curtiss und Joseph O. Hirschfelder, *Bestimmung der Abweichung vom idealen Gaszustand aus der Verdampfungswärme und dem Dampfdruck*. Die Abweichungen vom idealen Gaszustand können mit Hilfe der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung aus der Verdampfungswärme u. dem Dampfdruck erhalten werden. Die Genauigkeit dieser Meth. ist in einigen Fällen mit der guter direkter Druck-Vol.-Temp.-Messungen vergleichbar u. kann daher bei manchen Vorunters. wertvoll sein. Bei bekannter Verdampfungsenthalpie  $H$  u. dem Dampfdruck läßt sich aus der Gleichung  $PV/RT = -\Delta H/R(1 - v_e/v)[d \ln P/d(1/T)] = 1 + \beta/V$  ( $v_e$  u.  $v$  die Voll. der Fl. u. des Dampfes) die Größe  $\beta$  berechnen, die ca. dem zweiten Virialkoeff. entspricht. Ein Vgl. von  $\beta$  mit dem zweiten Virialkoeff. wird an folgenden Verbb. vorgenommen:  $W$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $A$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ,  $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CCl}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  u.  $\text{Hg}$ . Die meisten Werte stimmen gut überein u. liegen innerhalb der durch Versuchsfehler bedingten Streuung, nur wenige fallen heraus. Für folgende Verbb. wird  $\beta$  bestimmt:  $\text{HJ}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ , 2,2,4-Trimethylpentan,  $\text{C}_2\text{N}_2$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$  u.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Aus  $\beta$  läßt sich der Umfang der Assoziation berechnen, interessante Beispiele sind Verbb. mit Wasserstoffbrücken wie  $\text{HJ}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  u.  $\text{HCN}$ . (J. chem. Physics 10. 491—96. Aug. 1942. Madison, Wis., Univ.)

SCHÜTZA. 400

T. Reis und N. Tcherkezoff, *Thermodynamische Eigenschaften von Kohlenwasserstoffen*. I. Mitt. *Theoretische Betrachtungen zur Berechnung thermodynamischer Größen aus spektroskopischen Daten*. II. Mitt. *Zahlenwerte und Anwendungsbeispiele*. Es wird ein theoret. Überblick zur Berechnung thermodynam. Funktionen auf der Grundlage der statist. Mechanik u. der Molekülspektren gegeben. Numer. Daten für Entropie, Enthalpie u. freie Enthalpie werden für gesätt. KW-stoffe von  $\text{C}_1$ — $\text{C}_{12}$ , sowohl gradkettige wie auch verzweigte, gegeben. Für eine Anzahl KW-stoffe wird die Temperaturabhängigkeit thermodynam. Funktionen beigefügt, ferner werden 112 hauptsächlich anglo-amerikan. Literaturhinweise gegeben. (Rev. Inst. franc. Pétrole Ann. Combustibles liquides 1. 33—58. Okt. 1946.)

SCHÜTZA. 400

Andrew van Hook und L. Silver, *Vorschmelzanomalien einiger langkettiger normaler Paraffinkohlenwasserstoffe*. Bestimmt werden die therm. Ausdehnungskoeffizienten von  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ ,  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ ,  $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$  u.  $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$  in einem Temperaturbereich von ca. 10—20° beiderseits des Schmelzpunktes. Die sehr sorgfältige Reinigung der KW-stoffe wird kurz erwähnt. Das Ansteigen der Ausdehnungskoeffizienten in der Umgebung des F. läßt auf eine Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung schließen. Die Ausdehnungskoeffizienten auf der festen Seite sind größer als auf der fl. Seite, werden jedoch durch das Vorhandensein von Verunreinigungen u. Spalten als weniger zuverlässig angesehen. Untersucht wird der Einfl. von einigen Zusätzen. So werden zu  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$  1,4%  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ , zu  $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$  0,36 bzw. 1,98%  $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ , zu  $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$  niedere KW-stoffe zugesetzt. Bis zu 2% haben die Verunreinigungen keinen Einfl. auf den Ausdehnungskoeff. des festen Zustandes, größere Mengen erniedrigen die Umwandlungstemp. u. erhöhen den Richtungskoeff. des Ausdehnungskoeff. des fl. Zustandes. (J. chem. Physics 10. 686—90. Nov. 1942. Moscow, Univ.)

SCHÜTZA. 400

W. F. Brucksch jr. und Waldemar T. Ziegler, *Die Wärmekapazitäten von Molekülgittern*. III. Mitt. *Einige einfache feste Körper*. (II. vgl. LORD, C. 1942. I. 2241.) Wie gezeigt wurde (vgl. I. c.), ist es möglich,  $C_p$  von Mol.-Gittern mit Hilfe von DEBYE- u. EINSTEIN-Funktionen sowie zwei temperaturunabhängigen Konstanten darzustellen. Die Meth. wird an den Mol.-Gittern von  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SCO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{N}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  u.  $\text{CH}_3\text{Br}$ , von denen die benötigten Daten bekannt sind, geprüft. Bei  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  u.  $\text{C}_6\text{H}_6$  ist die Genauigkeit der berechneten Werte ca. ebenso groß wie die der experimentell erhaltenen. Unterhalb von 30° K ist die Genauigkeit der berechneten Werte geringer, doch sind bis herab zu 4° K befriedigende Werte erhalten worden. Wichtig bei der Berechnung ist die richtige Zahl der Freiheitsgrade, wie am Beispiel des  $\text{SCO}$  gezeigt wird, das sich als linear in Übereinstimmung mit anderen Autoren ergibt. Die Abweichungen der berechneten Werte von den experimentellen bei  $\text{C}_2\text{N}_2$  u.  $\text{C}_2\text{H}_4$  in der Nähe des F. werden auf Anharmonizität der Schwingungen zurückgeführt; ähnliche Abweichungen ergeben sich bei Umwandlungspunkten. (J. chem. Physics 10. 740—43. Dez. 1942. Baltimore, Md., Univ.)

SCHÜTZA. 400

John G. Aston, Gustave W. Moessen, Howard C. Hardy und George J. Szasz, *Die Molwärme von gasförmigem Butadien-1,3*. Die Molwärme von gasförmigem 1,3-Butadien wird bei 300 u. 363° K mittels Ultraschall im Druckbereich von  $1/3$ —1 at bestimmt.

Beim Druck Null ergeben sich die Werte  $17,33 \pm 0,10$  u.  $20,4 \pm 0,2$  cal<sup>0</sup>/Mol, aus der Zustandsgleichung folgen die Werte  $17,17 \pm 0,20$  u.  $20,26 \pm 0,20$  cal<sup>0</sup>/Mol. Die aus spektroskop. u. Molekulardaten berechneten Werte stimmen mit den hier gemessenen nicht überein. Frequenzanordnung oder Molekülmodell sind offenbar fehlerhaft. (J. chem. Physics 12. 458—61. Nov. 1944. Pennsylvania State Coll.) SCHÜTZA. 400

**Hugh J. McDonald**, *Dampfdruck und Verdampfungswärme von Trichloräthylen*. Zur Unters. gelangte die Mittelfraktion eines schon sehr reinen *Trichloräthylens*, dessen Dampfdruck nach SMITH u. MENZIES im Bereich von  $18-86^{\circ}$  bestimmt wurde. Für die Dampfdrucke wird die Gleichung  $\log p_{\text{cm}} = 30,482609 - 2936,227/T - 7,999975 \log T$  gegeben, deren Werte im Bereich von 5—30 cm im Mittel um 0,05 cm unter den experimentellen Werten, im Bereich von 40—70 cm um 0,1 cm darüber liegen. Extrapolation ergibt den Kp.<sub>760</sub> zu  $87,19^{\circ}$ , die Verdampfungswärme ist nach CLAUDIUS-CLAPEYRON  $7679 \pm 100$  cal/Mol beim Kp.<sub>760</sub>, der Brechungsindex von  $17-27^{\circ}$  ist  $n_D = -0,0005675 t + 1,4890$ , die D. von  $0-60^{\circ}$  ist  $D_4 = -0,001618 t + 1,4980$ . (J. physic. Chem. 48. 47—50. Jan. 1944. Chicago, Ill., Inst. of Technol.) SCHÜTZA. 400

**Edward G. Scheibel** und **Frank J. Jenny**, *Nomogramme der Enthalpien reiner Kohlenwasserstoffe und ihrer Gemische*. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 990—95. 1945. New York, Hydrocarbon Res. Inc.) SCHWECHTEN. 400

**N. C. Robertson** und **R. N. Pease**, *Dissoziationswärme von Dicyan*. Als Minimalwert für die Dissoziationswärme von  $(\text{CN})_2$  in 2 CN gibt WHITE (C. 1941. I. 28)  $138 \pm 1,5$  kcal/Mol an. Wird die Geschwindigkeit einer Kettenrk. zwischen  $\text{H}_2$  u.  $(\text{CN})_2$  mit diesem Wert berechnet, so ergibt sich ein um mindestens eine Zehnerpotenz zu kleiner Wert. Der von KISTIAKOWSKY u. GERSHINOWITZ (J. chem. Physics 1. [1933.] 432) mit 77 kcal bestimmte Wert ergibt eine um den Faktor  $10^5$  zu hohe Geschwindigkeit. Es wird angenommen, daß  $125-130$  kcal der richtige Wert für die  $(\text{CN})_2$ -Dissoziation ist, in Übereinstimmung mit dem für die Photopolymerisation von  $(\text{CN})_2$  gefundenen Wert von 127 kcal. (J. chem. Physics 10. 490. Juli 1942. Princeton, N. J., Univ.) SCHÜTZA. 400

**John R. Lacher**, *Wechselwirkungsenergien und thermochemische Daten*. Nach thermochem. Daten von ROSSINI werden die Enthalpieänderungen an Hand folgender Rkk. berechnet:  $2\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{H}_3\text{CCH}_3 + \text{HC}(\text{CH}_3)_3$  ( $\Delta H = -2041$ ),  $3\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{HC}(\text{CH}_3)_3$  ( $-6315$ ),  $2\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}(\text{CH}_3)_4$  ( $-7775$ ),  $2\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5) \rightarrow \text{H}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  ( $-59$ ). Die Reaktionswärmen der ersten drei Rkk. stehen etwa im Verhältnis von 1:3:4. Dies wird mit der Abstoßung der um ein zentrales C-Atom gruppierten H-Atome u.  $\text{CH}_2$ -Gruppen unter der Annahme erklärt, daß die Kräfte längs der Kanten eines Tetraeders wirken. Dementsprechend ergibt die letzte Rk. eine Wärmetönung von nahezu Null. (J. Amer. chem. Soc. 68. 526—27. März 1946. Wilmington, Del., E. I. Du Pont de Nemours & Co.) SCHÜTZA. 400

**Grant W. Smith**, *Die Messung der Grenzflächenspannung mit der Methode des „hängenden“ Tropfens*. II. Mitt. Kohlenwasserstoffe. (I. vgl. C. 1941. II. 3164.) Vf. benutzt die Meth. des „hängenden“ Tropfers, um aus bestimmten krit. Tropfendimensionen die Oberflächenspannung der Fl. zu errechnen. Es werden zunächst kurz die Verbesserungen (vgl. I. Mitt.), in den verwendeten Apparaturen u. in der Methodik, z. B. beim Ausmessen der Photographien von Tropfen, beschrieben, wodurch eine größere Genauigkeit, Schnelligkeit u. Übereinstimmung der einzelnen Werte erzielt wurde. Die Grenzflächenspannung von 15 reinen KW-stoffen (den 2 Pentanen, n-Heptan, 6 Octanen u. 6 arom. KW-stoffen) wurde bei  $20,0^{\circ}$  an einem an einer Capillare hängenden Tropfen in einer mit Dampf gesätt. Atmosphäre gemessen. Ferner wurde ihre Beeinflussung durch die Konfiguration, das Mol.-Gew. u. den Sättigungsgrad der Moll. festgestellt. (J. physic. Chem. 48. 168—72. Juli 1944. Kansas City, Miss., Univ. of Kansas City, Dep. of Chem.) JÄGER. 400

**G. King**, *Permeabilität von Keratinmembranen*. Vf. bestätigte das Gesetz von FRICK, wonach die Diffusionskonstante eine Funktion der Dampfkonz. ist, an Keratinproben. Bei einem Wassergeh. unter 6% der Trockenmasse ist der Wert der Diffusionskonstante sehr klein im Vgl. zu dem Wert bei höheren Konzentrationen. (Nature [London] 154. 575—76. 4/11. 1944. Leeds, Wool Ind. Res. Ass.) BAERTICH. 400

**M. E. Laing McBain**, *Die Diffusion der niedrigen Alkylsulfonsäuren und einiger großer Molekeln*. Es wurden die Diffusionskoeffizienten der Äthan-, Pentan-, Heptan- u. Nonansulfonsäuren in W. bei  $25^{\circ}$  in Abhängigkeit von der Konz. ermittelt. Die Diffusionskoeffizienten-Konzentrations-Kurven fallen bei geringen Konz. ( $< 0,2-0,3$  mol) steil ab u. werden bei höheren Konz. (bis 1 mol) konstant. Ferner wurden die Diffusionskonstanten von Taurin, Cystein, Octadecyltrimethyl-ammoniumbromid,  $\xi$ -Trimethylpentadecabetaïn u. dem Polyester aus  $\omega$ -Oxydecan säure bestimmt. Aus den Meßwerten geht hervor, daß sich die Fadenmoll. bei der Diffusion knäueln u. daß die Diffusion der Zwitterionen von der Diffusion der entsprechenden freien Gegenionen begleitet ist. (J. physic. Chem. 48. 237—41. Sept. 1944. Stanford, Calif., Univ.) W. BROSER. 400



Elijah Swift jr. und Dexter Leigh Wolfe, *Die Viscositäten von Dimethyl- und Trimethylamin bei 15, 25 und 35°*. Best. der Viscositäten von Dimethylamin (I) u. Trimethylamin (II) bei 15, 25 u. 35° ergaben die folgenden Werte: I 2,07, 1,86 u. 1,87, II 1,94, 1,77 u. 1,61 mP. (J. Amer. chem. Soc. 66. 498—99. März 1944. Bloomington, Ind., Univ. u. Appleton, Wis., Lawrence Coll.)  
GOTTFRIED. 400

Bruno H. Zimm, *Anwendung von Molekular-Verteilungsmethoden auf die statistische Mechanik von hochpolymeren Lösungen*. Kurze Mitt. zu der C. 1946. I. 173 referierten Arbeit. (J. appl. Physics 17. 407. Mai 1946. Brooklyn, Polytechn.) WALTER SCHULZE. 400

Arthur V. Tobolsky, *Die Gleichgewichtsverteilung der Molekülgrößen bei Linearpolymeren*. Linearpolymere (bes. Vinylpolymere) besitzen eine günstige Polymerisationswärme, der eine ungünstige Polymerisationsentropie gegenübersteht. Die langen Molekeln bilden sich daher u. sind stabil bei niedrigen Temp., während bei hohen Temp. Verrückung eintritt. Es besteht bei jeder Temp. eine bestimmte Gleichgewichts-Molekülgrößenverteilung, die statist. als Funktion der Polymerisationswärme abgeleitet wird u. die sich als dent. mit der von FLORY (C. 1937. I. 821) auf andere Weise abgeleiteten Verteilungsfunktion erweist. (J. chem. Physics 12. 402—04. Okt. 1944. Princeton, N. J., Univ.)  
W. BROSER. 400

Max S. Matheson, *Ketteneinleitung bei katalysierter Polymerisation*. Es wird gezeigt, daß die Polymerisationsgeschwindigkeitsgleichung von SCHULZ u. BLASCHKE (C. 1942. II. 760)  $dM/dt = \text{const } C^{1/2} M [KM/(1 + KM)]^{1/2}$ , in der  $C$  die Konz. des Katalysators,  $M$  die des Monomeren bedeutet, auch ohne Annahme eines entsprechend einer Gleichgewichtskonstanten  $K$  vorliegenden Anlagerungskomplexes zwischen Monomerem u. Katalysator abgeleitet werden kann. Hierzu wird die „Käfig“theorie von FRANCK u. RABINOWITSCH (C. 1935. I. 1006) auf die beiden Bruchstücke eines dissoziierenden Peroxydmol. angewandt. Die Dissoziation (Rk. 1) erfolgt nach 1. Ordnung; die Bruchstücke können entweder rekombinieren (Rk. 2) oder sich an ein benachbartes Monomeres anlagern (Rk. 3), ehe sie wegdiffundieren. Wenn nur „Primärrekombination“, d. h. Rekombination der aus einem gleichen Katalysatormol. stammenden Radikale angenommen wird, ist die Geschwindigkeit der Rekombination  $k_2$  von 1. Ordnung. Die Anlagerung an ein Monomeres muß von der Anzahl der Radikalpaare pro Volumeneinheit u. der Monomerenkonz. in der Lösungsmittelschicht um das Radikalpaar abhängen. Für den Gleichgewichtszustand ergibt sich hieraus u. aus den üblichen Annahmen für die Fortsetzung der Ketten eine Gleichung der obigen Form, wobei an Stelle von  $K$  nunmehr der Quotient  $k_3/k_2$  der Geschwindigkeitskonstanten der Rkk. 3 u. 2 tritt. Die früher schwer verständliche Zunahme von  $K$  (bzw. jetzt  $k_3/k_2$ ) mit der Temp. läßt sich auf Grund der neuen Vorstellungen leicht erklären. (J. chem. Physics 13. 584—85. Dez. 1945. Passaic, N. J., US Rubber Co., General Labor.)  
REITZ. 400

B. H. Zimm und P. M. Doty, *Der Einfluß der Polymolekularität auf die Lichtstreuung hochpolymerer Lösungen*. Durch eine Verallgemeinerung der Behandlung der Lichtstreuung (DOTY, ZIMM u. MARK, J. chem. Physics 12. [1944.] 144; C. 1946. I. 310) kann ein beobachtbarer Effekt vorausgesagt werden, der auf der Nichteinheitlichkeit des Mol.-Gew. beruht. (J. chem. Physics 12. 203—04. Mai 1944. New York, Columbia Univ., u. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst.)  
W. BROSER. 400

Paul J. Flory und John Rehner jr., *Statistische Mechanik von querverbundenen Polymerennetzwerken*. I. Mitt. *Gummiähnliche Elastizität*. Durch die querverbundenen Atome, Gruppen oder auch „Kettenglieder“, worunter Vff. die Grundelemente des Netzwerkes, d. h. also die Molekülteile der gesamten Polymerenkette von einer Querverbindung zur nächsten verstehen, wird solchen Netzwerkstrukturen ein gewisser Grad von Beständigkeit verliehen, weil nur der mittlere Teil der „Kettenglieder“ zu freier Lagerung fähig ist, ihre Enden jedoch durch die jeweilige dreifache Verknüpfung stark verhindert sind. Bei Deformationen werden die vernetzenden Querverbindungen parallel zur auftretenden makroskop. Deformation relativ zueinander verschoben u. die „Verschiebungslänge“ des Kettengliedes gegenüber der Gleichgewichtsverteilung im undeformierten Zustande verändert. Unter der Voraussetzung, daß im undeformierten Zustand die Anordnung der Kettenglieder die wahrscheinlichste darstellt u. die Deformation sie zu weniger wahrscheinlichen Anordnungen zwingt, wird auf statist. Wege nach Ableitung von Ausdrücken für die „Strukturentropie“ des Netzwerkes die bei der Deformation hiernach zu erwartende Abnahme der Entropie ermittelt, welche in guter Übereinstimmung zu den auf andere Weise von verschiedenen Seiten erhaltenen Deformationsentropiebeziehungen steht. (J. chem. Physics 11. 512—20. Nov. 1943. Elizabeth, N. J., Standard Oil Development Co., Esso Laborr., Chem. Div.)  
WALTER SCHULZE. 400

Paul J. Flory und John Rehner jr., *Statistische Mechanik von querverbundenen Polymeren-Netzwerken*. II. Mitt. *Quellung*. (I. vgl. vorst. Ref.) Durch Querverbindungen



leicht vernetzte Kettenpolymere, wie z. B. vulkanisierter Kautschuk, Vinyl-Divinylmischpolymere, absorbieren beträchtliche Mengen an Lösungsmitteln, wodurch ohne Lösung der Querverbindungen Weitung u. Dehnung der Netzwerkstruktur u. damit weniger wahrscheinliche Molekülkonfiguration unter Zunahme der Strukturentropie eintritt, bis diese im Gleichgewicht mit der Mischungsentropie ist u. damit der Quellungsprozess beendet wird (vgl. I. Mitt., l. c.). Die Aktivität eines Lösungsm. läßt sich dabei darstellen durch eine Funktion seiner Konzentration im gequollenen Netzwerk u. des Vernetzungsgrades. Der maximale Quellungsgrad solcher begrenzt quellbaren Netzstrukturen hängt mithin vom Vernetzungsgrad, d. h. von der Zahl der Querverbindungen, ab. Der Temperaturkoeff. desselben kann aus der Mischungswärme berechnet werden. Durch Anwendung äußerer mechan. Kräfte kann die Aktivität des Lösungsm. erhöht u. das Quellungsvol. durch äußere mechan. Deformationen verringert werden. Schließlich ergibt sich, daß der Elastizitätsmodul des Gels umgekehrt proportional zur Kubikwurzel des Quellungsvol. abnehmen sollte. Die Anwesenheit von inerten Verdünnungsmitteln, welche nicht im Netzwerk eingelagert werden, ist von Einfl. auf die Netzveränderung u. die physikal. Eig. desselben, so daß der Elastizitätsmodul geringer ist. (J. chem. Physics 11. 521—26. Nov. 1943. Elizabeth, N. J., Standard Oil Development Co., Esso Laborr., Chem. Div.)

WALTER SCHULZE. 400

Paul J. Flory, *Thermodynamik heterogener Polymerer und ihrer Lösungen*. (Vgl. C. 1946. I. 721.) Das früher (C. 1946. I. 900) auf Lösungen polymer einheitlicher Polymerer angewendete statist.-mechan. Verf. wird auf polymer-uneinheitliche Substanzen übertragen. Es werden die Entropien der Mischung mit Lösungsmitteln in bezug auf folgende 3 Standardzustände abgeleitet: orientierte polymer-einheitliche Moll., unorientierte polymer-einheitliche Moll., u. die unorientierte Mischung verschied. polymer-einheitlicher Moleküle. Letztere ist ident. mit der bereits früher abgeleiteten Mischungsentropie. Unter Einführung eines Mischungswärmeterns nach VAN LAAR, werden Ausdrücke für die freie Energie abgeleitet, die nicht nur für Lsgg. gelten, sondern auch für das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Molekülgrößen bei Abwesenheit von Lösungsmitteln von Wichtigkeit sind. Die erhaltenen thermodynam. Gleichgewichte werden auf das Problem der Fraktionierung polymer-uneinheitlicher Makromoll. in Lsg. angewendet. Dabei ergibt sich, daß in möglichst verd. Lsgg. gearbeitet werden muß, um eine scharfe Trennung zu erhalten. Ferner werden die Ausdrücke für die freie Energie auf reversible Polymerisations-Depolymerisations-Prozesse angewendet. Dabei ergibt sich, daß das Gleichgewicht nicht von der Molekülgröße abhängt. (J. chem. Physics 12. 425—38. Nov. 1944. Akron, O., Goodyear Tire and Rubber Co.)

W. BROSE. 400

Robert L. Scott und Michael Magat, *Die Thermodynamik der Hochpolymerenlösungen*. I. Mitt. *Die freie Mischungsentropie von Lösungsmitteln und Polymeren in heterogener Verteilung*. Es werden die Theorien von FLORY (C. 1946. I. 900) u. HUGGINS (Ann. N. Y. Acad. Sci. 43. [1942.] 1) für die freie Energie eines homogenen Kettenpolymers von einheitlichem Mol.-Gew. mit einem einzigen einheitlichen Lösungsm. ausgedehnt auf den Fall eines polymerhomogenen Gemisches mit variierender Kettenlänge in einem Lösungsmittelgemisch u. mittels statist. Mechanik die partielle mol. freie Mischungsentropie für derartige Lsgg. entwickelt. (J. chem. Physics 13. 172—77. Mai 1945. Princeton, N. J., Princeton Univ., Frick Chem. Labor.)

WALTER SCHULZE. 400

Robert L. Scott, *Die Thermodynamik der Hochpolymerenlösungen*. II. Mitt. *Die Löslichkeit und Fraktionierung eines Polymers in heterogener Verteilung*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die in der I. Mitt. (vgl. l. c.) für Polymerenlsgg. mit heterogener Mol.-Gew.-Verteilung abgeleitete Beziehung für die partielle molare freie Mischungsentropie wird auf Probleme der Löslichkeit u. Fraktionierung angewendet. Es ergibt sich, daß die krit. Löslichkeitsbedingungen die gleichen sind wie für ein bin. Syst. homogener Polymerer, wenn man das durchschnittliche Mol.-Gew. verwendet. Sie hängen nur von diesem, nicht aber von der Natur der Verteilungsfunktion ab. Die Anwesenheit niedriger polymerer Fraktionen erhöht mithin durch die Senkung des durchschnittlichen Mol.-Gew. die Löslichkeit auch der höherpolymeren Fraktionen. Unter gewissen approximativen Voraussetzungen zur Vereinfachung der Rechnung wird eine Näherungsgleichung für die Löslichkeit abgeleitet u. auch auf durch Vernetzung nur noch teilweise lösliche „Gele“ ausgedehnt. Es werden daran anschließend für die Fraktionierung von Polymerenlsgg. nach der Fällungs- u. Lösungsmeth. auf die gleiche Weise die thermodynam. Gleichgewichte mathemat. abgeleitet u. die Wirksamkeit beider Methoden verglichen u. der Einfl. von Temp. u. Konz. näher untersucht. (J. chem. Physics 13. 178—87. Mai 1945. Princeton, N. J., Princeton Univ., Frick Chem. Labor.)

WALTER SCHULZE. 400

Arthur V. Tobolsky, *Theorie der Verflüssigung von Gelen*. Gele von Hochpolymeren mit dreidimensional vernetzten Strukturen zeigen bei gewöhnlicher Temp. nur eine begrenzte Quellung in Lösungsmitteln der chem. entsprechenden linearen Hochpolymeren, sobald

der Anteil der vernetzenden Querverbindungen einen gewissen krit. Betrag überschreitet. Es wird die Verflüssigung solcher Gele theoret. untersucht u. die Existenz einer bestimmten Temp.  $T$  abgeleitet, oberhalb der eine Verflüssigung der Gele durch Aufbrechen der Bindungen an sogenannten schwachen Stellen unter dem Quellungsdruck des Lösungsm. stattfinden kann. Solche schwachen Stellen können z. B. durch period. in der Gelstruktur eingelagerte Verunreinigungen verursacht werden. Unter der Vereinfachung, daß die schwachen Stellen in den Vernetzungsbindungen liegen, wird  $T_m$  aus gewissen charakterist.

Molekülkonstanten des Gels abgeleitet zu:  $T_m = \frac{E}{3R(M/2P V_1)^{2/5}}$ , wobei  $E$  die mol.

Bindungsenergie der Querverbindungen,  $R$  die Gaskonstante,  $M$  das Mol.-Gew.,  $P$  die Dichte des Polymers u.  $V_1$  das Mol.-Vol. des Lösungsm. ist. (J. chem. Physics 11. 290—93. Juni 1943. Princeton, N. J., Princeton Univ., Dep. of Chem.) WALTER SCHULZE. 400

John Rehner jr., *Die Doppelbrechung des Polyisobutylen im gelösten Zustande und die Frenkelsche Theorie vom Zerbrechen der Makromoleküle*. Vf. beanstandet an Arbeiten von ZWETKOW u. FRISSMAN (Actaphysicochim. USSR 20.[1945.] 61), daß bei Messungen am gelösten Polyisobutylen die von STAUDINGER angegebenen Formeln in unrichtiger Weise angewandt wurden. Messungen mit dem osmot. Druck würden ein 10 mal höheres Mol.-Gew. ergeben. Vf. widerspricht außerdem FRENKEL (Actaphysicochim. USSR 19.[1944.] 51), weil dieser beim Vorgang des Zerbrechens von Makromoll. das HOOKEsche Gesetz für das mittlere Kettenglied gelten läßt. Das Übereinstimmen von Theorie u. Versuchsergebnissen bei den russ. Arbeiten wird bezweifelt. (J. chem. Physics 13. 450. Okt. 1945. Elizabeth, N. J., Standard Oil Development Co., Esso Labor.) ROEDER. 400

Arthur J. Barry, *Viscosimetrische Untersuchung von Dimethylsiloxanpolymeren*. Kurze Mitt. zu der C. 1947. 446 referierten Arbeit. (J. appl. Physics 17. 406. Mai 1946. Midland, Mich., Dow Chemical Corp.) WALTER SCHULZE. 400

F. C. Auluck und D. S. Kothari, *Die kinetische Theorie des Kautschuks*. Die Elastizität von Kautschuk ist nicht nur wesentlich kleiner als die von Metallen, sondern auch in ihrer Temperaturabhängigkeit von entgegengesetzter Richtung u. ähnelt in ihrem Verh. der von Gasen. Da für idealen Kautschuk wie für ideale Gase das JOULEsche Gesetz gültig ist u. daher für Kautschukproben bei konstanter Temp. Längenänderungen ohne Einfl. auf die innere Energie bleiben, läßt sich ableiten, daß die aufgewendete Dehnungskraft  $F$ , um eine ungestreckte Kautschukprobe von der Länge  $l_0$  auf  $l$  zu dehnen, sich allg. darstellen läßt durch  $F = Tf(l)$ . Für kleine  $F$ , im Gültigkeitsbereich des HOOKEschen Gesetzes, ergibt sich  $F = T \cdot R' \frac{l-l_0}{l_0}$ , wobei  $R'$  von der Kettenlänge u. dem Mol.-Gew. des

Kautschuks abhängt. Es wird nun auf statist. Wege  $F$  sowie der isothermale YOUNGsche Modul  $\gamma$  aus den Makromolekülgrößen abgeleitet, wobei einmal der Makrozustand der Molekülkette in üblicher Weise durch den Abstand der Endglieder charakterisiert wird, während im anderen Falle die tatsächliche Kettenlänge als Parameter zugrunde gelegt wird. (J. chem. Physics 11. 387—92. Aug. 1943. Delhi, India, Univ., Dep. of Phys.) WALTER SCHULZE. 400

Hubert M. James und Eugene Guth, *Theorie der elastischen Eigenschaften des Kautschuks*. Leicht vulkanisierter Kautschuk besteht aus einem zusammenhängenden Netzwerk, beweglicher Molekülketten, das einen beträchtlichen Anteil des Gesamtmaterials ausmacht u. von anderen Moll., die nicht akt. am Netzwerk beteiligt sind, erfüllt u. umgeben ist, in denen es wie in einer Fl. schwimmt u. zu BROWNSchen Bewegungen fähig ist. Seine Grenzflächen sind im Gleichgewicht mit dem wirksamen inneren Druck, den die umgebende „Flüssigkeit“ auf das Netzwerk ausübt, sowie den gesamten äußeren Kräfteinwirkungen. Dieses einfache Modell wird theoret. behandelt unter der Voraussetzung, daß die einzelnen Kettensegmente zwischen zwei Vernetzungspunkten zwar sehr viele miteinander verbundene Grundeinheiten enthalten, im Vgl. mit der gesamten Kette aber als klein anzusprechen sind. Es wird gezeigt, daß ein solches unregelmäßiges Netzwerk durch einen einfachen Satz GAUSSscher Ketten dargestellt werden kann u. zur Berechnung der Spannungs-Dehnungskurven für ein- u. zweiseitige Zugbeanspruchung des Kautschuks dienen kann. Auch sind auf Grund dieses GAUSSschen Kettenmodells Vorhersagen über die Änderungen in den elast. Eig. des Kautschuks im geguollenen Zustande möglich. Des weiteren wird das thermoelast. Verh. von Kautschuk hiernach eingehend theoret. behandelt. Die in manchen Kautschukmischungen bei geringen Dehnungen beobachteten, von Probe zu Probe schwankenden Abweichungen von der theoret. Spannungs-Dehnungscharakteristik werden auf die von der Theorie nicht erfaßten Wirksamkeit VAN DER WAALSscher Kräfte zurückgeführt. Der charakterist. Knick in den Spannungs-Dehnungskurven von Kautschuk wird als eine Änderung im inneren Druck des Materials angesehen, während der obere Verlauf der Charakteristik bei größeren Dehnungen noch vor dem Einsatz der



Krystallisation auf die Näherung des Netzwerkes an seine maximale Ausdehnung, die ca. das 10fache das der ungestreckten Probe beträgt, zurückgeführt wird. Der Einfl. der Krystallisation auf die S-Form der Kurven bei natürlichen u. synthet. Kautschuksorten sowie die mit dem Zustande der Vulkanisation eintretenden Änderungen des inneren Druckes, der Ausdehnung u. des Anteils des im Netzwerk akt. festgelegten Materials werden erörtert. (J. chem. Physics 11, 455—81. Okt. 1943. Lafayette, Ind., Purdue Univ. u. Notre Dame, Ind., Univ.)

WALTER SCHULZE. 400

Hubert M. James und Eugene Guth, *Statistische Behandlung von unvollkommen beweglichen Ketten*. Das von den Vff. früher (vgl. vorst. Ref.) aufgestellte einfache Strukturmodell von vulkanisiertem Kautschuk genügt zwar für qualitative u. halbquantitative Ableitung des Spannungs-Dehnungsdiagramms. Für eine genauere quantitative Entw. wird ein Modell der Molekülketten mit besserer Annäherung an die wirklichen Verhältnisse benötigt. Es wird auf Grund eines Modells für „unvollkommen bewegliche Ketten“, bei dem die Orientierung jeder Bindung von der Konfiguration der Nachbarbindungen abhängig ist, eine Integralgleichung für eine Kette mit festen Valenzwinkeln bei freier Rotation gewonnen, deren direkte Auflösung zwar schwierig ist, für welche jedoch eine Anzahl von befriedigend konvergierender Reihenentw. sich ergibt. (J. chem. Physics 11, 531. Nov. 1943. Lafayette, Ind., Purdue Univ. u. Notre Dame, Ind., Univ.)

WALTER SCHULZE. 400

R. S. Havenhill, H. C. O'Brien und J. J. Rankin, *Elektrostatische und Dehnungseigenschaften von Kautschuk und GR-S bei erhöhten Temperaturen*. Messungen elektrostat. Kontaktpotentiale verschied. Materialien bei höheren Temp. mit einer neu entwickelten App., bei welcher elektr. Ladungen durch Herabrollen einer Stahlkugel auf der auf einer schrägen, heizbaren Metallplatte befindlichen Materialprobe erzeugt werden u. dadurch bestimmt werden, daß die Kugel danach in die als Hohlzylinder ausgebildete Elektrode eines elektrometr. Meßinstrumentes fällt u. ihre aufgenommene Ladung an diese abgibt. Die damit bestimmten Kontaktpotentiale waren bei Kautschuk (I) wie auch GR-S (II) bei höheren Temp. stark negativ, u. zwar bei II stärker als bei I. Es wird damit die stärkere Abnahme in der Dehnung bei II in Zusammenhang gebracht u. auf die leichtere Elektronenabtrennung u. Vernichtung der elektrostat. Anziehungskräfte zurückgeführt. Auf Grund dieser Theorie werden stark positive Materialien wie gewisse Proteine, Quarz, Natriumsilicat u. dgl. in GR-S-Mischungen als Füllstoff angewendet u. ergeben gegenüber den hoch mit ZnO gefüllten II-Mischungen eine mehr als doppelt so hohe Dehnung bei Wärme. (J. appl. Physics 17, 338—46. Mai 1946. Josephstown, Pa., St. Joseph Lead Co., Res. L. bor.)

WALTER SCHULZE. 400

R. R. Baldwin, R. S. Bear und R. E. Rundle, *Die Abhängigkeit des Absorptionsspektrums von Jodstärke von der Struktur der Stärke und der Stärkekomponenten*. Eine einfache colorimetr. Analyse von Jodstärke ist unzuverlässig, da sich dabei die Unterschiede von Amylose u. Amylopektin auswirken. Die Prüfung des Absorptionsspektrums zeigt, daß die Menge des im Komplex gebundenen Jods mit der Verringerung der Jodkonz. anwächst. Der Grenzwert für unendlich verd. Jodlsgg. beträgt ein Jodmol. auf sechs Glucosereste. Bei größerer Kettenlänge sowohl der Amylose als auch des unverzweigten Teils des Amylopektins liegen die Wellenlängen des Absorptionsmaximums mehr nach rot, während die mol. Extinktionskoeffizienten höhere Werte besitzen. Diese beiden Eigg. ermöglichen die relative Abschätzung des Mol.-Gew. der Amylose u. des Grades der Verzweigung des Amylopektins. Die Resultate stimmen mit den nach anderen Bestimmungsmethoden gewonnenen überein. (J. Amer. chem. Soc. 66, 111—15. Jan. 1944. Ames Ia., Agric. Exp. Station.)

SCHAACK. 400

W. C. Dunlap jr. und B. Makower, *Radiofrequente dielektrische Eigenschaften eines Cellulosesystems bei geringen Feuchtigkeitsgehalten*. Messungen der DE.  $\epsilon$  u. der Wechselstrom- u. Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma$  in Abhängigkeit von Feuchtigkeitsgeh. (1,5—21,0%), Temp. (1,5—39,8°), Frequenz (18—5000 kHz), D. (0,792—1,45 g/cm<sup>3</sup>) u. Teilchengröße an entwässerten Mohrrüben. (Physic. Rev. [2] 66, 159. 1/15. 9. 1944. Western Regional Res. Labor.)

W. MAIER. 400

R. Prince und J. Seiberlich, *Schrumpfungerscheinungen an Cellulosefilmen*. Durch Aufgießen von Cellulosexanthogenatlsgg. auf Glasplatten u. anschließende Fällung in einem Phosphorsäurebade u. Entschwefelung hergestellte Filme aus regenerierter Cellulose wurden nach dem Aufspannen langsam getrocknet; die dabei auftretenden Schrumpfungerscheinungen u. -muster wurden visuell, durch Beobachtung im Polarisationsmikroskop u. zum Teil durch röntgenograph. Aufnahmen verfolgt. Bei gegebener konstanter Gießstärke kann die Filmdicke als Maßstab der Schrumpfung dienen. Es wird der Einfl. der Reifungsdauer, des Alkaligeh., der Zus. u. Temp. des Fällungsbades sowie eines Weichmacherzusatzes auf die Ausbildung charakterist. Schrumpffiguren untersucht. Die erhaltenen Schrumpffiguren sind nicht reversibel, u. ihre Tiefe oder Schärfe



der Zeichnung lassen bis zu einem gewissen Maße auf die Größe der dabei auftretenden Spanningskräfte schließen. Typ. Polarisationsfiguren konnten nicht beobachtet werden. (J. phys. Chem. 50, 222—35. Mai 1946. Durham, New Hampshire.) HENTSCHEL. 400

R. C. Merrill und Mary Weeks, *Kinetik der Pektinverseifung* (Vgl. auch J. Amer. chem. Soc. 67, [1945.] 2244.) Die Verseifung von gereinigtem Citrus- u. Apfelpektin u. von käuflichem Citruspektin bei 70, 80, 90 u. 100° ist eine Rk. 1. Ordnung; die Aktivierungsenergie nimmt mit steigender Temp. ab. Bei Temperaturniedrigung oder Zusatz von Säuren nimmt das Verhältnis Abbaugeschwindigkeit:Verseifungsgeschwindigkeit ab. Die meisten hinzugefügten Neutralsalze erniedrigen den pH-Wert u. erhöhen die Verseifungsgeschwindigkeit von Pektin bei dessen gewöhnlichem pH, wobei sich ein Wechsel der Kationen stärker bemerkbar macht als ein solcher von Anionen. Dieser Effekt ist vorwiegend auf die pH-Änderung zurückzuführen. (J. phys. Chem. 50, 75—87. März 1946. Albany, Calif., Western Reg. Res. Labor.) W. BROSER. 400

H. Lotzkar, T. H. Schultz, H. S. Owens und W. D. Maclay, *Der Einfluß von Salzen auf die Viscosität von Pektinsäurelösungen*. Es wurde der Einfl. verschied. Salze [AlCl<sub>3</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>] auf die Viscosität von Pektinsäurelsgg. bei 25° untersucht. Es ergab sich dabei, daß der Salzeffekt von der Herkunft u. der Konz. der Pektinsäure, dem pH, der Konz. u. der Art des Salzes abhängt. (J. phys. Chem. 50, 200—10. Mai 1946. Albany, Calif., Western Regional Res. Labor.) W. BROSER. 400

T. M. Shaw, E. F. Jansen und H. Lineweaver, *Die dielektrischen Eigenschaften von β-Lactoglobulin in wäßrigen Glycinlösungen und im kristallin-flüssigen Zustand*. Messungen der DE.  $\epsilon'$  u. des Verlustfaktors  $\epsilon''$  an Lsgg. von β-Lactoglobulin (I) (3,5—94,0 g/Liter) in 0,48-, 1,5- u. 2,5-mol. wss. Glycin-(II)-Lsgg. u. Messungen der DE. an einer kristallin-fl. 33%ig. I-Phase im Frequenzbereich von 0,01—5 MHz. Es ergibt sich ein wesentlich ausgedehnter Absorptionsbereich, als ihn die einfache DEBYE-Theorie (mit Relaxationszeit  $\tau$ ) erwarten läßt. Eine Auswertung nach COLE (C. 1941, II, 1827) ergibt je nach der I- u. II-Konz. für  $\alpha$  Werte zwischen 0,08 u. 0,4, für  $\tau$  Werte zwischen 0,075 u. 0,25  $\mu$ sec. Die DE. der kristallin-fl. Phase sinkt von  $\epsilon' = 250$  bei 10 kHz auf  $\epsilon' = 69$  bei 5 MHz; daraus  $\tau = 76 \mu$ sec u.  $\alpha = 0,40$ . Die Ergebnisse lassen vermuten, daß die Absorption in den II-Lsgg. durch Wechselwirkungen zwischen den I-Moll. bestimmt ist. Eine Abschätzung des Dipolmomentes des I-Mol. nach der empir. Beziehung von ONCLEY (C. 1938, II, 2760) ergibt  $\mu = 790 \pm 25$  DEBYE-Einheiten. (J. chem. Physics 12, 439—48. Nov. 1944. Albany, Calif., Western Regional Res. Labor.) W. MAIER. 400

S. E. Sheppard und A. L. Geddes, *Amphipathischer Charakter von Proteinen und gewissen lyophilen Kolloiden, wie er sich aus Absorptionsspektren von Farben ergibt*. Viele saure wie bas. Farbstoffe ergeben in wss. Lsgg. ein wesentlich abweichendes Absorptionsspekt. als in organ. Lösungsmitteln. Vf. fanden nun, daß bei Ggw. von Gelatine oder anderer micellenbildender hydrophiler Kolloide von Cetylpyridinchlorid sich gegenüber reinen wss. Farbstofflsgg. das Absorptionsspekt. ebenfalls beträchtlich verändert u. wieder mehr dem in organ. Lösungsmitteln nähert. Dies wird auf den wechselseitigen Aufbau solcher Kolloide mit ion. oder polaren hydrophilen Zentren einerseits u. unpolaren, organophilen Gebieten andererseits zurückgeführt u. die Möglichkeit genauer vergleichender spektroskop. Farbstoffmessungen zur Diagnose u. näheren Strukturermittlung solcher Kolloide mit amphipath. Charakter erörtert. (J. chem. Physics 13, 63—65. Febr. 1945. Rochester, N. Y., Eastman Kodak Co., Res. Laborr.) WALTER SCHULZE. 400

David F. Waugh, *Die Verkettung der einzelnen Proteinmoleküle*. I. Mitt. *Eine faserartige Modifikation des Insulins*. Ca. 2%ig. Insulinlsgg. bildeten bei einem pH von 2—2,5 30 Min. auf 100° erhitzt Gele mit einer konstanten Doppelbrechung; bei 0,5%ig. Lsgg. erschien dagegen eine fließende Doppelbrechung. Die Elektronenmikrographie ließ Faser mit mehreren  $\mu$  Länge u. 200 Å Breite erkennen. Beim Einfrieren eines Insulingels mit 2% Protein u. Auftauen in CO<sub>2</sub>-A.-Mischung fand ein Absinken der Viscosität statt; anschließendes Erhitzen führte wieder zur gleichen konstanten Doppelbrechung wie oben. Nach 24 bzw. 48 Std. Stehen bei pH 11—11,5 u. 0° verloren die Insulinfasern ihre Doppelbrechung u. Viscosität; die Lsg. gleich wieder dem nativen Protein. Dieses konnte mehrmals wiederholt werden. Längeres Erhitzen in saurer Lsg. bildete sphärokrystallartige Aggregationen aus, die, in verd. Alkali gelöst, 80% der biol. Aktivität des Originalinsulins zeigten. Vf. nimmt an, daß die Fasern aus einzelnen Moll. bestehen, die im nativen Protein durch Kovalenzkräfte nichtpolarer Seitenketten verbunden sind. S u. NH<sub>3</sub> übernehmen hier eine wichtige Rolle, da gezeigt worden war, daß sich ebenfalls Fasern bildeten, wenn S durch Alkali u. NH<sub>3</sub> durch Erhitzen entfernt worden waren. (J. Amer. chem. Soc. 66, 663. April 1944. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Dep. of Biol. and Biol. Enging.)

BECKER. 400

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

J. Sheridan, *Die metallkatalysierte Reaktion zwischen Acetylen und Wasserstoff*.

III. Mitt. *Die Wirkung von Zusatzstoffen bei der Reaktion über Nickel*. (II. vgl. J. chem. Soc. [London] 1945. 133.) Die Rk. zwischen Acetylen u. H<sub>2</sub> über Ni auf verschied. Träger-substanzen (hauptsächlich Oxiden) unterscheidet sich wenig von der über Ni auf Bimsstein. Eine Beeinflussung der Rk. durch CO<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub> wurde nicht beobachtet. Reaktionstemp. liegen zwischen 138 u. 214°, Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 1,06 u. 2,8 Liter/Stde. für C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u. zwischen 1,00 u. 2,57 Liter/Stde. für H<sub>2</sub>. Der Druck wird auf ca. 1 at gehalten. Mehr als 3% Stickoxyde verzögern die Rk. u. erniedrigen die C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Ausbeute leicht. Es entstehen stickstoffhaltige Flüssigkeiten. Wahrscheinlich erfolgt eine Red. von Stickoxyden durch H<sub>2</sub>. O<sub>2</sub> verzögert die Rk. u. erhöht die C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-Ausbeute. Er setzt sich teilweise zu H<sub>2</sub>O um, aber er reagiert auch mit dem Katalysator u. wirkt hartnäckig über mehrere nachfolgende Verss. fort. SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub> u. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalysieren die C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Polymerisation bei Temp. von 200° u. darunter. Die Herst. der Katalysatoren u. die App. werden beschrieben (vgl. I. Mitt., J. chem. Soc. [London] 1944. 373). Die über Ni auf verschied. Trägersubstanzen erhaltenen Ausbeuten an C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> u. C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> sind tabellar. angegeben. Stickoxyde werden bestimmt durch Umsetzen mit O<sub>2</sub> u. Absorption durch KOH. (J. chem. Soc. [London] 1945. 301—05. Mai 1945. Oxford, Univ., Dyson Perrins Labor.)

BRAUKMANN. 423

J. Sheridan, *Die metallkatalysierte Reaktion zwischen Acetylen und Wasserstoff*.

IV. Mitt. *Reaktion über Platin*. (III. vgl. vorst. Ref.) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> wird aus C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub> über Pt-Bimsstein bei 0—163° nicht bevorzugt gebildet, obgleich C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> stärker absorbiert wird als C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, u. setzt bei Drucken oberhalb eines verhältnismäßig niedrigen Wertes (der vom Druck des vorhandenen H<sub>2</sub> u. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> abhängt) die C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-Bldg. auf eine Geschwindigkeit herab, die geringer ist als die der C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Bildung. Bei H<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Gemischen 1:1 u. 2:1 werden ca. 6—30% des nicht wiedergewonnenen C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u. eine entsprechende Menge H<sub>2</sub> als Prodd. entfernt, die weniger leicht flüchtig als C<sub>2</sub>-KW-stoffe sind, obgleich die Katalysatoren bei diesen Temp. im wesentlichen keine Wrkg. auf reines C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> bei dem gleichen Partialdruck haben. Frühere kinet. Daten werden bestätigt u. ergänzt. Es wurde gezeigt, daß tiefere Temp. die C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-Bldg. von Anfang an begünstigen. Die Rkk. (I) C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (→ C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) u. (II) C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> → andere Prodd. als C<sub>2</sub>-KW-stoffe sind wahrscheinlich beide annähernd erster Ordnung im Hinblick auf H<sub>2</sub> u. haben ähnliche Aktivierungswärmen um 12 kcal (Aktivierungswärmen von II um ca. 1—2 kcal größer als von I). Die Unterschiede zwischen I u. II sind qualitativ die gleichen wie bei den entsprechenden Rkk. über Ni. Daß C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> stärker als C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> absorbiert wird, wird durch die Tatsache bestätigt, daß C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, dem Syst. zugefügt, ursprünglich als Verdünner wirkt. O<sub>2</sub> hat wenig Einfl. auf die Rk., obgleich etwas H<sub>2</sub>O gebildet wird. Die Verss. wurden bei konstantem Vol. durchgeführt. Die gesätt. KW-stoffe wurden durch Oxydation mit Cu-Oxyd bei 600° bestimmt. Der Reaktionsverlauf unter den verschied. Bedingungen wird kurvenmäßig u. in Tabellen wiedergegeben. (J. chem. Soc. [London] 1945. 305—11. Mai 1945.)

BRAUKMANN. 426

C. F. H. Allen und Alan Bell, *2,3-Dimethylbutadien-1,3*. Die Herst. erfolgt durch katalyt. Dehydratation von Pinakol (A) mit HBr oder (B) mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — *Meth. A*. 354 g Pinakol u. 10 cm<sup>3</sup> 48% ig. HBr werden langsam erhitzt u. das Destillat bei 95° aufgefangen. Die nichtsw. Schicht wird mit W. gewaschen, mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet u. fraktioniert; Ausbeute 135—147 g, Kp. 69—70,5°. — *Meth. B*. Pinakoldämpfe werden unter vermindertem Druck über 420—470° erhitztes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> geleitet. Das Destillat wird wie oben fraktioniert. Es wird vorgeschlagen, das Dien über Spuren von Hydrochinon aufzuheben. (Org. Syntheses 22. 39—43. 1942.)

TROFIMOW. 428

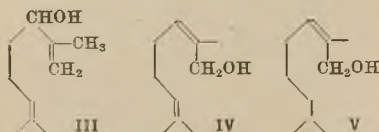
L. A. Brooks und H. R. Snyder, *Penten-4-ol-1*. Die Darst. erfolgt durch Spaltung von Tetrahydrofurfurylchlorid (I) mit Na. I wird aus Tetrahydrofurfurylalkohol u. SOCl<sub>2</sub> hergestellt. — Zu einem Gemisch von 408 g Tetrahydrofurfurylalkohol u. 348 g Pyridin werden unter Köhlen tropfenweise 500 g SOCl<sub>2</sub> zugegeben, wobei die Temp. auf 60° ansteigt. Das Gemisch wird nach 3—4std. Röhren 7 mal mit 500 cm<sup>3</sup> Ae. extrahiert u. I im Vakuum dest., Kp.<sub>11</sub> 41—42°, Kp.<sub>15</sub> 47—48°, Ausbeute 354—360 g. — Eine Lsg. von 300 g I in 300 cm<sup>3</sup> Ae. wird innerhalb 5 Stdn. zu 112 g Na in 700 cm<sup>3</sup> Ae. zugegeben. Nach 2 Stdn. wird die Suspension dekantiert u. das Na-Salz mit Eiswasser zersetzt. Nach Verdampfen des Lösungsm. wird *Penten-4-ol-1* bei n. Druck dest., Kp. 134—137°, Ausbeute 161—178 g. (Org. Syntheses 25. 84—86. 1945.)

TROFIMOW. 458

H. Schinz und H. L. Simon, *Synthese eines aliphatischen Monoterpenalkohols vom m-Cymoltypus und einige allgemeine Betrachtungen über unregelmäßige Diisoprenketten*. Terpenalkohole, deren Gerüst sich auf m-Cymol zurückführen läßt, sind bisher nicht in der Natur aufgefunden worden, sie können aber in äther. Ölen vorkommen. Vff. haben jetzt synthet. einen aliphat., prim., doppelt ungesätt. Alkohol dieser Art, das 2,7-Dimethyl-



octadien-(2.6)-ol-(8) (IV) u. seine Dihydroverb. (V) dargestellt. Bei der Synth. bilden sich vorzugsweise die trans-Verbb. von IV u. V. Vff. diskutieren dann allg. alle denkbaren Verknüpfungen von 2 Isoprenmol. zu Diisoprenketten, die für Terpene in Frage kommen, sowie die Strukturmöglichkeiten für den von LENNARTZ (C. 1943, II. 1878) aus Isopren erhaltenen Alkohol C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O. — 2.7-Dimethyloctadien-(2.7)-ol-(6) (III), C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O, aus Isohexenyl-MgBr (I) u. α-Methylacrolein (II) bei -15°, neben KW-stoff. — 2.7-Dimethyloctadien-(2.6)-ol-(8) (IV), C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O, durch Allylumlagerung von III: Bromierung von III mit PbBr<sub>3</sub> (Rohbromid, Kp.<sub>0,4</sub> 60—70°), Überführung des Bromids in das Acetat u.



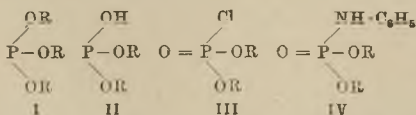
Verseifung; nach Reinigung über die Phthal-estersäure Kp.<sub>12</sub> 106—108°, Geruch wenig von Geraniol unterschieden; Allophanat, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 122—123°. — Isohexylallophanat, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus Isobutyl-MgBr u. Äthylenoxyd u. Behandlung mit Cyansäure, F. 155—156°. — 2.7-Dimethylocten-(7)-ol-(6), C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O, aus Isohexyl-MgBr u. II; Allophanat, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 87—88°. — 2.7-Dimethylocten-(6)-ol-(8) (V), C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O, durch Allylumlagerung aus der vorigen Verb., Kp. 103—104°, D.<sub>20</sub> 0,8482, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4500; Allophanat, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus PAe.—Ae., F. 124—125° (Helv. chim. Acta 28, 774—80. 15/6. 1945. Zürich, TH.)

KRESSE. 459

Emile Cherbuliez und Hildburg Weniger, *Phosphorylierungen durch die Polyphosphorsäuren*. Da die Phosphorylierung mittels P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu einem Gemisch von Mono- u. Polyalkylphosphorsäuren führt u. da mit POCl<sub>3</sub> in Pyridin außerdem Chlorderiv. erhalten werden, geht man zur Darst. von Monoalkylphosphorsäuren besser aus von den Polyphosphorsäuren. Als solche sind hier verwandt *Pyrophosphorsäure*, H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (I) (als solche oder als Na<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> mit der berechneten Menge HCl in A.), *Triphosphorsäure*, H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P·O·PO<sub>2</sub>H·O·PO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (II) (als nach RUDY u. SCHLOSSER, C. 1940. I. 3902, dargestelltes Na-Salz mit der berechneten Menge HCl in A.) u. das durch therm. Dehydratation der konz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> des Handels erhaltene *Gemisch von Polyphosphorsäuren* (III) (Kondensationsgrad n = 3—4). Zur Best. von n u. des Anteils an verbliebener H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in diesem Gemisch wurde ein titrimetr. Verf. ausgearbeitet, in dem erst gegen Methylorange u. dann gegen Thymolphthalein erst ohne Zusatz u. dann +wss. CaCl<sub>2</sub> titriert wird. Hiermit wurde die Zus. (n = 2—4) von Präpp. von III nach 1—3std. Erhitzen von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> auf 150—300° ermittelt (Tabelle). — Kochen von I in A. lieferte *Äthylphosphorsäure* als Ca-Salz, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·O·PO<sub>2</sub>Ca; 2 H<sub>2</sub>O, in 90% Rohausbeute. Kochen von II in A. ergab ebenfalls I, hier als Ba-Salz, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>PBa·H<sub>2</sub>O, neben Diäthylphosphorsäure. — Bei 30std. Kochen von III mit 5 Mol CH<sub>3</sub>OH wurden erhalten *Methylphosphorsäure* als Ba-Salz, CH<sub>3</sub>O<sub>4</sub>PBa (getrocknet bei 100°), in 84%, u. *Dimethylphosphorsäure* als C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Ba·5 H<sub>2</sub>O in weniger als 1,5% Ausbeute. — Etwa 3std. Kochen von III mit Benzylalkohol führte zu *Benzylphosphorsäure* als Ba-Salz, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>PBa·H<sub>2</sub>O, Krystalle in 31% Ausbeute, u. mit nicht reinem Cetylalkohol zu *Cetylphosphorsäure*, C<sub>16</sub>H<sub>35</sub>O<sub>4</sub>P, Nadeln aus Ae., F. 69—75°, als Na-Salz, F. ca. 185°, u. Ba-Salz, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>O<sub>4</sub>PBa (120°), wasserhaltige blaßgelbe Krystalle, sehr wenig lösl. in Wasser. — In 8,2% Ausbeute wurde aus 95% ig. Milchsäure des Handels mit III erhalten *Phosphormilchsäure* als Ba-Salz, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>PBa<sub>1,5</sub>·2 H<sub>2</sub>O, Krystalle aus W. oder verd. A., u. aus Brenztraubensäure mit III *Phosphoenolbrenztraubensäure* als schlecht charakterisiertes Ba-Salz in ca. 35% Ausbeute. — Wie *Alkohole* u. *Oxysäuren* lassen sich auch *Aminoalkohole* mit III gut in die entsprechenden Monoalkylphosphorsäuren überführen; so wurden erhalten aus Colamin in 52% Ausbeute über das Ba-Salz die *Colaminphosphorsäure*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NP = +H<sub>3</sub>N·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·O·PO<sub>2</sub>H<sup>-</sup>, Nadeln, F. 233—235° Zers., u. aus Cholinchlorid in 45,5% Ausbeute über das Ba-Salz die *Cholinphosphorsäure*, C<sub>5</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>NP = +(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·O·PO<sub>3</sub>H<sup>-</sup>, nach wochenlangem Stehen im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> amorphe pulverisierbare M., die sich an der Luft sehr rasch verflüssigt, um im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wieder fest zu werden. (Helv. chim. Acta 29, 2006—17. 2/12. 1946. Genève, Univ.)

BEHRLE. 503

H. McCombie, B. C. Saunders und G. J. Stacey, *Ester des Phosphors*. I. Mitt. Es werden Verss. beschrieben, die zur Darst. von Phosphorsäureestern die Umsetzung von PCl<sub>3</sub> mit Alkoholen benutzen. Während bei Anwesenheit eines HCl bindenden Mittels (Pyridin oder Dimethylanilin) *Trialkylphosphit* (I) entsteht (vgl. MILOBEDSKI u. SACHNOWSKI, C. 1918. I. 911), führt die Rk. ohne diesen Zusatz unter Abspaltung einer Alkylgruppe zu *Dialkylhydrogenphosphiten* (II). Bei der Behandlung beider Verbindungsarten mit Cl<sub>2</sub> erfolgt Umwandlung in die *Dialkylchlorphosphonate* (III), die mit Anilin schön kryst. *Dialkylanilinophosphonate* (IV) bilden.





Versuche: *Triäthylphosphit*,  $C_6H_{15}O_3P$ , aus 1 Mol  $PCl_3$  in trockenem Ae. beim Zutropfen eines Gemisches von je 3 Mol A. u. Dimethylanilin unter Kühlung, Kp.<sub>12-5</sub> 48°; Ausbeute 73%. — *Diäthylchlorphosphonat*,  $C_4H_{10}O_3ClP$ , aus der vorigen Verb. mit  $Cl_2$  unter Eiskühlung bis zum Erscheinen der Grünfärbung, Entfernung des Überschusses an  $Cl_2$  mit trockener Luft, Nachbehandlung mit  $PbCO_3$ , Kp.<sub>18</sub> 93—95°; Ausbeute 80%. — *Diisopropylchlorphosphonat*,  $C_6H_{14}O_3ClP$ , in gleicher Weise aus Triisopropylphosphit, Kp.<sub>0,08</sub> 41°; Ausbeute 70%. — *Diäthylhydrogenphosphit*,  $C_4H_{11}O_3P$ , aus 1 Mol  $PCl_3$  in Ae. beim Zutropfen von 3 Mol A. unter Eiskühlung u. Durchsaugen eines Luftstromes, Rest der  $HCl$  durch  $NH_3$  entfernt, Kp.<sub>20</sub> 87°, Kp.<sub>14</sub> 73—74°. Gleiches Ergebnis in  $CCl_4$ ; Ausbeute 93%. Umwandlung in Diäthylchlorphosphonat beim Einleiten von  $Cl_2$  unter Kühlung durch Kältemischung. — *Diäthylanilinophosphonat*,  $C_{10}H_{16}O_3NP$ , aus 1 Mol Chlorphosphonat mit 2 Mol Anilin unter Kühlung, Extraktion mit Bzl., F. 96,5° (aus W.). — *Diisopropylhydrogenphosphit*,  $C_6H_{15}O_3P$ , aus 1 Mol  $PCl_3$  mit 3 Mol Isopropylalkohol in Ae. ohne Zusatz, Kp.<sub>14</sub> 79°, Kp.<sub>17</sub> 82,5°. Gleiches Ergebnis mit  $CCl_4$  oder auch ohne Lösungsmittel; Ausbeuten um 85%. — *Diisopropylchlorphosphonat*,  $C_6H_{14}O_3ClP$ , aus der vorigen Verb. mit  $Cl_2$ , Kp.<sub>14</sub> 95°; Ausbeute 76%. — *Diisopropylanilinophosphonat*,  $C_{12}H_{20}O_3NP$ , aus 1 Mol der Halogenverb. mit 2 Mol Anilin, F. 121—121,5° (aus Ae. + PAe. u. W.). (J. chem. Soc. [London] 1945, 380—82. Juni. Cambridge, Univ.) ZOPFF. 505

F. R. Atherton, H. T. Openshaw und A. R. Todd, *Untersuchungen über Phosphorylierung*. I. Mitt. (Fortsetzung.) *Dibenzylchlorphosphonat als Phosphorylierungsmittel*. (Vgl. vorst. Ref.) Nach einer Übersicht über die Methoden zur Einführung des Phosphorsäurerestes in Naturstoffe, die auf der Anwendung von  $POCl_3$  in Ggw. von  $CaO$ ,  $CaCO_3$ , Pyridin oder der Einw. von Äthylmetaphosphat beruhen, wird die Darst. u. Reaktionsfähigkeit des *Dibenzylchlorphosphonats* (II)  $O = P(OC_6H_5)_2$  besprochen (vgl. ZERVAS, C. 1940. I. 213 u. WOLFROM, SMITH, PLETCHER u. BROWN, C. 1943. I. 1571). In den Verss werden die unter  $HCl$ -Abspaltung erfolgenden Umsetzungen von II mit Alkoholen u. Aminen, die Bldg. von Salzen u. die Abspaltung der Benzylreste durch katalyt. Hydrierung untersucht. Zum Schluß wird gezeigt, daß die reaktionsfähigen Alkylenoxyde bereits mit Dinatriumphosphat in wss. Lsg. unter Bldg. der  $\beta$ -Alkozyphosphate zu reagieren vermögen.

Versuche: *Dibenzylhydrogenphosphit* (I),  $C_{14}H_{16}O_3P$ , aus 1 Mol  $PCl_3$  mit je 2 Mol Benzylalkohol u. Dimethylanilin in trockenem Bzl. unter Eiskühlung. Bei vorsichtiger u. in kleinen Portionen durchgeführter Dest. Kp.<sub>10-3</sub> 110—120°, Öl, F. 0—5°,  $n_D^{18}$  = 1,5521; Zers. bei 160° unter Bldg. von Polymeren u. Phosphin. — *Dibenzylchlorphosphonat* (II),  $C_{14}H_{14}O_3ClP$ , aus I mit  $Cl_2$  in  $CCl_4$  bei  $-10^\circ$ , Entfernung von  $Cl_2 + HCl$  durch einen  $N_2$ -Strom. Lsg. direkt für Veresterungen verwendbar. Gleiche Ergebnisse mit Ae. oder Chlf. als Lösungsmittel. — *Silbersalz des Dibenzylphosphats* (III),  $C_{14}H_{14}O_4P_2Ag$ , Lsg. von II in  $CCl_4$  mit wss. Pyridin verseift u. nach Reinigung über die Na- u. Ba-Salze mit  $AgNO_3$  in das Ag-Salz übergeführt, Krystalle. — *Dibenzylaminophosphonat*,  $C_{14}H_{16}O_3NP$ , aus II in  $CCl_4$  mit  $NH_3$  bei  $-10^\circ$ , dann Durchleiten eines  $N_2$ -Stroms, F. 103,5 bis 104,5° (aus  $CCl_4$ ). — *Dibenzylanilinophosphonat*,  $C_{20}H_{20}O_3NP$ , aus II mit überschüssigem Anilin in  $CCl_4$  bei  $-10^\circ$ , Ausschütteln der Reaktionslsg. mit verd.  $HCl$ , F. 91—92,5° (aus Hexan + Äthylenchlorid u. verd. A.). — Auf analoge Weise: *Dibenzylcyclohexylaminophosphonat*,  $C_{20}H_{26}O_3NP$ , F. 79—80°; *Dibenzylbenzylaminophosphonat*,  $C_{21}H_{22}O_3NP$ , F. 84—85° (aus Hexan + Bzl.). u. *Dibenzyl- $\alpha$ -phenäthylaminophosphonat*,  $C_{22}H_{24}O_3NP$ , F. 81—82° (aus Hexan oder Cyclohexan). — *Bariumäthylphosphat*,  $C_2H_5O_4P_2Ba \cdot H_2O$ , aus II mit absol. A. + Pyridin in  $CCl_4$  erst das Dibenzyläthylphosphat gewonnen, daraus bei der Hydrierung mit RANBY-Ni in A. unter Abspaltung der Benzylgruppen das Äthylphosphat, Ba-Salz mit  $Ba(OH)_2$ . — *Ag-Salz des Benzylisoamylphosphats*,  $C_{12}H_{18}O_4P_2Ag$ , aus II zunächst mit Isoamylalkohol + Pyridin in Chlf. zum Dibenzylisoamylphosphat, dann mit Pd-Tierkohle in wss. bei Ggw. von n-Butylpiperidin hydriert u. nach Reinigung über das Ba-Salz zuletzt das Silbersalz gewonnen. —  $\beta$ -Naphthyl-dihydrogenphosphat,  $C_{10}H_8O_4P_2$ , Na-Salz des  $\beta$ -Naphthols in Toluol +  $CCl_4$  mit II bei  $-5^\circ$  zum Dibenzyl- $\beta$ -naphthylphosphat umgesetzt. Hydrierung zum Dihydrogenphosphat nach vorherigem Kochen mit RANBY-Ni durch Pd-Tierkohle in Ggw. von N-Methylmorpholin. Einmalige Erneuerung des Katalysators wegen Vergiftung notwendig. Gewinnung des Reaktionsprod. nach Reinigung mit Wasserdampf durch Ansäuern u. Aufnehmen in A., F. 172—173° (aus Chlf. + A.). Gleicher Körper bei der Hydrolyse von  $\beta$ -Naphthyl-dichlorphosphinat. — *Disilbersalz des  $\beta$ -Oxyäthylphosphats*,  $C_2H_5O_5P_2Ag_2$ . Durch Umsetzung von Äthylenoxyd mit Dinatriumphosphat in W., 21 Tage bei Raumtemp., Entfernung des nicht umgesetzten Phosphats als Ba-Phosphat, aus dem Filtrat beim Eindampfen das Ba-Salz des  $\beta$ -Oxyäthylphosphats, Blättchen. Zuletzt Überführung in das Silbersalz, Nadeln

Auf analoge Weise *Disilbersalz des  $\beta$ -Oxypropylphosphats*,  $C_3H_7O_5PAg_2$ . (J. chem. Soc. London) 1945. 382–85. Juni. Cambridge, Univ. u. Manchester, Univ.) ZOPFF. 505

Ja. M. Slobodin, *Über die Einwirkung von Tetranitromethan auf ungesättigte Verbindungen*. Vf. untersuchte die Abhängigkeit der Farbe der Reaktionsprodd. von  $C(NO_2)_4$  u. mehr als 40 Olefinen, Diolefinen u. Acetylenen sowie einigen Oxy- u. Br-Derivaten von der Art, Zahl u. Lage der Substituenten u. ungesätt. Bindungen. Meistens entstehen hellgelb bis orange gefärbte Prodd.; größere Radikale (*Phenyl*) u. konjugierte Dienbindungen verstärken, tert. Radikale (*Butyl, Oxybutyl*) schwächen die Farbtiefe. Vierfach substituierte *Äthylene* sowie *Diäthylene* mit 2 u. mehr Radikalen in 1- u. 4-Stellung (*Diisocrotyl, 1,1-Dialkyl- u. 1.1.3.4-Tetramethyldivinyl*) geben hellrote bis tiefbraunrote Prodd.; in einigen Fällen kann diese Rk. zur qualitativen Analyse von Olefingemischen benutzt werden. *Acetylene* bilden nur schwach gefärbte Prodd.; *3-Methylbutin-1-ol-3* gibt eine farblose Verbindung. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 16. (78.) 1698–1700. Okt. 1946. UdSSR, Militär-med. Kirow-Akad. d. Roten Armee.) HANNS SCHMIDT. 523

G. Bryant Bachman und Raymond L. Mayhew, *Darstellung von verschiedenen komplizierten aliphatischen Aminen*. Zwecks chemotherapeut. Anwendung haben Vf. eine Reihe aliphat. Mono- u. Polyaminoalkohole dargestellt, die entweder durch N,N-Dialkylierung verschiedener prim. Aminoalkohole oder durch Kondensation verschiedener sek. Amine u. komplizierter Diamine mittels Olefinoxyd oder Epichlorhydrin synthetisiert wurden. — 1. Die erste Gruppe umfaßt *Dialkylderivv. (I)* des *2-Amino-2-methylpropanol-1*, die nur durch einen Zweistufenalkylierungsprozeß gewonnen werden konnten. Bei gemischt Alkylierten verläuft dieser Prozeß günstiger, wenn zuerst die längere, dann die kürzere Alkylgruppe eingeführt wird. Das *Dibutylderivv.* von I u. höhere gleichsubstituierte Derivv. konnten wegen ster. Behinderung der  $NH_2$ -Gruppe durch das benachbarte tert. C-Atom nicht erhalten werden. Die Darst. der *Monoalkylderivv. (I, R<sub>2</sub> = H)* erfolgte nach PIERCE u. Mitarbeitern (J. Amer. chem. Soc. 64. [1942.] 2884) sowie KRAMER u. WALDMANN (J. Amer. chem. Soc. 64. [1942.] 1089), ihre Eigg. sind dort beschrieben. — *3-Aza-3.2.2-trimethyl-1-heptanol (I, R<sub>1</sub> = Butyl, R<sub>2</sub> = Methyl)*, aus 2-Butylamino-2-methylpropanol-1 u.  $CH_3J$  durch Sieden am Rückfluß über Nacht u. Vakuumdest. der durch 80%ig. NaOH freigesetzten Base,  $Kp_{15}$  65–67°,  $n_D^{20} = 1,4460$ ,  $D_{20}^4 = 0,8774$ ,  $M_D = 48,33$ ; Ausbeute 41% (Alkylierungsmittel u. Ausbeuten der 2. Alkylierungsstufe im folgenden in Klammern). — I,  $R_1 = R_2 = \text{Äthyl}$  (jeweils Äthylsulfat, 45%),  $Kp_7$  63–65°,  $n_D^{20} = 1,4442$ ,  $D_{20}^4 = 0,8792$ ,  $M_D = 43,85$ . — I,  $R_1 = \text{Propyl}, R_2 = \text{Methyl}$  ( $C_3H_7Br, CH_3J, 40,8\%$ ),  $Kp_7$  62–64°,  $n_D^{20} = 1,4450$ ,  $D_{20}^4 = 0,8800$ ,  $M_D = 43,85$ . — I,  $R_1 = \text{Isoamyl}, R_2 = \text{Methyl}$  ( $C_5H_{11}Br, CH_3J, 24,1\%$ ),  $Kp_{15}$  74–75°,  $n_D^{20} = 1,4459$ ,  $D_{20}^4 = 0,8723$ ,  $M_D = 52,89$ . — I,  $R_1 = \text{Amyl}, R_2 = \text{Äthyl}$  (Amylbromid, Äthyljodid, 28,7%),  $Kp_7$  92–94°,  $n_D^{20} = 1,4470$ ,  $D_{20}^4 = 0,8710$ ,  $M_D = 52,27$ . — I,  $R_1 = R_2 = \text{Propyl}$  ( $C_3H_7Br, -J, 20,6\%$ ),  $Kp_7$  78–82°,  $n_D^{20} = 1,4478$ ,  $D_{20}^4 = 0,8772$ ,  $M_D = 53,13$ . — I,  $R_1 = \text{Propyl}, R_2 = \text{Äthyl}$  (jeweils Bromide, 42%),  $Kp_7$  74–76°,  $n_D^{20} = 1,4558$ ,  $D_{20}^4 = 0,8857$ ,  $M_D = 52,49$ . — I,  $R_1 = \text{Butyl}, R_2 = \text{Propyl}$  (Bromid, Jodid, 25,3%),  $Kp_{11}$  103–107°,  $n_D^{20} = 1,4468$ ,  $D_{20}^4 = 0,8701$ ,  $M_D = 57,26$ . — I,  $R_1 = \text{Butyl}, R_2 = \text{Äthyl}$  (Bromid, Jodid, 45%),  $Kp_9$  92–94°,  $n_D^{20} = 1,4470$ ,  $D_{20}^4 = 0,8702$ ,  $M_D = 53,26$ . — I,  $R_1 = R_2 = \text{Allyl}$  (jeweils Bromid, 43,2%),  $Kp_7$  78–82°,  $n_D^{20} = 1,4638$ ,  $D_{20}^4 = 0,8981$ ,  $M_D = 51,92$ . — I,  $R_1 = n\text{-Hexyl}, R_2 = \text{Äthyl}$  (Bromid, Sulfat, 26,8%),  $Kp_4$  107–108°,  $n_D^{20} = 1,4490$ ,  $D_{20}^4 = 0,8710$ ,  $M_D = 62,04$ . — I,  $R_1 = \text{Propyl}, R_2 = \text{Äthyl}$  (Bromid, Jodid, 45%),  $Kp_5$  64 bis 64,5°,  $n_D^{20} = 1,4485$ ,  $D_{20}^4 = 0,8780$ ,  $M_D = 49,36$ . — 2. Die folgende Reihe gleichsubstituierter Dialkylaminoalkohole wurde aus den entsprechenden Aminoalkoholen durch stufenweise Alkylierung gewonnen. Hier macht sich ein ster. Hinderungseffekt durch das an der Aminogruppe gebundene sek. C-Atom nicht bemerkbar. *N,N-Di-n-hexyl-3-aminobutanol-2*, durch 24std. Erhitzen von 3-Aminobutanol-2 mit 1-Bromhexan, Neutralisation des Hydrobromids der *Monohexylverb.* durch 30%ig. NaOH, trocknen der freien Base u. Wiederholung der Behandlung mit 1-Bromhexan,  $Kp_3$  123–125°,  $n_D^{20} = 1,4403$ ,  $D_{20}^4 = 0,8395$ ,  $M_D = 80,75$  (31,7%). — *N,N-Diisobutyl-3-aminobutanol-2*,  $Kp_3$  95–97°,  $n_D = 1,4390$ ,  $D_{20}^4 = 0,8397$ ,  $M_D = 61,95$  (4%), zugleich mit *N-Isobutyl-3-aminobutanol-2*,  $Kp_3$  75–77°,  $n_D^{20} = 1,4392$ ,  $D_{20}^4 = 0,8398$ ,  $M_D = 44,39$  (21,9%). — *N,N-Diisobutyl-1-aminobutanol-2*,  $Kp_3$  90–95°,  $n_D^{20} = 1,4361$ ,  $D_{20}^4 = 0,8398$ ,  $M_D = 62,3$  (18,2%). — *N,N-Diallyl-2-aminobutanol-1*,  $Kp_7$  82–85°,  $n_D^{20} = 1,4648$ ,  $D_{20}^4 = 0,8985$ ,  $M_D = 51,99$  (35,4%). — *N,N-Diisobutyl-2-aminopropanol-1*, aus 2-Aminopropanol-1 u. Isobutyljodid analog,  $Kp_3$  78–80°,  $n_D^{20} = 1,4401$ ,  $D_{20}^4 = 0,8471$ ,  $M_D = 57,05$  (12,9%). — *N,N-Di-n-amyl-4-aminohexptanol-3*, F. 121–122° (27,7%). — *N,N-Diisamyl-1-aminopentanol-2*,  $Kp_3$  118–120°,  $n_D^{20} = 1,4410$ ,  $D_{20}^4 = 0,8398$ ,  $M_D = 76,44$  (20,6%). — 3. Des weiteren wurde Tetrahydrofurfurylamin mittels Alkylbromid alkyliert u. nach dem Verf. von HORNE u. SHRINER (J. Amer. chem. Soc. 54. [1932.] 2925) mit Äthylen- bzw. Propylen-



oxyd zu den Verbh. des Typs II umgesetzt: 3-Aza-3-tetrahydrofurfuryl-5-methyl-1-heptanol (II,  $R_1 = H, R_2 = CH_2CH[CH_3]CH_2-CH_3$ ), durch 1,5std. Einleiten von Äthylenoxyd in eine Lsg. von Tetrahydrofurfuryl-2-methyl-1-butylamin in Methanol bei Temp. unter 60°.  $Kp_7, 140-145^\circ, n_D^{20} = 1,4610, D_4^{20} = 0,9576, M_D = 63,02 (67,6\%)$ . — II,  $R_1 = H, R_2 = Propyl, Kp_8 114-115^\circ, n_D^{20} = 1,4652, D_4^{20} = 0,9801, M_D = 52,72 (63,5\%)$ . — II,  $R_1 = H, R_2 = Isopropyl, Kp_7 104-106^\circ, n_D^{20} = 1,4632, D_4^{20} = 0,9815, M_D = 52,50 (46,5\%)$ . — II,  $R_1 = H, R_2 = CH(CH_3)CH_2CH_3, Kp_9 125-126^\circ, n_D^{20} = 1,4634, D_4^{20} = 0,9721, M_D = 56,93 (64\%)$ . — II,  $R_1 = Methyl, R_2 = Isopropyl, Kp_7, 105-106^\circ, n_D^{20} = 1,4618, D_4^{20} = 0,9795, M_D = 57,45 (70,2\%)$ . — 4. Als Ausgangsprod. der Diaminoalkohole des Typs III dienten prim. tert. Diamine der Zus.  $R_1R_2NCH_2C(R_3R_4)NH_2$ , die durch Kondensation von sek. Aminen u. Nitroparaffinen mittels  $CH_2O$  gemäß Gleichung  $R_1R_2NH + CH_2O + HC(R_3R_4)NO_2 \rightarrow R_1R_2NCH_2C(R_3R_4)NO_2$  u. Red. erhalten wurden. Die Umsetzung der Diamine mit Äthylen- bzw. Propylenoxyd erfolgte wieder nach HORNE u. SHRINER (l. c.), nur unter Modifizierung der Temperaturbedingungen. 6-Butyl-3,6-diaza-4-methyl-1-decanol (III,  $R_1 = R_2 = n-Butyl, R_3 = R_5 = H, R_4 = CH_3$ ), aus 4-Aza-4-butyl-2-octylamin ( $[n-C_8H_{17}]_2NCH_2CH[CH_3]NH_2$ ) u. Äthylenoxyd in  $CH_3OH$  unter Eiskühlung u. 6std. Stehen am Rückfluß bis höchstens Raumtemp.,  $Kp_3 120-123^\circ, n_D^{20} = 1,4586, D_4^{20} = 0,8923, M_D = 70,39 (58\%)$ . — III,  $R_1 = R_5 = H, R_2 = Isopropyl, R_3 = R_4 = Methyl, Kp_3 120-123^\circ, n_D^{20} = 1,4632, D_4^{20} = 0,9239, M_D = 56,07 (74,5\%)$ . — 7-Butyl-4,7-diaza-5-methyl-2-undecanol (III,  $R_1 = R_2 = n-Butyl, R_3 = H, R_4 = R_5 = Methyl$ ), durch 3std. Erhitzen einer 33%ig. wss. Lsg. von 4-Aza-4-butyl-2-octylamin ( $[n-C_8H_{17}]_2NCH_2CH[CH_3]NH_2$ ) u. Propylenoxyd auf 100°,  $Kp_7 160-164^\circ, n_D^{20} = 1,4632, D_4^{20} = 0,9199, M_D = 75,20 (69,8\%)$ . — 5. N-Phenylpiperazin, aus 2,2'-Dichlordiäthylaminhydrochlorid u. Anilin erhalten, wurde mit Propylenoxyd zu  $C_6H_5N(CH_2CH_2)_2NCH_2-CHOHCH_3$  (N-Phenyl-N'-[2-oxypropyl]-piperazin) umgesetzt, F. 73,5-74° (68,5%). — 6. Das N-Oxyäthylderiv. des 5-Methylpyrrolidons konnte mittels Äthylenoxyd auf direktem Wege nicht gewonnen werden, sondern nur durch Kondensation des Na-Salzes des

Ringketons mit Äthylenchlorhydrin;  $CH_3CHCH_2CH_2CONCH_2CH_2OH$  (5-Methyl-N-[2-oxyäthyl]-pyrrolidon),  $Kp_7 144-147^\circ, n_D^{20} = 1,4480, D_4^{20} = 1,006, M_D = 38,09 (21,8\%)$ . — 7. Sek. aliph. Amine reagieren leicht mit Epichlorhydrin zu 1-Dialkylamino-3-chlorpropanol-2, deren Cl-Atom sich weiter mit einem 2. Mol Amin umsetzt unter Bldg. von 1,3-Bis-(dialkylamino)-propanol-2 (IV). 1,3-Bis-(di-n-propylamino)-propanol-2, durch langsames Einleiten von 0,5 Mol Epichlorhydrin in Di-n-propylamin unter Rühren, wobei die exotherme Rk. die Temp. auf 100° treibt u. diese dann durch Eiskühlung auf 100-120° gehalten wird, Neutralisation durch 30%ig. NaOH u. Vakuumdest. der freien Base,  $Kp_3 99-101^\circ, D_4^{20} = 0,8624, n_D^{20} = 1,4483, M_D = 80,16 (70,0\%)$ . — 1,3-Bis-(methylpropylamino)-propanol-2,  $Kp_4 88-89^\circ, D_4^{20} = 0,8822, n_D^{20} = 1,4529, M_D = 61,87 (54,7\%)$ . — 1,3-Bis-(diisopropylamino)-propanol-2,  $Kp_3 88-90^\circ, D_4^{20} = 0,8724, n_D^{20} = 1,4526, M_D = 79,92 (24,8\%)$ . — 1,3-Bis-(di-n-butylamino)-propanol-2,  $Kp_3 123-131^\circ, D_4^{20} = 0,8597, n_D^{20} = 1,4528, M_D = 98,71 (62,5\%)$ . — 1,3-Bis-(di-sek.-butylamino)-propanol-2,  $Kp_3 118-120^\circ, D_4^{20} = 0,8623, n_D^{20} = 1,4558, M_D = 98,99 (18,5\%)$ . — 8. Als beste Meth. zur Darst. von Dialkylaminoalkoxypropionitrilen erwies sich die Anlagerung tert. Aminoalkohole an Acrylsäurenitril mittels der OH-Gruppe. Prim. Oxalkylamine bzw. prim. tert. Alkylendiamine lagern dagegen die  $NH_2$ -Gruppe an das ungesätt. Nitril an unter Bldg. von Ozalkylamino- bzw. Dialkylaminoalkylaminopropionitrilen. Die Addition von 2 Moll. Nitril, z. B. an das 2-Amino-2-methylpropanol-1, wird durch das an der  $NH_2$ -Gruppe gebundene tert. C-Atom ster. verhindert. Die Nitrile wurden katalyt. bei hohem  $H_2$ -Druck zu den entsprechenden Aminen hydriert, wobei in einer Neben-Rk. auch die entsprechenden sek. Amine entstehen. Diese Rk. wird durch die Ggw. von  $NH_3$  stark zurückgedrängt, so daß entweder nur das prim. Amin oder ein trennbares Gemisch beider Amine gebildet wird, das bis zu 30% sek. Amin enthält. Verss. an Dialkylaminoalkohole Äthylenimin anzulagern, scheiterten an der größeren Stabilität des Imins im bas. Medium. — 4-Oxa-7-aza-7-propyl-1-decannitril (V,  $R = [CH_2CH_2CH_2]_2NCH_2CH_2O$ ), aus Dipropylaminoäthanol u. Acrylsäurenitril durch 2std. Rühren in Ggw. von konz. Na-Methylat-Lsg. bei Temp. unter 45°,  $Kp_3 123-125^\circ, D_4^{20} = 0,9070, n_D^{20} = 1,4401, M_D = 57,55 (66,9\%)$ . — 4-Oxa-7-aza-7-propyl-1-decylamin (VI,  $R = [CH_2CH_2CH_2]_2NCH_2-$



$CH_9O$ ), aus vorst. Nitril durch 4std. Hydrierung mit RANEY-Ni bei 100° u. 100 at H<sub>2</sub>-Druck, Kp.<sub>2</sub> 107–108°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> = 0,8743, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4468, M<sub>D</sub> = 61,58 (56,9%), daneben *Di-(4-oxa-7-aza-7-propyl-1-decyl)-amin*, (VII, R = [CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), Kp. 198 bis 200°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> = 0,8955, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4540, M<sub>D</sub> = 117,00 (28,8%). — V, R = (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, Kp.<sub>3</sub> 100–101°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> = 0,9188, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4420, M<sub>D</sub> = 48,98 (83,5%); hieraus durch Hydrierung das entsprechende *Amin* (VI), Kp.<sub>3</sub> 88–90°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> = 0,8855, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4450, M<sub>D</sub> = 52,6 (52,5%), daneben VII, R = (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, Kp.<sub>5</sub> 195 bis 196°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> = 0,9045, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4560, M<sub>D</sub> = 99,46 (30%). — V, R = [CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, Kp.<sub>3</sub> 138–140°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> = 0,8800, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4408, M<sub>D</sub> = 67,71 (53%); hieraus das entsprechende *Amin* (VI), Kp.<sub>3</sub> 129–130°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> = 0,8607, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4440, M<sub>D</sub> = 71,32 (61,5%); daneben das *sek. Amin* VII, Kp.<sub>4</sub> 205–210°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> = 0,8750, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4522, M<sub>D</sub> = 135,80 (21,6%). — 4-*Aza-6-oxo-5,5-dimethyl-hexanitril* (V, R = HOCH<sub>2</sub>C[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NH), aus 2-Methyl-2-amino-propanol-1 u. Acrylsäurenitril unter Rühren bis 60°, Krystalle aus Ae., F. 55–56° (88,5%). — 3-*Aza-2,2-dimethyl-6-amino-1-hezanol* (VI, R = HOCH<sub>2</sub>C[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NH), aus vorst. Nitril in A. analog durch Hydrierung in Ggw. von NH<sub>3</sub> (eingeführt bei 165 lbs. Druck) u. 1450 lbs. H<sub>2</sub>-Druck 3 Stdn. bei 100–110°, Kp.<sub>4</sub> 110–112°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> = 0,9740, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4760, M<sub>D</sub> = 42,30 (70%). — V, R = HOCH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)NH, Kp.<sub>3</sub> 120–122°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4652, M<sub>D</sub> = 39,36 (75%); hieraus durch Hydrierung das entsprechende *Amin* VI, Kp.<sub>3</sub> 110–111°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> = 0,9667, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4763, M<sub>D</sub> = 42,61 (66%). — V, R = HOCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)NH, Kp.<sub>3</sub> 125–127°, F. 35–36° (73%); hieraus durch Hydrierung das *Amin* VI, Kp.<sub>3</sub> 109–110°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> = 0,9658, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4798, M<sub>D</sub> = 47,05 (73,8%). — V, R = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHNHC<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH, Kp.<sub>3</sub> 104 bis 105°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> = 0,8957, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4519, M<sub>D</sub> = 55,11 (56,7%); hieraus durch Hydrierung das entsprechende *Amin* VI, Kp.<sub>2</sub> 88–89°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> = 0,8663, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4582, M<sub>D</sub> = 58,91 (67%). (J. org. Chemistry 10. 243–54. Mai 1945. Lafayette, Ind., Purdue Univ.) HERB. 528

C. Ernst Redemann, F. O. Rice, R. Roberts und H. P. Ward, *Diazomethan*. Die Darst. erfolgt aus Mesityloxyd über *N-Nitroso-β-methylaminoisobutylmethylketon* (I), das durch Einw. von Na-Alkoholat in Diazomethan u. Mesityloxyd gespalten wird. — 196 g Mesityloxyd werden unterhalb 20° zu 250 cm<sup>3</sup> wss. 30%ig. Methylaminlg. gegeben. Nach 30 Min. werden zu der Lsg. bei 10° 200 cm<sup>3</sup> Eisessig u. anschließend 300 cm<sup>3</sup> 8nNaNO<sub>2</sub>-Lsg. zugefügt. Nach 6 Stdn. wird die ölige Schicht mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet u. I im Vakuum dest., Kp.<sub>15</sub> 101°, Kp.<sub>3</sub> 111°, Kp.<sub>6</sub> 119°, Ausbeute 221–257 g. — Für die Darst. von *Diazomethan* werden 2 Methoden beschrieben. *Isopropylnatriummethode*. Eine Lsg. von 15,8 g I in 80 cm<sup>3</sup> Ae. u. 12 cm<sup>3</sup> Isopropylalkohol wird mit 30 cm<sup>3</sup> Isopropylnatriumlg. (1 g Na in 100 cm<sup>3</sup> Isopropylalkohol) bei 70–75° erwärmt unter gleichzeitiger Dest. von Ae. u. Diazomethan. Ausbeute 1,9–2,5 g. — *Cyclohexylnatriummethode*. Es werden 4 g Na in 100 cm<sup>3</sup> Cyclohexanol gelöst. Zu dieser Lsg. werden bei 10° 300 cm<sup>3</sup> Ae. u. eine Lsg. von 49 g I in 600 cm<sup>3</sup> Ae. zugegeben. Das Gemisch wird bei 50–55° erwärmt, wobei Diazomethan mit Ae. überdestilliert. Ausbeute 10–11 g. (Org. Syntheses 25. 28–33. 1945.)

TROFIMOW. 538

Lawrence H. Amundsen, Karl W. Krantz und James J. Sanderson, *β-Di-n-butylamino-äthylamin*. Die Darst. erfolgt durch Einw. von alkoh. NH<sub>3</sub>-Lsg. auf Di-n-butylamino-äthylbromidhydrobromid (I). — 49 g I werden mit alkoh. NH<sub>3</sub>-Lsg. (erhalten durch Einleiten von 41 g NH<sub>3</sub> in 325 cm<sup>3</sup> 90%ig. A.) 6 Tage verschlossen bei Raumtemp. stehengelassen. Die Lsg. wird dann zu einer kryst. Paste eingedampft u. mit einer Lsg. von 16 g NaOH in 18 cm<sup>3</sup> W. versetzt. Nach Zugabe von 10 cm<sup>3</sup> W. zur Auflsg. von NaBr wird dreimal mit je 50 cm<sup>3</sup> Bzl. extrahiert. Nach Abtreiben des Lösungsm. wird im Vakuum fraktioniert, Kp.<sub>13</sub> 100–103°; Ausbeute 11–14,7 g. (Org. Syntheses 23. 23–24. 1943.)

TROFIMOW. 548

Lawrence H. Amundsen und James J. Sanderson, *γ-Di-n-butylaminopropylamin*. Die Darst. erfolgt aus *γ*-Brompropylphthalimid (I) u. Di-n-butylamin (II) über *γ-Di-n-butylaminopropylphthalimid* (III), das mit HCl in *γ-Di-n-butylaminopropylamin*dihydrochlorid (IV) u. Phthalsäure gespalten wird. — Eine Lsg. von 107 g I in 240 cm<sup>3</sup> Xylol wird 10 Stdn. bei 140–150° mit 107 g II behandelt. Nach Abkühlen wird II-Hydrobromid filtriert u. Xylol im Filtrat abdestilliert. Das ölige III wird mit 20 cm<sup>3</sup> W. u. 120 cm<sup>3</sup> 12n HCl 6 Stdn. bei 140–150° behandelt. Phthalsäure wird nach Abkühlen getrennt u. W. + HCl aus dem Filtrat verdampft. Der aus IV bestehende braune ölige Rückstand wird mit einer Lsg. von 80 g KOH in 80 cm<sup>3</sup> W. behandelt, das ganze mit 300 cm<sup>3</sup> Bzl. extrahiert u. der Extrakt mit 50 g KOH getrocknet. Nach Abtreiben des Lösungsm. wird das Amin im Vakuum fraktioniert, Kp.<sub>5-6</sub> 108–110,5°, Kp.<sub>2</sub> 98–100°, Ausbeute 57–60 g. (Org. Syntheses 24. 44–46. 1944.)

TROFIMOW. 548

S. M. McElvain und D. Kundiger, *Bromacetal*. Die Darst. erfolgt durch Bromierung von Vinylacetat in alkoh. Lsg. bei –10°. Das Reaktionsgemisch wird in Eiswasser ge-

gossen, die untere Schicht von Bromacetal u. Äthylacetal mit kaltem W. u. 10%ig. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. gewaschen, mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet u. im Vakuum fraktioniert. Kp.<sub>15</sub> 62—63°, Kp.<sub>30</sub> 84—85°, Ausbeute 62—64%. (Org. Synthesen 23. 8—10. 1943.) TROFIMOW. 582

C. F. H. Allen und J. H. Clark, *Aminoacetal*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Darst. erfolgt durch Einw. von NH<sub>3</sub> auf Bromacetal. — Eine Lsg. von 197 g Bromacetal in 250 cm<sup>3</sup> absol. A. wird in einem Druckgefäß mit Trockeneis + Aceton gekühlt u. 300 g fl. NH<sub>3</sub> zugegeben. Das Gefäß wird bis 120—130° erhitzt u. 12 Stdn. geschüttelt, wobei der Druck bis 161 at ansteigt. Nach Abkühlen wird das Reaktionsgemisch filtriert u. A. abdestilliert. Der fl. Rückstand wird in 1,5 Liter Ae. gelöst, mit 125 g KOH getrocknet u. im Vakuum dest., die Fraktion Kp.<sub>15</sub> 180° wird bei n. Druck fraktioniert. Kp. 161—162°, Ausbeute 43—52 g. (Org. Synthesen 24. 3—6. 1944.) TROFIMOW. 582

Anthony R. Ronzio und T. D. Waugh, *Glyoxalbisulfit*. *Glyoxal* wird durch Oxydation von Acetaldehyd mit Selensäure erhalten. — Ein Gemisch aus 222 g Selensäure, 270 cm<sup>3</sup> Paraldehyd, 540 cm<sup>3</sup> Dioxan u. 40 cm<sup>3</sup> 50%ig. Essigsäure wird 6 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Die Lsg. wird filtriert u. Paraldehyd u. Dioxan mit Dampf abgetrieben, die Selensäure mit 25%ig. Pb-Acetat-Lsg. gefällt u. Pb als PbS abgetrennt. Das wasserklare Filtrat wird auf 150 cm<sup>3</sup> eingeeengt u. *Glyoxalbisulfit* mit einer Na-Bisulfit-Lsg., hergestellt aus 312 g NaHSO<sub>3</sub> in 2,1 Liter warmem W. u. Zugabe von 1,4 Liter 95%ig. A., gefällt. Ausbeute 350—360 g. (Org. Synthesen 24. 61—64. 1944.) TROFIMOW. 589

F. P. Pingert, *Acroleinacetal* und  $\beta$ -Äthoxypropionaldehydacetal. Die Darst. erfolgt durch Einw. von A. auf Acrolein in Ggw. von HCl. — Zu einer Lsg. von 158 g Acrolein in 450 cm<sup>3</sup> absol. A. werden bei 0° 50 cm<sup>3</sup> absol. A. mit 2 g HCl zugegeben u. das Gemisch 48—60 Stdn. stehengelassen. Nach Zugabe von 0,5—1 g CuCO<sub>3</sub> wird die Fl. im Vakuum mit einer FENSKE-Kolonne fraktioniert. *Acroleinacetal*, Kp.<sub>18</sub> 40°, Kp.<sub>24</sub> 45°, Kp.<sub>26</sub> 52°, Ausbeute 89—108 g. —  $\beta$ -Äthoxypropionaldehydacetal, Kp.<sub>14</sub> 78°, Kp.<sub>21</sub> 80—84°, Kp.<sub>32</sub> 92°, Ausbeute 104—132 g. — Beschreibung der elektr. geheizten FENSKE-Kolonne. (Org. Synthesen 25. 1—4. 1945.) TROFIMOW. 592

Alfred Russell und R. L. Kenyon, *Pseudojonon*. Die Darst. erfolgt durch Kondensation von Citral u. Aceton in Ggw. von Na-Äthylat u. Alkohol. — Das zur Darst. verwendete techn. Citral wird vorher über die Bisulfitverb. gereinigt. Kp.<sub>3</sub> 84—85°, Kp.<sub>5</sub> 93—95°. — Zu einem Gemisch von 203 g reinem Citral u. 800 g Aceton wird bei —5° eine Lsg. von 9,2 g Na in 200 cm<sup>3</sup> absol. A. zugegeben. Nach Zugabe von 30 g Weinsäure wird der Acetonüberschuß mit Dampf abdestilliert. Die obere Schicht des Rückstandes wird mit dreifacher Menge 25%ig. NaHSO<sub>3</sub>-Lsg. 5—6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird das mit Bisulfit nichtumgesetzte Material mit Ae. extrahiert. Die wss. Lsg. von Pseudojononbisulfit wird mit 10%ig. NaOH zers. u. Pseudojonon mit Ae. aufgenommen. Nach Abtreiben des Ae. wird das hellgelbe *Pseudojonon* im Vakuum dest., Kp.<sub>2</sub> 114—116°, Kp.<sub>4</sub> 124—126°. Ausbeute 120—130 g. (Org. Synthesen 23. 78—82. 1943.) TROFIMOW. 613

Samuel Natelson und Sidney Gottfried, *Äthylbromacetal*. Die Darst. von *Äthylbromacetal* (I) erfolgt durch Bromierung von Essigsäure u. anschließende Veresterung der Bromessigsäure (II) mit Äthylalkohol. — Ein Gemisch von 1 Liter Eisessig u. 200 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid wird nach Zugabe von 1 cm<sup>3</sup> Pyridin beim Sieden mit 360 cm<sup>3</sup> Brom bromiert. Das Reaktionsgemisch wird weiter erhitzt, bis es farblos ist. Nach Abkühlen wird Acetanhydrid durch Zugabe von 75 cm<sup>3</sup> W. zers., Essigsäure u. W. bei 35 mm abgetrieben. Der Rückstand von II kann fraktioniert werden, Kp.<sub>30</sub> 108—110°, Ausbeute 775 bis 825 g. — II wird mit 610 cm<sup>3</sup> A. in Ggw. von 1,5 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 950 cm<sup>3</sup> Bzl. unter Rückfluß verestert bei gleichzeitiger Abtreibung des Reaktionswassers mit Bzl.; das Reaktionsgemisch wird mit W. u. 1%ig. NaHCO<sub>3</sub> gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet u. fraktioniert. Kp.<sub>75</sub> 154—155°, Ausbeute 818 g. (Org. Synthesen 23. 37—41. 1943.) TROFIMOW. 622

S. M. McElvain und D. Kundiger, *Ketendiäthylacetal*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Darst. erfolgt durch Einw. von K-tert.-Butylat auf Bromacetal. — 39,1 g K werden in 650 g absol. tert.-Butylalkohol unter Rückfluß gelöst, nach Abkühlen 198 g Bromacetal zugegeben u. tert.-Butylalkohol auf dem Ölbad bei 120—130° abdest.; aus dem Rückstand wird *Ketendiäthylacetal* im Vakuum bei 200 mm fraktioniert. Kp.<sub>200</sub> 83—86°, Ausbeute 78 bis 87 g. (Org. Synthesen 23. 45—47. 1943.) TROFIMOW. 622

Robert H. Baker und Frederick G. Bordwell, *tert.-Butylacetal*. Die Darst. erfolgt aus tert.-Butylalkohol u. Acetanhydrid in Ggw. von ZnCl<sub>2</sub>. — 200 cm<sup>3</sup> tert.-Butylalkohol u. 200 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid werden mit 0,5 g ZnCl<sub>2</sub> 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht u. das Gemisch durch eine 20 cm VIGNEUX-Kolonne bis 110° dest., das Destillat mit W. u. 10%ig. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. gewaschen, mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet u. tert.-Butylacetal fraktioniert. Kp. 95 bis 96°, Ausbeute 129—148 g. (Org. Synthesen 24. 18—19. 1944.) TROFIMOW. 644



**C. R. Hauser, B. E. Hudson, B. Abramovitch und J. C. Shivers, tert.-Butylacetat.** (Vgl. vorst. Ref.) Die Darst. erfolgt aus tert.-Butylalkohol u. Acetylchlorid in Ggw. von Dimethylanilin u. 200 cm<sup>3</sup> Ae. werden 113 cm<sup>3</sup> Acetylchlorid zugegeben u. 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird der feste Rückstand mit 200 cm<sup>3</sup> W. gelöst, die Äthylätherschicht mit kalter 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> extrahiert, mit gesätt. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. gewaschen u. mit 10 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abdest. des Lösungsm. wird das Acetat fraktioniert. Kp. 95–98°, Ausbeute 110–129 g. — Nach Angaben der Vff. können in gleicher Weise folgende tert.-Butylester hergestellt werden: *tert.-Butylpropionat*, Kp. 117 bis 118,5°; *tert.-Butylisobutyrate*, Kp. 127–128,3°; *tert.-Butylisovalerianat*, Kp. 154–157°; *tert.-Butylcinnamat*, Kp.<sub>6</sub> 144°; *tert.-Butylchloracetat*, Kp.<sub>11</sub> 48–49°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4259 bis 1,4260. (Org. Syntheses 24, 19–21. 1944.) TROFIMOW. 644

**R. E. Kent und S. M. McElvain, Isobutyramid.** Die Darst. erfolgt durch Einw. von konz. NH<sub>4</sub>OH auf Isobutyrylchlorid (I), das durch Chlorierung von Isobuttersäure mit SOCl<sub>2</sub> erhalten wird. — Zu 542 g SOCl<sub>2</sub> werden unter Köhlen tropfenweise 352 g Isobuttersäure zugegeben, das Gemisch 30 Min. bis 80° erwärmt u. I fraktioniert. Kp. 90–92°, Ausbeute 384 g. — Zu 1,25 Liter konz. NH<sub>4</sub>OH werden bei 15° tropfenweise 318 g I zugegeben u. das Reaktionsgemisch eingedampft. Der Rückstand wird 10 Min. mit 2 Liter Äthylacetat gekocht u. heiß filtriert. *Isobutyramid* wird beim Abkühlen auf 0° auskristallisiert. Glänzende Nadeln, F. 127–129°, Ausbeute 203–215°. (Org. Syntheses 25, 58–60. 1945.) TROFIMOW. 647

**R. E. Kent und S. M. McElvain, Isobutyronitril.** (Vgl. vorst. Ref.) Die Darst. erfolgt durch Einw. von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf Isobutyramid. — Ein Gemisch von 308 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. 174 g Isobutyramid wird 8–10 Stdn. bei 200–220° erhitzt unter gleichzeitiger Dest. des gebildeten Nitrils. Das Rohprod. wird mit 10–15 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> redest., farbloses Prod., Kp.<sub>760</sub> 99–102°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,3713, Ausbeute 96–120 g. (Org. Syntheses 25, 61–62. 1945.) TROFIMOW. 647

**Edward Rietz, Vinylessigsäure.** Die Darst. erfolgt durch Hydrolyse von Allylcyanid. — 67 g Allylcyanid werden mit 100 cm<sup>3</sup> konz. HCl erhitzt, nach 15 Min. 100 cm<sup>3</sup> W. zugegeben u. die Säureschicht abgetrennt. Die wss. Schicht wird mit Ae. ausgezogen. Nach Abtreiben des Lösungsm. wird im Vakuum destilliert. Kp.<sub>6</sub> 70–72°, Ausbeute 50–53 g. Zur Herst. eines reinen Präp. werden 45 g Vinylessigsäure in einer Lsg. von 24 g NaOH in 80 cm<sup>3</sup> W. bei 8–15° gelöst, das Na-Salz mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zers. u. die Säure mit Chlf. aufgenommen. Kp.<sub>12</sub> 69–70°. (Org. Syntheses 24, 96–99. 1944.) TROFIMOW. 659

**Lee Irvin Smith, W. W. Prichard und Leo J. Spillane, β,β-Dimethylacrylsäure.** Die Darst. erfolgt aus 200 cm<sup>3</sup> Dioxan, 100 g Mesityloxyd u. 4,6 Mol KOCl in 3 Liter W.; nach Beendigung der Rk. werden 5 g NaHSO<sub>3</sub> zugegeben u. dann unter Rühren mit 200 cm<sup>3</sup> 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert. Nach Abkühlen wird das Gemisch mit Ae. extrahiert u. nach Abtrennung des Ae. im Vakuum destilliert. Kp.<sub>20</sub> 100–106°, F. 60–65°, aus PAe. F. 66–67,5°. (Org. Syntheses 23, 27–29. 1943.) TROFIMOW. 660

**J. W. McCutcheon, Linolsäure.** Die Darst. erfolgt durch Verseifung von Sonnenblumensamenöl. Aus dem Fettsäuregemisch wird Linolsäure durch Bromierung in *Tetrabromstearinsäure* (I) übergeführt, diese mit Zink debromiert u. mit A. zu *Linolsäureäthylester* (II) verestert. II wird zu *Linolsäure* verseift. — 110 cm<sup>3</sup> Sonnenblumensamenöl werden mit einer heißen Lsg. von 40 g KOH in 250 cm<sup>3</sup> Glycerin bei 120–140° verseift, die Fettsäuren mit 150 cm<sup>3</sup> 25%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 200 cm<sup>3</sup> W. getrennt u. in 2 Liter PAe. gelöst. Durch Abkühlen auf 0–10° werden die gesätt. Säuren ausgeschieden. Das Filtrat wird bei 10–15° mit 30,7 cm<sup>3</sup> Br<sub>2</sub> versetzt, die gebildete I mit PAe. gewaschen u. aus 90–100 cm<sup>3</sup> Äthylchlorid umkristallisiert. Nadelartige Krystalle, F. 114,7–115,2°; Ausbeute 35–40 g. — 26–30 g I werden in 85 cm<sup>3</sup> absol. A. mit 30 g Zink debromiert u. mit 4n alkoh. HCl-Lsg. verestert. Das Gemisch wird in gesätt. Salzlsg. gegossen, die Esterschicht mit 300 cm<sup>3</sup> 0,5%ig. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. u. mit W. gewaschen, u. der neutrale Ester im Vakuum destilliert. Kp.<sub>2,5</sub> 175°, Kp.<sub>6</sub> 193°, JZ. 162,3–162,5; n<sub>D</sub><sup>48</sup> = 1,4489; D<sub>15</sub><sup>4</sup> = 0,8846. Wasserhell; Ausbeute 12–15 g. — II wird mit 200 cm<sup>3</sup> 5%ig. NaOH-Lsg. verseift. Die gebildete Gallerte wird in 200 cm<sup>3</sup> warmem W. gelöst, CO<sub>2</sub> eingeleitet u. mit 50 cm<sup>3</sup> verd. (1:1) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert. Linolsäure wird unter CO<sub>2</sub> aufbewahrt; Ausbeute 10–12 g; F. –8 bis –9°. (Org. Syntheses 22, 75–81. 1942.) TROFIMOW. 664

**J. W. McCutcheon, Linolensäure.** (Vgl. vorst. Ref.) Als Ausgangsmaterial dient Lein-samenöl. Aus dem Fettsäuregemisch wird *Linolensäure* durch Bromierung in *Hexabromstearinsäure* (I) übergeführt. Krystalle aus Dioxan, F. 181,5–181,9°; I wird mit Zn debromiert u. mit 4n alkoh. HCl-Lsg. zu *Linolensäureäthylester* verestert. Kp.<sub>2,5</sub> 174°, Kp.<sub>6,5</sub> 198°. — Durch Verseifung mit alkoh. NaOH-Lsg. wird Linolensäure erhalten, F. –17 bis –16°. (Org. Syntheses 22, 82–86. 1942.) TROFIMOW. 664

**C. F. H. Allen und J. van Allan, Sorbinsäure.** Die Darst. erfolgt aus Crotonaldehyd u. Malonsäure in Pyridinlösung. — Ein Gemisch von 80 g Crotonaldehyd, 120 g Malon-

säure u. 120 g Pyridin wird 3 Stdn. auf dem Dampfbad unter Rückfluß erhitzt. Das im Eis abgekühlte Reaktionsgemisch wird mit 42,5 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 100 cm<sup>3</sup> W. angesäuert u. die gebildete Sorbinsäure aus W. umkryst., F. 134°, Ausbeute 36—41 g. (Org. Syntheses 24. 92—94. 1944.) TROFIMOW. 672

George C. Harrison und Harvey Diehl, *β*-Äthoxyäthylbromid. Die Darst. erfolgt durch Einw. von PBr<sub>3</sub> auf *β*-Äthoxyäthylalkohol (I). — 630 g I werden langsam unter Rühren mit 600 g PBr<sub>3</sub> versetzt. Das Gemisch wird dest. u. das über 150° sd. Destillat in 1 Liter W. aufgefangen. Das Bromid wird mit 10 g CaCl<sub>2</sub> getrocknet u. fraktioniert. Kp.<sub>760</sub> 125 bis 127°; Ausbeute 660—670 g. (Org. Syntheses 23. 32—33. 1943.) TROFIMOW. 680

George C. Harrison und Harvey Diehl, *β*-Äthoxypropionitril. (Vgl. vorst. Ref.) Darst. durch Einw. von NaCN auf *β*-Äthoxyäthylbromid (I). — Zu einer Lsg. von 175 g NaCN in 125 cm<sup>3</sup> dest. W. wird unter Rühren innerhalb 15 Min. eine Lsg. von 535 g von I in 260 cm<sup>3</sup> 95%ig. A. zugegeben. Das Gemisch wird bei 140° fraktioniert destilliert. Die Fraktion 95 bis 140° wird mit Bzl. extrahiert u. der Extrakt zum abgekühlten Rückstand gegeben. Das Gemisch wird filtriert u. destilliert. Es wird die Fraktion 169—174° gesammelt; Ausbeute 178—200 g. (Org. Syntheses 23. 33—34. 1943.) TROFIMOW. 680

Erik Larsson, *Über β-Thionylpropionsäure*. Herst. u. Eigg. der *β*-Thionylpropionsäure, OS=(CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·COOH)<sub>2</sub> (I). I wurde durch Oxydation von *β*-Thiodipropionsäure, S=(CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·COOH)<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hergestellt. Von HBr in Eisessig wird I zu *β*-Thiodipropionsäure red.; diese Rk. kann zur quantitativen Best. der Säure verwendet werden (vgl. C. 1938. I. 2596). Aus saurer wss. Jodidlsg. macht I Jod frei; die Rk. wird durch H<sup>+</sup> katalysiert (kinet. Unters. in 2n HCl bei 20° s. Tabelle). I oxydiert Thioglykolsäure u. Mercaptopropionsäure zu den entsprechenden Disulfidsäuren u. wird dabei zu *β*-Thiodipropionsäure reduziert. Die Rk. wird durch H<sup>+</sup> katalysiert, verläuft aber in verd. wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. zu langsam für eine kinet. Untersuchung. Orientierende Messungen der Geschwindigkeit der Rk. zwischen I u. Thioglykolsäure in 5n HCl bei 60° (s. Tabelle). Beim Erhitzen von I in 5n HCl Zers. (Zunahme des Bromatverbrauches der Lsg. von 2 Äquivalent Bromat je Mol auf 3 Äquivalente). Dabei entstehen *β*-Thiodipropionsäure, *β*-Dithiodipropionsäure, *β*-Oxypropionsäure u. Propionsäure-*β*-sulfonsäure, wahrscheinlich mit RSOH (R = CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·COOH) als Zwischenstufe, wobei von 3 möglichen Reaktionsweisen die gleichzeitige Bldg. dieser Säuren nur ein Ablauf mit der Bruttork. 4 R<sub>2</sub>SO + 2 H<sub>2</sub>O = RSO<sub>2</sub>OH + R<sub>2</sub>S + R<sub>2</sub>S<sub>2</sub> + 3 HO·R erklären kann (dieser entspricht auch am besten der gefundene Bromatverbrauch). In heißer konz. HCl gibt I außer den in 5n HCl erhaltenen Prodd. *β*-Sulfondipropionsäure. Bei der Trockendest. wird im Destillat Acrylsäure nachgewiesen; die Zers. erfolgt über *β*-Oxypropionsäure.

Versuche: *β*-Thiodipropionsäure wird aus *β*-Chlorpropionsäure hergestellt. Aus Äthylacetat + PAe., F. 133°. *β*-Thionylpropionsäure, aus in möglichst wenig Aceton gelöster *β*-Thiodipropionsäure durch Oxydation im Eisessig mit Perhydrol. Aus W. große, glasklare Krystalle, F. 114°, schwer lösl. in Aceton, Ae. u. Äthylacetat. Best. von *β*-Thiodipropionsäure u. von I durch Bromattitration. Näheres im Original. *Dithiodiglykolsäure*, durch Umsetzung von I mit Thioglykolsäure in 5n HCl, F. 105°. Sehr leicht lösl. in Wasser. *β*-Dithiodipropionsäure, entsprechend aus I + *β*-Mercaptopropionsäure, F. 155°, sehr schwer lösl. in Wasser. *Propionsäure-β-sulfonsäure*, durch Erhitzen von I in 5n HCl, als Ba-Salz isoliert. *β*-Sulfondipropionsäure, durch 6std. Erhitzen von I mit 5n HCl oder 2std. Erhitzen mit konz. HCl, aus W., F. 224°. *β*-Oxypropionsäure, durch Erhitzen von I in 5n HCl, aus Ae., sirupöses Öl. *β*-Acetoxypropionsäure, Kp.<sub>15</sub> 134—135°. (Svensk kem. Tidskr. 55. 29—35. Febr. 1943. Göteborg, Chalmers T H, Organ.-chem. Labor.)

V. DECHEND. 680

Alexander R. Surrey, *Malonitril*. Die Darst. erfolgt durch Einw. von POCl<sub>3</sub> auf Cyanacetamid. — Zu einem Gemisch von 1260 g Cyanacetamid, 1 kg Salz u. 5 Liter Äthylendichlorid werden 800 cm<sup>3</sup> POCl<sub>3</sub> zugegeben u. 8 Stdn. auf einem Ölbad unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird das Salz abgetrennt, das Lösungsm. abgetrieben u. *Malonitril* im Vakuum fraktioniert. Kp.<sub>25</sub> 118—118°, Kp.<sub>3</sub> 92—94°, Ausbeute 570—654 g. (Org. Syntheses 25. 63—64. 1945.) TROFIMOW. 694

Arthur C. Cope und Evelyn M. Hancock, *Äthyl-(1-äthylpropyliden)-cyanacetat*. Die Darst. erfolgt durch Kondensation von Diäthylketon u. Äthylcyanacetat. — 67,8 g Äthylcyanacetat, 56,8 g Diäthylketon, 9,2 g Ammoniumacetat, 30 g Eisessig u. 100 cm<sup>3</sup> Bzl. werden 24 Stdn. bei 160—165° unter Rückfluß u. gleichzeitiger Abtreibung des W. erhitzt. Die Lsg. wird nach dem Abkühlen mit 10%ig. NaCl-Lsg. gewaschen, Bzl. im Vakuum abdest. u. der Rückstand mit einer Lsg. von 78 g NaHSO<sub>3</sub> in 310 cm<sup>3</sup> W. 2 Stdn. geschüttelt. Die entstandene trübe Lsg. wird mit 500 cm<sup>3</sup> W. verd. u. das überschüssige Äthylcyanacetat mit Bzl. extrahiert. Die Bisulfidlsg. wird tropfenweise mit eiskalter Lsg. von 32 g NaOH in 130 cm<sup>3</sup> W. versetzt, der Ester in Bzl. aufgenommen u. im Vakuum



destilliert. Kp.<sub>1</sub> 88—89°, Kp.<sub>12</sub> 123—125°, Kp.<sub>25</sub> 135—137°, Ausbeute 65—75 g. (Org. Synthesen 25. 46—48. 1945.) TROFIMOW. 694

**Evelyn M. Hancock und Arthur C. Cope**, *Äthyl-(1-äthylpropenyl)-methylcyanacetat*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Darst. erfolgt durch Alkylierung von Äthyl-(1-äthylpropenyl)-cyanacetat (I). — Zu einer Na-Äthylat-Lsg., hergestellt aus 9,2 g Na u. 400 cm<sup>3</sup> absol. A., werden unter Rühren bei -5° 72,4 g I u. nach 20 Min. 62,5 g Methyljodid zugegeben. Die Lsg. wird 15—30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird mit 1 Liter W. verd. u. die Esterschicht im Vakuum destilliert. Die Fraktion Kp.<sub>10</sub> 95—118° wird 4 Stdn. mit 100 cm<sup>3</sup> 20%ig. NaHSO<sub>3</sub>-Lsg. geschüttelt u. wieder fraktioniert. Kp.<sub>8</sub> 112—113°, Ausbeute 63,5—68 g. (Org. Synthesen 25. 44—46. 1945.) TROFIMOW. 694

**James Cason**, *β-Carbomethoxypropionylchlorid*. Die Darst. erfolgt durch Einw. von SOCl<sub>2</sub> auf *Bernsteinsäuremonomethylester* (I), welcher durch Veresterung von Bernsteinsäureanhydrid (II) mit Methylalkohol erhalten wird. — Ein Gemisch von 400 g II u. 194 cm<sup>3</sup> Methylalkohol wird 35 Min. unter Rückfluß erwärmt, der Methylalkoholüberschuß abdest. u. der Rückstand eingengt. Der beim Abkühlen auskryst. I wird im Vakuum getrocknet. F. 57—58°, Ausbeute 502—507 g. — 264 g I werden mit 290 g SOCl<sub>2</sub> 3 Stdn. bei 30—40° erwärmt, der SOCl<sub>2</sub>-Überschuß abdest. u. *β-Carbomethoxypropionylchlorid* im Vakuum destilliert. Farbloses Prod., Kp.<sub>13</sub> 92—93°, Ausbeute 270—278 g. (Org. Synthesen 25. 19—22. 1945.) TROFIMOW. 695

**Robert E. Kent und S. M. McElvain**, *β-Methylglutarsäure*. Die Darst. von *β-Methylglutarsäure* (I) erfolgt durch Verseifung von *α,α'-Dicyan-β-methylglutarsäureamid* (II). — *Darst. von II*. Zu einer Lsg. von 520 g Cyanacetamid in 3,4 Liter W. werden bei 10° 137,5 g Acetaldehyd u. 20 cm<sup>3</sup> Piperidin zugegeben. Nach 2 Stdn. wird das Gemisch ausgefroren, der Nd. von II mit kaltem W. gewaschen. F. 152—157°, Ausbeute 420—425 g. — *Darst. von I*. 400 g II werden in 1 Liter konz. HCl durch Erwärmen gelöst, mit 1 Liter W. verd. u. 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Lsg. wird mit NaCl gesätt. u. 5 mal mit 600 cm<sup>3</sup> Ae. extrahiert, die Äthylätherauszüge mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet u. Ae. abdestilliert. Die rohe Säure wird aus 250 cm<sup>3</sup> 10%ig. HCl umkrystallisiert. F. 85—86°, Ausbeute 238 bis 240 g. (Org. Synthesen 23. 60—62. 1943.) TROFIMOW. 698

**B. S. Biggs und W. S. Bishop**, *Sebacinsäurenitril und ω-Cyanpelargonsäure*. Die beiden Verbb. entstehen bei der Zers. von *Sebacinsäureamid* (I), das durch Erhitzen von *Sebacinsäure* mit Harnstoff gebildet wird. — 505 g *Sebacinsäure* u. 180 g Harnstoff werden 4 Stdn. unter Rühren bei 160° erhitzt u. dann die Temp. auf 220° erhöht. Das Gemisch wird bei 340° dest., das Destillat nach Zugabe von 500 cm<sup>3</sup> Ae. 3 mal mit 5%ig. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. extrahiert. Nach Abtreibung des Ae. wird *Sebacinsäurenitril* im Vakuum dest., Kp.<sub>12</sub> 185—188°, Kp.<sub>16</sub> 201—203°, Ausbeute 190—200 g. — Die ammoniakal. Lsg. wird nahe zum Sieden erhitzt, mit konz. HCl neutralisiert u. *Sebacinsäure* mit heißer BaCl<sub>2</sub>-Lsg. gefällt. Das beim Abkühlen des Filtrates ausgeschiedene Ba-Salz der Cyansäure wird in 1 Liter heißem W. gelöst u. die Lsg., desgl. das Filtrat, mit konz. HCl angesäuert, wobei *ω-Cyanpelargonsäure* als Öl ausscheidet. F. 48—49°, Ausbeute 146—155 g. Die aus dem Ba-Salz erhaltene Säure hat F. 51—52°. (Org. Synthesen 25. 95—98. 1945.) TROFIMOW. 700

**W. S. Bishop**, *Sebacinsäuredimethylester*. Die Darst. erfolgt über *ω-Carbomethoxy-pelargonylchlorid* (I) aus *Sebacinsäuremonomethylester* (II). Ein Gemisch von 216 g II u. 147 g SOCl<sub>2</sub> wird 5 Stdn. auf einem Dampfbad erwärmt u. das überschüssige SOCl<sub>2</sub> abdestilliert. Der aus I bestehende Rückstand wird im Vakuum dest., Kp.<sub>10</sub> 158—160°, Ausbeute 194—201 g. — Zu 2,5 Liter konz. NH<sub>4</sub>OH wird bei 8° unter Rühren I zugegeben. Der ausgeschiedene *Sebacinsäuredimethylester* wird mit kaltem W. gewaschen u. 3 Tage im Vakuum getrocknet. F. 72—74°, Ausbeute 200—204 g. (Org. Synthesen 25. 71—72. 1945.) TROFIMOW. 700

**W. S. Bishop**, *Methyl-ω-cyanpelargonat*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Darst. erfolgt durch Einw. von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf *Sebacinsäuredimethylester*. — Zu einer warmen Lsg. von 190 g *Sebacinsäuredimethylester* in 200 cm<sup>3</sup> Tetrachloräthan werden 2 mal 95 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zugegeben u. das Gemisch 30 Min. bei 145° erhitzt u. dekantiert. Der Rückstand wird nochmals mit 200 cm<sup>3</sup> Tetrachloräthan erhitzt u. die Fl. dekantiert. Nach Abtreiben des Lösungsm. wird das Nitril im Vakuum dest., Kp.<sub>1</sub> 121—124°, Kp.<sub>5</sub> 154°, Kp.<sub>14</sub> 170°, Ausbeute 119 bis 124 g. (Org. Synthesen 25. 69—70. 1945.) TROFIMOW. 700

**A. Weissberger und C. J. Kibler**, *Methyl-ω-cyanpelargonat (Brenztraubensäuremethylester)*. Die Darst. des Esters erfolgt aus *Brenztraubensäure* nach der Alkoholdampf-Meth. mit p-Toluolsulfonsäure als Katalysator. — Eine Lsg. von 88 g *Brenztraubensäure*, 128 g absol. Methylalkohol, 350 cm<sup>3</sup> Bzl. u. 0,2 g p-Toluolsulfonsäure wird in einem Kolben mit einer CLARKE-RAHRS-Methylesterkolonne 2 Tage unter Rückfluß auf einem Ölbad bei 150 bis 155° erhitzt. Die Temp. am oberen Ende der Kolonne beträgt 59—60°. Die untere

Schicht in der Kolonne wird laufend abgelassen u. der Ester bei n. Druck fraktioniert. Kp. 136—140°, Ausbeute 66—73 g. Der Ester hydrolysiert leicht. (Org. Synthesen **24**, 72—75, 1944.) TROFIMOW. 792

**J. W. Cornforth** und **R. H. Cornforth**, *Äthylketoglutaconat*. Das *Äthylketoglutaconat*, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O·CO·CH:CH·CO·CO·OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>, wird in geringer Ausbeute durch Oxydation von *Athylglutarat* mit SeO<sub>2</sub> in Eisessig erhalten. Die Reinigung erfolgt über die N-Bisulfitverb., hellgelbe, bewegliche Fl., Kp.<sub>0,1</sub> 98°. — 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus A. tiefgelbe, glänzende Krystalle, F. 147—148°. Die Schmelze der Verb. ist hellgrün. — Das Absorptionsspektr. in Ae., gemessen von **F. B. Strauss**, zeigt  $\lambda_{\max} = 2280 \text{ \AA}$ ;  $\epsilon_{\max}^{\text{molar}} = 9730$ . In Methanol ist  $\epsilon_{\text{molar}} = 3670$  bei 2290 Å. Das Fehlen der Carbonylbande weist hier auf eine Addition von CH<sub>3</sub>OH an die Ketogruppe hin. (J. chem. Soc. [London] 1946, 755. Aug. Oxford, Dyson Perrins Labor.) HENKEL. 801

**C. F. H. Allen** und **Alan Bell**, *Äthylnitrotricarboxylat*. Die Darst. des Esters erfolgt bei Einw. von Äthylchlorcarbonat u. Na auf Urethan. — Ein Gemisch von 450 g Urethan, 7,5 Liter Ae. u. 218 g Na wird einige Stdn. bis zur Bldg. eines gelatinösen weißen Nd. erwärmt u. dann noch 2 Stdn. unter Rückfluß gerührt. Nach Abkühlen des Gemisches werden innerhalb 2 Stdn. 1050 g Äthylchlorcarbonat zugegeben u. über Nacht gerührt u. filtriert. Der weiße Nd. von NaCl wird mit Ae. gewaschen. Nach Abtreiben des Ae. wird der ölige Rückstand des *Nitrotricarbonsäureesters* im Vakuum dest., Kp.<sub>12</sub> 146—147°, Ausbeute 575—640 g. (Org. Synthesen **24**, 60—61, 1944.) TROFIMOW. 821

**C. F. H. Allen** und **Alan Bell**, *Äthylhydrazincarboxylat* und *Diaminbiuret*. (Vgl. vorst. Ref.) Die beiden Verb. entstehen bei der Einw. von Hydrazin auf Nitrotricarbonsäuretriestriert (I). — 582 g I u. 800 g 42%ig. Hydrazinhydrat werden durch Mischen in Rk. gebracht. Nach Beendigung der stürm. Rk. wird die Lsg. 1 Stde. erwärmt u. dann im Vakuum eingeeengt. Die kryst. M. von *Diaminbiuret* wird aus 2 Liter A. umkryst., F. 205° (Zers.), Ausbeute 115—125 g. — Nach Abtreiben des A. aus dem Filtrat wird der ölige Rückstand von *Äthylhydrazincarboxylat* im Vakuum dest. u. umkryst., Kp.<sub>13</sub> 92—95°, F. 51—52°, Ausbeute 350—370 g. (Org. Synthesen **24**, 58—59, 1944.) TROFIMOW. 821

**Robert E. Steiger**, *α-Aminodiäthylsessigsäure*. Die Darst. erfolgt aus Diäthylketon über folgende Zwischenprod.: Diäthylketoneyanhydrin → α-Aminodiäthylacetonitril, letzteres wird mit HCl zu α-Aminodiäthylsessigsäure hydrolysiert. — Zu einer Lsg. von 50 g NaCN in 100 cm<sup>3</sup> W. wird eine Lsg. von 58,9 g NH<sub>4</sub>Cl in 140 cm<sup>3</sup> W. u. 67 cm<sup>3</sup> konz. NH<sub>4</sub>OH zugegeben. Diesem Gemisch werden unter Rühren 86,1 g Diäthylketon in 160 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>OH zugefügt u. das Gemisch nach 5 Stdn. Stehen bei 55—60° unter Kühlung in 800 cm<sup>3</sup> konz. HCl gegossen u. bei 0—5° mit HCl gesättigt. Die Lsg. wird eingedampft u. der Rückstand in 500 cm<sup>3</sup> A. suspendiert u. 400 cm<sup>3</sup> Ae. zugegeben. Das Filtrat wird mit 200 cm<sup>3</sup> W. verd. u. eingeeengt, der Rückstand in 2 Liter W. gelöst u. mit Pb(OH)<sub>2</sub> bearbeitet. Nach Abtrennung der Pb-Salze wird das Filtrat eingeeengt, das Konzentrat mit 1 Liter A. aufgenommen u. durch Köhlen die Aminosäure auskristallisiert. Feine Nadeln; Ausbeute 59—65 g. Sublimiert bei 255° ohne zu schmelzen. (Org. Synthesen **22**, 13—16, 1942.) TROFIMOW. 822

**Ennis B. Womack** und **A. B. Nelson**, *Äthyl diazoacetat*. Die Darst. erfolgt durch Einw. von NaNO<sub>2</sub> auf Glycinäthylesterhydrochlorid (I). — Eine Lsg. von 140 g I u. 3 g Na-Acetat in 150 cm<sup>3</sup> W. wird bis 2° abgekühlt u. eine kalte Lsg. von 80 g NaNO<sub>2</sub> in 100 cm<sup>3</sup> W. unter Rühren zugegeben, wobei die Temp. unter 2° gehalten werden muß. Das kalte Gemisch wird mit 80 cm<sup>3</sup> alkoholfreiem Ae. u. 3 cm<sup>3</sup> 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt u. die Äthylätherschicht mit 50 cm<sup>3</sup> 10%ig. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. neutral gewaschen. Die gelbe wss. Schicht wird wiederholt mit Ae. extrahiert, bis sie farblos ist. Das Lösungsm. wird im Vakuum abgetrieben, der gelbe ölige Rückstand ist reines *Äthyl diazoacetat* (Vorsicht bei Dest., weil explosiv), Ausbeute 98 g. (Org. Synthesen **24**, 56—58, 1944.) TROFIMOW. 822

**C. F. H. Allen** und **Alan Bell**, *Undecylisocyanat*. Das Isocyanat wird durch Einw. von Natriumazid auf Laurinsäurechlorid gebildet. — Zu 46 g NaN<sub>3</sub> in 150 cm<sup>3</sup> W. wird unter Rühren bei 10—15° ein Gemisch von 109 g Laurinsäurechlorid u. 150 cm<sup>3</sup> Aceton zugegeben, das Rühren 1 Stde. fortgesetzt u. die untere wss. Schicht abgetrennt. Die obere Schicht wird langsam in 500 cm<sup>3</sup> warmes Bzl. gegossen u. bei 60—70° gehalten, wobei die Umwandlung des Azids in Isocyanat unter N<sub>2</sub>-Entw. stattfindet. Nach Abtreiben des Lösungsm. wird im Vakuum dest., Kp.<sub>3</sub> 103°; Ausbeute 80—85 g. (Org. Synthesen **24**, 94—95, 1944.) TROFIMOW. 1010

**E. Brand** und **F. C. Brand**, *Guanidinessigsäure*. Die Darst. von *Guanidinessigsäure* (I) erfolgt über *S-Äthylthioharnstoffhydrobromid* (II) aus Thioharnstoff u. Äthylbromid. — Ein Gemisch aus 150 g Thioharnstoff, 250 g Äthylbromid u. 200 cm<sup>3</sup> absol. A. wird 3 Stdn. bei 55—65° erwärmt. Nach Abtrennung des Lösungsm. wird II durch Krystallisation erhalten; Ausbeute 340—360 g. — Eine kalte Lsg. von II in 252 g 2n NaOH wird



mit warmer Lsg. von 41 g Glycin in 90 cm<sup>3</sup> W. versetzt. Nach einsetzender Krystallisation werden 100 cm<sup>3</sup> Ae. zugefügt, am nächsten Tag das ausryst. I isoliert; Ausbeute 47—53 g, F. 280—284° (Zers.). (Org. Synthesen 22, 59—61, 1942.) TROFIMOW. 1066

**Chester M. McCloskey** und **George H. Coleman**, *Cyclopropancarbonsäure*. Die Darst. erfolgt durch Hydrolyse von *Cyclopropylnitril* (I), welches durch Einw. von NaOH auf  $\gamma$ -Chlorbutyronitril erhalten wird. — 150 g NaOH u. 103,5 g  $\gamma$ -Chlorbutyronitril werden durch Erwärmen auf dem Dampfbad zur Rk. gebracht. Das gebildete I wird durch langsame Zugabe von 500 cm<sup>3</sup> W. u. Erwärmen hydrolysiert. Das Gemisch wird noch 1½ Stdn. unter Rühren erhitzt. Die abgekühlte Lsg. wird mit 200 g konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 300 g zerkleinertem Eis angesäuert, in Eis gekühlt, die dicke ölige Schicht der Carbonsäure abgetrennt u. die wss. Schicht mit Ae. ausgezogen. Das Rohprod. u. der Ätherrückstand werden im Vakuum destilliert. Kp.<sub>26</sub> 94—95° oder Kp.<sub>75</sub> 117—118°; Ausbeute der Monocarbonsäure 63,5—68 g. (Org. Synthesen 24, 36—38, 1944.) TROFIMOW. 1124

**M. J. Schlatter**, *Cyclopropylcyanid*. Die Darst. erfolgt durch Einw. von Natriumamid auf  $\gamma$ -Chlorbutyronitril in ammoniakal. Lösung. Kp.<sub>80</sub> 69—70°, Kp.<sub>95</sub> 75—76°, Ausbeute 52—53%. App. wird beschrieben. (Org. Synthesen 23, 20—23, 1943.) TROFIMOW. 1124

**G. B. Heisig** und **F. H. Stodola**, *1,1-Cyclobutandicarbonsäure* und *Cyclobutancarbonsäure*. *1,1-Cyclobutandicarbonsäure* (I). Die Darst. erfolgt durch Kondensation von Äthylmalonat mit Trimethylenbromid. — Zu einem Gemisch aus 160 g Äthylmalonat u. 212 g Trimethylenbromid wird unter Rühren langsam eine Lsg. von 469 Na in 800 cm<sup>3</sup> absol. A. zugegeben. Die Temp. soll 60—65° nicht übersteigen. NaBr wird durch Zugabe von W. gelöst u. A. abdestilliert. Äthylester von I u. der unveränderte Malonester werden mit Dampf dest. u. mit einer Lsg. von 112 g KOH in 200 cm<sup>3</sup> A. hydrolysiert. Nach Abdest. des A. wird das Gemisch bis zur Trockne eingedampft, in 100—125 cm<sup>3</sup> heißem W. gelöst, mit HCl leicht angesäuert, gekocht, mit NH<sub>4</sub>OH leicht alkal. gemacht u. Malonsäure mit BaCl<sub>2</sub> als Bariummalonat gefällt. Das Filtrat wird mit 100 cm<sup>3</sup> 12 n HCl angesäuert u. mit Ae. extrahiert. Nach Abtreiben des Ae. wird der Rückstand in 30—50 cm<sup>3</sup> heißem Äthylacetat gelöst u. nach Abkühlen I abgetrennt. F. 156—158°; Ausbeute 30—34 g. — *Cyclobutancarbonsäure* (II). Durch Erhitzen von I auf Ölbad bei 210—220°, die Fraktion 189—195° wird dest., Kp.<sub>740</sub> 191,5—193,5°; Ausbeute 18—21 g. (Org. Synthesen 23, 16—20, 1943.) TROFIMOW. 1125

**H. J. Lucas** und **E. R. Kennedy**, *Jodbenzoldichlorid*. Darst. durch Einw. von Cl<sub>2</sub> auf Jodbenzol in Chlf., wobei 1 Mol. Cl<sub>2</sub> an das Jodatom angelagert wird. — In ein Gemisch von 150 cm<sup>3</sup> trockenen Chlf. u. 102 g Jodbenzol wird unter Kühlung Cl<sub>2</sub> bis zum Überschuß eingeleitet. Das ausgeschiedene gelbe kryst. Dichlorid wird mit Chlf. gewaschen; Ausbeute 120—134 g; zers. sich langsam beim Stehen. (Org. Synthesen 22, 69—70, 1942.) TROFIMOW. 1143

**H. J. Lucas**, **E. R. Kennedy** und **M. W. Formo**, *Jodosobenzol*. (Vgl. vorst. Ref.) Jodbenzoldichlorid (I) geht bei Behandlung mit überschüssiger wss. Alkalilauge in *Jodosobenzol* über, wobei Chlor durch Sauerstoff verdrängt wird. — Eine Suspension aus 55 g I, 50 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. 100 g Eis wird mit 140 cm<sup>3</sup> 5 n NaOH u. zum Schluß mit 100 cm<sup>3</sup> W. versetzt. Nach Stehen über Nacht wird der Nd. mehrmals mit W. u. anschließend mit etwas Chlf. gewaschen. Ausbeute 26—27 g. (Org. Synthesen 22, 70—72, 1942.) TROFIMOW. 1143

**H. J. Lucas** und **E. R. Kennedy**, *Jodoxybenzol*. (Vgl. vorst. Ref.) Darst. durch Erhitzen von Jodosobenzol, wobei eine intermol. Verschiebung von Sauerstoff, eine Disproportionierung, stattfindet. — Eine dünne, wss. Paste aus 110 g Jodosobenzol wird mit Wasserdampf dest., bis alles Jodbenzol übergegangen ist. Das im Rückstand ausgeschiedene Jodoxybenzol wird mit Chlf. gewaschen u. aus heißem W. umkrystallisiert. Ausbeute 54—56 g. (Org. Synthesen 22, 72—73, 1942.) TROFIMOW. 1143

**M. W. Formo** und **John R. Johnson**, *Jodoxybenzol*. (Vgl. vorst. Ref.) Darst. durch Erhitzen von Jodbenzoldichlorid (I) mit wss. NaClO u. etwas Eisessig. — 110 g I, 1,15 Liter 5,25% ig. NaOCl-Lsg. u. 2 cm<sup>3</sup> Eisessig werden bei 65—75° 1 Stde. gerührt u. nach Abkühlen das ausgeschiedene Jodoxybenzol mehrmals mit W. u. zum Schluß mit 50 bis 60 cm<sup>3</sup> Chlf. gewaschen. Ausbeute 82—87 g. (Org. Synthesen 22, 73—75, 1942.) TROFIMOW. 1143

**H. J. Lucas** und **E. R. Kennedy**, *Diphenyljodoniumjodid*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Herst. erfolgt aus Jodosobenzol (I) u. Jodoxybenzol (II) mit NaOH über *Diphenyljodoniumjodat* (III). — 22 g I, 24 g II u. 200 cm<sup>3</sup> 1 n NaOH werden 24 Stdn. gerührt, mit 1 Liter kaltem W. versetzt u. die Lsg. von III dekantiert. Zum Filtrat wird eine Lsg. von 20 g KJ zugegeben, der weiße Nd. von *Diphenyljodoniumjodid* abgetrennt u. mit W. gewaschen. Ausbeute 29—30 g; F. 172—175° (Zers.). (Org. Synthesen 22, 52—53, 1942.) TROFIMOW. 1143

**Jonathan L. Hartwell**, *o-Chlorbrombenzol*. Die Darst. erfolgt durch Diazotierung von o-Chloranilin u. anschließende Substitution der Diazoniumgruppe durch Brom. —

Die Diazoniumlsg. wird hergestellt aus 127,5 g o-Chloranilin u. 300 cm<sup>3</sup> 48%ig. HBr durch Zugabe von 70 g NaNO<sub>2</sub> in 125 cm<sup>3</sup> W. bei 10°. Diese Lsg. wird langsam einem sd. Gemisch von 79 g CuBr u. 80 cm<sup>3</sup> 48%ig. HBr zugegeben u. das gebildete *o*-Chlorbrombenzol mit Wasserdampf dest., nach Waschen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> über W. redest., Fl., Kp.<sub>742</sub> 199—201°; Ausbeute 170—183 g. (Org. Synthesen 24. 22—24. 1944.)

TROFIMOW. 1134

**R. R. Read, L. S. Foster, Alfred Russell und V. L. Simril, *n*-Butylbenzol.** Die Darst. erfolgt nach der FITTIGSchen Synthese. — Zu 161 g Na in 300 cm<sup>3</sup> Ae. wird langsam ein Gemisch von 411 g *n*-Butylbromid u. 471 g Brombenzol bei 20° zugegeben. Die Lsg. wird nach 2 Tagen dekantiert u. mit 300 cm<sup>3</sup> Methylalkohol 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. NaBr wird durch Zugabe von 800 cm<sup>3</sup> W. gelöst u. die wss. Schicht abgetrennt. Nach Abtreiben des Lösungsm. wird *n*-Butylbenzol fraktioniert. Kp.<sub>750</sub> 180—182,5°; Ausbeute 261—281 g. (Org. Synthesen 25. 11—13. 1945.)

TROFIMOW. 1148

**George H. Coleman, Chester M. McCloskey und Frank A. Stuart, Nitrosobenzol.** Die Darst. erfolgt durch Oxydation von Phenylhydroxylamin (I), welches durch Red. von Nitrobenzol mit Zn-Staub erhalten wird. — Zu einem Gemisch von 250 cm<sup>3</sup> Nitrobenzol u. einer Lsg. von 150 g NH<sub>4</sub>Cl in 5 Liter W. werden unter Rühren bei 50—55° 372 g Zn-Staub zugegeben. Nach 20 Min. wird ZnO abfiltriert, das Filtrat auf 0 bis —2° abgekühlt. Die kalte Lsg. von I wird mit 750 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt u. anschließend eine kalte Lsg. von 170 g Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in 500—750 cm<sup>3</sup> W. zugegeben. Nach einigen Min. wird Nitrosobenzol filtriert u. mit Dampf destilliert. Nach Umkrystallisieren aus kaltem A. F. 64—67°; Ausbeute 128 bis 138 g. (Org. Synthesen 25. 80—83. 1945.)

TROFIMOW. 1158

**Harry D. Anspan, *p*-Phenylazobenzoesäure.** (Vgl. vorst. Ref.) Die Darst. erfolgt durch Kondensation von *p*-Aminobenzoesäure mit Nitrosobenzol. — 42 g Nitrosobenzol werden in einer Lsg. von 54 g *p*-Aminobenzoesäure in 390 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst u. die Lsg. 12 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Die gebildete *p*-Phenylazobenzoesäure wird aus 95%ig. A. umkryst., goldgelbe Blättchen, F. 243—249,5°; Ausbeute 54 g. (Org. Synthesen 25. 86—87. 1945.)

TROFIMOW. 1158

**George H. Coleman, Gust Nichols, Chester M. McCloskey und Harry D. Anspan, *p*-Phenylazobenzoylchlorid.** (Vgl. vorst. Ref.) Die Darst. erfolgt durch Einw. von SOCl<sub>2</sub> auf *p*-Phenylazobenzoesäure (I). — Zu einem Gemisch von 50 g I u. 50 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> werden 250 cm<sup>3</sup> SOCl<sub>2</sub> zugegeben, 1,5 Stdn. unter Rückfluß erwärmt u. das überschüssige SOCl<sub>2</sub> abdestilliert. Das Säurechlorid wird in 500 cm<sup>3</sup> Ligroin gelöst u. dekantiert. Dieser Prozeß wird 2mal durchgeführt. Die Filtrate werden auf 500 cm<sup>3</sup> eingeeengt u. auf 0° abgekühlt. *p*-Phenylazobenzoylchlorid wird mit PaE. gewaschen u. im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet, rotgelbe Krystalle, F. 94,5—95,5°; Ausbeute 48 g. (Org. Synthesen 25. 87—89. 1945.)

TROFIMOW. 1158

**Margaret R. Seikel, 2,6-Dichloranilin und 2,6-Dibromanilin.** Die Darst. dieser Halogenderiv. des Anilins erfolgt aus Sulfanilamid über 3,5-Dichlor(brom)-sulfanilamid. — 3,5-Dichlorsulfanilamid (I). 50 g Sulfanilamid in 500 cm<sup>3</sup> werden mit 50 cm<sup>3</sup> konz. HCl gelöst u. weitere 450 cm<sup>3</sup> konz. HCl zugegeben, langsam bis 45° erwärmt u. 65 g 30%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugefügt. Die Reaktionstemp. steigt bis 65° an u. das Gemisch wird 15 Min. bei dieser Temp. gehalten. Nach Abkühlen auf 25—30° wird das dunkel gefärbte I getrennt u. aus A. oder Eisessig umkrystallisiert. Weißes Prod., F. 205—205,5°. — 2,6-Dichloranilin (II). Das Rohprod. I wird mit 200—250 cm<sup>3</sup> 70%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 165—195° 2 Stdn. gekocht, das dunkle Gemisch in 1 Liter W. gegossen u. II mit Dampf dest.; weißes Prod., F. 39—40°, Ausbeute 23,5—26 g. — 3,5-Dibromsulfanilamid (III). Die Darst. erfolgt wie bei I. 50 g Sulfanilamid werden in einem Gemisch von 850 cm<sup>3</sup> W. u. 100 cm<sup>3</sup> 40%ig. HBr gelöst u. bei 70—75° mit 65 g 30%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt. Das gebildete III wird aus heißer Lsg. filtriert u. aus A. oder Eisessig umkrystallisiert; Nadeln, F. 239—240°; Ausbeute 85—90 g. — 2,6-Dibromanilin (IV). 50 g III werden mit 250 cm<sup>3</sup> 70%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhitzt u. bei 175—180° mit Dampf hydrolysiert u. IV mit Dampf dest.; lange Nadeln aus 70%ig. A., F. 87—88°; Ausbeute 25—30 g. (Org. Synthesen 24. 47—53. 1944.)

TROFIMOW. 1164

**C. F. H. Allen und James van Allan, 2-Amino-*p*-cymol.** Darst. durch Red. von 2-Nitro-*p*-cymol (I) mit H<sub>2</sub> unter Druck mit RANEY-Ni als Katalysator. — 179 g I in 300 cm<sup>3</sup> absol. A. werden in Ggw. von 3—5 g RANEY-Ni mit H<sub>2</sub> bei 70 at Druck reduziert. Die Temp. der stark exothermen Rk. darf 120° nicht übersteigen. Reaktionsdauer 15 Min.; Ausbeute des Amins 130—135. — Die Red. kann auch bei niedrigerem Druck durchgeführt werden; z. B. wird ein Gemisch aus 50 g I, 200 cm<sup>3</sup> 95%ig. A. u. 5 g RANEY-Ni bei 85—90° u. 3,85—4,2 at in 6 Stdn. reduziert. Ausbeute 33—36 g; Kp.<sub>740</sub> 239—240°, Kp.<sub>10</sub> 110°, Kp.<sub>2</sub> 92—94°. (Org. Synthesen 22. 9—12. 1942.)

TROFIMOW. 1164

**Charles J. Kibler und A. Weisberger, Benzoylacetanilid.** Die Darst. erfolgt durch Einw. von Anilin auf Äthylbenzoylacetat. — Zu einer Lsg. von 42,2 g Äthylbenzoylacetat



in 50 cm<sup>3</sup> Xylol werden bei 145—150° unter Rühren tropfenweise 18,2 cm<sup>3</sup> Anilin zugegeben, unter gleichzeitiger Dest. von A.; die Lsg. wird nach beginnender Krystallisation mit 50 cm<sup>3</sup> PAe. verd., gekühlt u. das ausgeschiedene Anilid mit PAe. + Bzl. (1:1) gewaschen. Nach Umkrystallisieren aus Bzl. Krystalle, F. 106—106,5°; Ausbeute 32—34 g. (Org. Synthesen 25. 7—9. 1945.) TROFIMOW. 1164

**John H. Billman und Elizabeth S. Cleland, Dithizon.** Die Darst. erfolgt durch Einw. von alkoh. KOH auf *Diphenylthiocarbazid* (II), welches beim Erhitzen des *Phenylhydrazin-Salzes* von *β-Phenyldithiocarbazidsäure* (I) entsteht. — Zu 128 cm<sup>3</sup> Phenylhydrazin in 600 cm<sup>3</sup> Ae. werden unter Rühren 52 cm<sup>3</sup> CS<sub>2</sub> zugegeben u. I abgetrennt. Ausbeute 181 bis 185 g. — I wird bei 96—98° bis zum Auftreten von NH<sub>3</sub>-Dämpfen erhitzt, mit 150 cm<sup>3</sup> absol. A. behandelt u. II abgetrennt. Ausbeute 100—125 g. — II wird mit 60 g KOH in 600 cm<sup>3</sup> Methylalkohol 5 Min. erhitzt. Die rote Lsg. wird gekühlt, filtriert u. mit 900 bis 1100 cm<sup>3</sup> 1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert. Das ausgeschiedene Carbazon wird in 500 cm<sup>3</sup> 5%ig. NaOH gelöst, die filtrierte Lsg. mit 1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert, Carbazon abgetrennt u. bei 40° getrocknet. Ausbeute 63—85 g. Zur Reinigung wird das erhaltene *Dithizon* (*Diphenylthiocarbazon*) mit Ae. 1,5 Stdn. extrahiert. F. 165—169° (Zers.); Ausbeute 43—54,8 g. (Org. Synthesen 25. 38—41. 1945.) TROFIMOW. 1176

**John C. Robinson jr. und H. R. Snyder, α-Phenyläthylamin.** Die Darst. des Amins erfolgt durch Einw. von NH<sub>3</sub> auf Acetophenon u. gleichzeitige Hydrierung über RANEY-Ni als Katalysator. — Zu 720 g Acetophenon werden im Autoklaven 1 Eßlöffel RANEY-Ni gegeben u. 700 cm<sup>3</sup> fl. NH<sub>3</sub> eingeführt. Das Gemisch wird bei 150° unter 350—245 at innerhalb 4—6 Stunden hydriert. Das Gemisch wird nach Filtration vom Katalysator in Eis gekühlt, mit konz. HCl angesäuert u. Acetophenonüberschuß durch Dampfdest. beseitigt. Nach Zugabe von 200 g festem NaOH wird das Amin abgetrennt u. die wss. Schicht mit Bzl. extrahiert. Nach Abtreibung des Lösungsm. wird im Vakuum fraktioniert; Ausbeute an *α-Phenyläthylamin* 320—380 g, Kp.<sub>18</sub> 80—81°. Nach dieser Meth. können folgende Derivv. hergestellt werden: *2-Aminoheptan*, Kp. 139—141°; *n-Heptylamin*, Kp.<sub>23</sub> 57—58°; *Furfurylamin*, Kp. 144—146°. (Org. Synthesen 23. 68—70. 1943.)

TROFIMOW. 1187

**John C. Robinson jr., β-Phenyläthylamin.** (Vgl. vorst. Ref.) Die Darst. erfolgt durch Red. von Benzylcyanid in ammoniakal. Lsg. mit H<sub>2</sub> in Ggw. von RANEY-Ni. — 1 kg Benzylcyanid wird in 150 cm<sup>3</sup> fl. NH<sub>3</sub> in Ggw. von 1 Eßlöffel RANEY-Ni im Autoklaven mit H<sub>2</sub> bei 140 at u. 120—130° red.; Ausbeute 860—890 g, Kp.<sub>15</sub> 90—93°. — Die Darst. gilt für eine Reihe Derivv.; angeführt werden: *β-Phenyläthylamin*, Kp.<sub>19</sub> 92—93°; Hydrochlorid, F. 218—219°; *3,4-Dimethoxyphenyläthylamin*, Kp.<sub>1</sub> 119°; *o-Methylphenyläthylamin*, Kp.<sub>0,5</sub> 67°; *m-Methylphenyläthylamin*, Kp.<sub>2</sub> 68°; *p-Methylphenyläthylamin*, Kp.<sub>2</sub> 71°; *3,4-Methylendioxyphenyläthylamin*, Kp.<sub>2</sub> 109°. (Org. Synthesen 3. 71—74. 1943.)

TROFIMOW. 1187

**Roland N. Icke und Burnett B. Wisegarver (mit Gordon A. Alles), β-Phenyläthyl-dimethylamin.** Die Darst. erfolgt durch Methylierung von *β-Phenyläthylamin* mit Formaldehyd. — Zu einer Lsg. von 24,2 g *β-Phenyläthylamin* in 51,2 g 90%ig. Ameisensäure werden 45 cm<sup>3</sup> 37%ig. Formaldehyd zugegeben u. das Gemisch 8 Stdn. bei 95—100° unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird die Lsg. mit 100 cm<sup>3</sup> 4 n HCl versetzt u. im Vakuum eingedampft. Der gelbe Rückstand wird in 60—75 cm<sup>3</sup> W. gelöst, das Amin durch Zugabe von 50 cm<sup>3</sup> 18 n NaOH abgetrennt u. nach Trocknen mit 10 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> im Vakuum destilliert. Kp.<sub>22</sub> 97—98°, Kp.<sub>6</sub> 66—68°; Ausbeute 22—25 g. — Nach dieser Meth. wurden auch *Benzylodocylmethylamin*, Kp.<sub>4</sub> 180—182°, u. *α-Amylhexyldimethylamin*, Kp.<sub>16</sub> 115°, hergestellt. (Org. Synthesen 25. 89—91. 1945.) TROFIMOW. 1187

**H. E. Bigelow und D. B. Robinson, Azobenzol.** Darst. durch alkal. Red. von Nitrobenzol mit Zn-Staub u. NaOH. — Zu einem Gemisch aus 250 g Nitrobenzol, 2,5 Liter CH<sub>3</sub>OH u. 325 g NaOH in 750 cm<sup>3</sup> W. wird unter Rühren 265 g Zn-Staub zugegeben u. 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Gemisch wird heiß filtriert, Azobenzol nach Abkühlen des Filtrats abgenutzt u. aus 720 cm<sup>3</sup> 95% A. u. 60 cm<sup>3</sup> W. umkrystallisiert. Ausbeute 156—160 g, F. 66—67,5°. (Org. Synthesen 22. 28—29. 1942.) TROFIMOW. 1200

**R. O. Lindsay und C. F. H. Allen, Phenylazid (Triazobenzol).** Darst. durch Diazotierung von Phenylhydrazin (I). Eine gekühlte Lsg. von 300 cm<sup>3</sup> W. u. 55,5 cm<sup>3</sup> konz. HCl wird tropfenweise mit 33,5 g I versetzt, wobei sich das Hydrochlorid von I als Blättchen abscheidet. Nach Abkühlen auf 0° werden 100 cm<sup>3</sup> Ae. u. anschließend langsam eine Lsg. von 25 g NaNO<sub>2</sub> in 30 cm<sup>3</sup> W. bei 5° zugegeben. Aus dem Reaktionsgemisch werden mit Wasserdampf 400 cm<sup>3</sup> abdest., die äther. Lsg. mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet, Ae. im Vakuum abgetrieben u. Phenylazid bei 5 mm u. 60—65° auf dem Wasserbad destilliert. Vorsicht wegen Explosionsgefahr. Ausbeute 24—25 g; schwachgelbe, ölige, stechend riechende Fl., leicht explosiv; Kp.<sub>3</sub> 49—50°, Kp.<sub>21</sub> 66—68°. (Org. Synthesen 22. 96—98. 1942.) TROFIMOW. 1203

**M. S. Kharasch und Charles F. Fuchs, Faktoren, die den Verlauf und Mechanismus von Grignardreaktionen beeinflussen.** XVII. Mitt. Austausch von Radikalen bei der Reaktion von Grignardreagenzien und organischen Halogeniden in Gegenwart von Metallhalogeniden. (XVI. vgl. J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 481.) Vff. zeigen, daß in Ggw. von ca. 1 Mol-% CoCl<sub>2</sub> ein Radikalaustausch zwischen gewissen Systemen von GRIGNARD-Reagenzien u. organ. Halogeniden gemäß:  $\text{RMgX} + \text{R}'\text{Y} \rightleftharpoons \text{R}'\text{MgX} + \text{RY}$  bzw.  $\text{RMgX} + \text{R}'\text{Y} \rightleftharpoons \text{R}'\text{MgY} + \text{RX}$  stattfindet, der bei Abwesenheit des Katalysators nicht erfolgt. Für die Rk. zwischen n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgBr, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br u. CoBr<sub>2</sub> wird z. B. folgender Mechanismus angenommen: a) C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgBr + CoBr<sub>2</sub> → C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CoBr + MgBr<sub>2</sub>, b) C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CoBr → ·CoBr + ·C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, c) 2 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>· → C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> + C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, d) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br + ·CoBr → CoBr<sub>2</sub> + ·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, e) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>· + C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgBr → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr + C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>· neben Polyphenylen u. Teer. — Zu den Verss. wurden 0,05 Mol des GRIGNARD-Reagens in 0,1 mol. äther. Lsg. bei 0 bis -5° mit 1 Mol-% CoCl<sub>2</sub>, dann unter Rühren mit äquivalenten Mengen Alkylhalogenid versetzt, mit überschüssigem CO<sub>2</sub> u. schließlich mit W. behandelt, die wss. Schicht mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert u. mit Ae. extrahiert. Auf diese Weise wurden erhalten: Aus n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgBr u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br 7% C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH; mit 26% CoCl<sub>2</sub> keine C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH; aus n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgBr u. p-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br 4% CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH; aus CH<sub>3</sub>MgBr u. p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br 1% p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH aus CH<sub>3</sub>MgBr u. Fluoren keine Fluorencarbonsäure, dagegen aus 9-Chlorfluoren 10% Fluorencarbonsäure-(9) u. aus 9-Bromphenanthren 3% Phenanthrencarbonsäure-(9); aus n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgBr u. (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CCl 1,5% Triphenyllessigsäure; aus C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr u. n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br 3% n-Valeriansäure; aus CH<sub>3</sub>MgBr u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CHBr statt Phenylpropionsäure 75% 1-Phenylpropen-(1) (I) u. 8% 1,4-Diphenylbutadien, mit 2% FeCl<sub>3</sub> statt CoCl<sub>2</sub> 10% I; aus n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgBr, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C=CBr(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) u. 4% CoCl<sub>2</sub>, 14% Triphenylacrylsäure (II), 40% Triphenyläthylen u. 40% Polymere; aus CH<sub>3</sub>MgBr, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C=CBr(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) u. 3% CoCl<sub>2</sub> 32 bzw. 19% II, mit 3% FeCl<sub>3</sub> 13% II. ω-Bromphenylacetylen reagierte auch ohne Katalysator mit CH<sub>3</sub>MgBr u. CO<sub>2</sub> zu Phenylpropionsäure. (J. org. Chemistry 10. 292—97. Juli 1945. Chicago, Ill., Univ., George Herbert Jones Labor.) REISNER. 1220

**M. S. Kharasch, Frank L. Lambert und W. H. Urry, Faktoren, die den Verlauf und Mechanismus von Grignardreaktionen bestimmen.** XVIII. Mitt. Die Wirkung von Metallhalogeniden auf die Reaktionen von Grignardreagenzien mit 1-Phenyl-3-chlorpropan, Cinnamylchlorid und Phenyläthylbromid. (XVII. vgl. vorst. Ref.) 1. Rk. mit 1-Phenyl-3-chlorpropan (I): Erhitzen von I mit GRIGNARD-Reagens in Ae. ohne Katalysator führte zu keiner Reaktion. — Einw. von I (n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5225) u. CoCl<sub>2</sub> auf n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgBr in Ae., 3std. Kochen u. Zers. mit verd. CH<sub>3</sub>COOH führte zu: 46% n-Propylbenzol (II), Kp.<sub>42</sub> 69,5 bis 70°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4922, p-Acetamidoderiv., F. 95—96°, 24% trans(?)β-Methylstyrol (III), Kp.<sub>42</sub> 87,5°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5494, Dibromid, F. 64—66°, 15% höhersd. Prodd. (3 Fraktionen), die durch Molekulardest. getrennt wurden; Fraktion 1: gleiche Mengen I u. n-Heptylbenzol, Kp.<sub>14</sub> 115—116°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4879 (auch durch CLEMMENSEN-Red. aus Phenylhexylketon), Tetrachlor-o-benzoylbenzoesäurederiv., aus A., F. 117—120°. — Fraktion 2: 1,6-Diphenyl-n-hexan, Kp.<sub>1</sub> 142—144°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5500 (auch aus I u. Na in Ae.); o-Benzoylbenzoesäurederiv., C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>, durch Einw. von Phthalsäureanhydrid u. AlCl<sub>3</sub>, aus A., F. 92—94°; außerdem entstanden 82% gasförmige Prodd., u. zwar 50% Butan u. 50% Buten [davon ca. 70% trans-Buten-(2)], nachgewiesen als Mischung der Dibrombutane durch Einw. von Br<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub>, davon 69% Meso-2,3-dibrombutan (IV), Kp.<sub>50</sub> 72,5—73°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5116, D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,7825, u. 31% rac. 2,3-Dibrombutan (V), Kp.<sub>50</sub> 75,5—76°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5147, D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,7916. — Eine Dibrombutenmischung aus den gasförmigen Prodd. der Rk. zwischen n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgBr, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br u. CoCl<sub>2</sub> wie vorst. gab 80% IV u. 20% V, eine andere aus den gasförmigen Prodd. der Rk. zwischen C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgBr u. CoCl<sub>2</sub> ca. 70% IV u. 30% V. — Vff. nehmen folgenden Reaktionsmechanismus an: a) n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgBr + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>Cl  $\xrightarrow{\text{CoCl}_2}$  C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub> (3—5%); b) n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgBr + CoCl<sub>2</sub> → n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CoCl + MgBrCl; c) n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CoCl → C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>· + ·CoCl; d) 2 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>· → C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> + C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>; e) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>Cl + ·CoCl → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>· + CoCl<sub>2</sub>;  
f) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>·  $\xrightarrow{\text{Ac}}$  C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (22%)  
    | Disproportionierung → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CHCH<sub>3</sub> (24%) + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (24%)  
    | Dimerisierung → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

I in Ae. wurde mit CH<sub>3</sub>MgBr u. CoCl<sub>2</sub> wie vorst. behandelt; es entstanden: 17,5% II, 39,0% III, 37,2% einer heterogenen Mischung höherer Polymeren u. 89,4% gasförmige Prodd., davon 90% Methan, 5% Äthan u. 5% Äthylen. — Der Reaktionsmechanismus wird ähnlich wie vorst. angenommen, doch greift das freie CH<sub>3</sub>-Radikal I an, so daß mehr III u. höhersd. Prodd. entstehen. Der hohe Anteil an CH<sub>4</sub> wird dadurch erklärt, daß sich CH<sub>3</sub>· mit einem H-Atom aus Ae. oder I verbindet. — 2. Rk. mit Cinnamylchlorid (VI):



VI wurde mit  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  in 100 ccm Ae. u. Metallhalogenid in Ae. bei 5° umgesetzt. Es entstanden ohne Katalysator: 89% *1-Phenylbuten-(1)* (VII), Kp.<sub>6</sub> 63—64°; 1% *1.6-Diphenylhexadien-(1.5)* (VIII), aus A., F. 81—82°, *Tetrabromid*, F. 191—193°, *1.3.5-Trinitrobenzol-additionsprod.*, F. 145—146°; u. 5% *1.4-Diphenylhexadien-(1.5)* (IX), Kp.<sub>8</sub> 180—185°,  $n_D^{20} = 1,5890$ ; in Ggw. von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  entstand lediglich 94% VII; mit  $\text{FeCl}_3$  77% VII, 6% VIII u. 9% IX, mit  $\text{MnCl}_2$  71% VII, 7% VIII u. 11% IX; mit  $\text{CrCl}_3$  19% VII, 20% VIII u. 44% IX; mit  $\text{NiCl}_2$  16% VII, 30% VIII u. 31% IX u. mit  $\text{CoCl}_2$  12% VII, 30% VIII u. 40% IX. — Vff. nehmen an, daß aus VI u.  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  in Ggw. des Katalysators das Radikal  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\cdot$  entsteht, das mit dem Radikal  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$  in Resonanz steht. Diese Radikale dimerisieren sich dann zu VIII bzw. IX. — 3. Rk. mit *Phenyläthylbromid* (X): X wurde zu  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  in Ae. gegeben u. nach 1 Std. Rühren mit verd.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  behandelt; es entstand: 89% *Phenylacetylen* (XI), Kp.<sub>18</sub> 43—44°, gemäß:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CBr} + \text{CH}_3\text{MgBr} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}-\text{MgBr} + \text{CH}_3\text{Br}$ ; wurde nach 1 Std. Kochen  $\text{CO}_2$  eingeleitet, so entstanden 21% XI u. 55% *Phenylpropionsäure*, F. 136—137°. Wurde die Rk. wie vorst., jedoch unter vorherigem Zusatz von  $\text{CoCl}_2$ , 1 Std. Kochen u. Zers. mit verd.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  durchgeführt, so entstand: 62% *Phenylmethylacetylen*, Kp. 75—78°,  $n_D^{20} = 1,5600$ , gemäß:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CBr} + \text{CH}_3\text{MgBr} \xrightarrow{\text{CoCl}_2} \text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCH}_3 + \text{MgBr}_2$ . (J. org. Chemistry 10. 298—306. Juli 1945.) RBISNER. 1220

Erwin Schwenk und Domenick Papa, *Reduktionen mit Nickel-Aluminium-Legierung und wässriger Alkali*. V. Mitt. *Sprenzung der Methylätherbrücke*. (IV. vgl. J. org. Chemistry 9. [1944.] 175.) Durch Red. von *1.2-Methyldioxybenzol* u. einigen in 4-Stellung substituierten Derivv. desselben mit RANEY-Legierung u. wss. Alkali bei 40—80° werden fast ausschließlich Verbh. mit einer Hydroxylgruppe in m-Stellung in guter Ausbeute erhalten. Die Art der Seitenkette ist ohne Einfl. auf die Sprenzung der Ätherbrücke. Beim Arbeiten bei niedrigerer Temp. wird selektive Hydrierung von Doppelbindungen in der Seitenkette ohne Zerstörung der Methylendioxybrücke erreicht. (J. org. Chemistry 10. 232—235. Mai 1945. Bloomfield, N. J., Labor. of Schering Corp.)

SCHAACK. 1283

Duncan G. Foster, *Selenophenol*. Die Darst. erfolgt durch Einw. von Se auf Phenylmagnesiumbromid. — Zu einer Phenylmagnesiumbromidlsg. (hergestellt aus 78,5 g Brombenzol, 12 g Mg u. 500 cm<sup>3</sup> Ae.) werden unter Rühren 38 g Se zugegeben u. nach ½ Stde. das Gemisch mit 600 g Eis + 75 cm<sup>3</sup> konz. HCl zersetzt. Die Ätherschicht wird mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet u. *Selenophenol* im Vakuum destilliert. Kp.<sub>8</sub> 57—59°, Kp.<sub>25</sub> 84—86°; Ausbeute 43—54 g. Das Prod. ist wie alle Selenverbh. giftig. Es wird im zugeschmolzenen Glas aufbewahrt. (Org. Syntheses 24. 89—92. 1944.) TROFIMOW. 1340

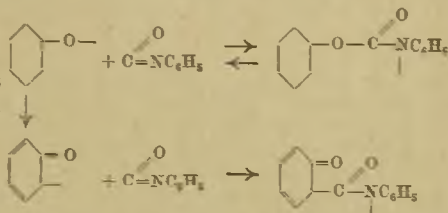
W. J. Dunstan, *Einige neue Glykolmonoäther*. Einige neue Glykolmonoäther wurden in der üblichen Weise durch Umsatz von Äthylenchlorhydrin u. Na-Äthylat mit einem entsprechnen Phenol dargestellt. *2-p-Methoxyphenoxyäthanol*,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$ , aus PAe. Nadeln, F. 70°. *p-Nitrobenzol*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}$ , aus A. blaßgelbe Platten, F. 96°. — *2-o-Oxy-methylphenoxyäthanol*,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , F. 51°. — *p-Nitrobenzol von 2-p-Bromphenoxy-äthanol*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NBr}$ , aus A. Nadeln, F. 103°. (J. chem. Soc. [London] 1946. 755. Aug. Univ. of Sydney, Dep. of Organic and Applied Chem.) HENKEL. 1509

Charles E. Maxwell,  $\beta$ -*Dimethylaminopropiophenonhydrochlorid*. Die Darst. erfolgt nach MANNICH u. HEILNER (Ber. dtsh. chem. Ges. 55. [1922.] 359). — Ein Gemisch aus 60 g Acetophenon, 52,7 g Dimethylaminhydrochlorid u. 19,8 g Formaldehyd wird nach Zugabe von 1 cm<sup>3</sup> konz. HCl in 80 cm<sup>3</sup> 95%ig. A. 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die gelbe Lsg. wird nach Filtrieren mit 400 cm<sup>3</sup> Aceton verdünnt. Nach Stehen über Nacht in Eis werden die ausgeschiedenen großen Krystalle abgetrennt, mit Aceton gewaschen u. aus A. u. Aceton umkrystallisiert. F. 155—156°, Ausbeute 70 g. (Org. Syntheses 23. 30—31. 1943.) TROFIMOW. 1577

Reynold C. Fuson und Norman Rabjotan, *Mesitylessigsäure*. Die Darst. erfolgt über  $\alpha^2$ -*Chlorisoduro*l (I) u. *Mesitylacetonitril* (II) aus Mesitylen. — In ein Gemisch von 200 g Mesitylen, 1 Liter konz. HCl u. 63 cm<sup>3</sup> 37%ig. Formaldehyd wird 5,5 Stdn. HCl eingeleitet (bei 55°). Während des Einleitens werden nochmals 63 cm<sup>3</sup> Formaldehyd zugegeben. Nach Abkühlen wird das Gemisch mit Bzl. extrahiert u. I im Vakuum dest., Kp.<sub>22</sub> 130 bis 131°; Ausbeute 155—170 g. Das Destillat erstarrt zu einer kryst. M., F. 37°. Der Rückstand besteht aus  $\alpha^2\cdot\alpha^4$ -*Dichlorpentamethylbenzol*, Kp.<sub>22</sub> 131—200°, nach Umkrystallisieren aus PAe. F. 105°. — Zu einer warmen Lsg. von 77 g NaCN in 110 cm<sup>3</sup> W. u. 160 cm<sup>3</sup> A. werden 152 g I zugegeben u. das Gemisch 3 Stdn. erwärmt. Nach Abkühlen auf 40° wird mit Bzl. extrahiert u. II im Vakuum dest., Kp.<sub>22</sub> 160—165°, F. aus PAe. 79 bis 80°; Ausbeute 128—133 g. Nach gleicher Meth. können hergestellt werden: *2.4.6-Tri-äthylphenylacetonitril*, Kp.<sub>3-4</sub> 127°; *Durylacetonitril*, F. 80—81°; *Isodurylacetonitril*, F. 74

bis 75°. — Zu einer warmen Lsg. von 750 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 900 cm<sup>3</sup> W. werden bei 50° 127 g II zugegeben u. das Gemisch 6 Stdn. unter Rückfluß geführt. Nach Abkühlen wird die auskryst. *Mesitylessigsäure* abgetrennt u. aus verd. A. oder Ligroin umkryst., F. 167 bis 168°; Ausbeute 123 g. (Org. Syntheses 25. 65—68. 1945.) TROFIMOW. 1619

G. W. Tschelinzew und L. M. Smorgonski, *Über den Mechanismus der Reaktion von Kolbe*. Von Vff. wird die von GERSCHSON (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 13. [1943.] 68. 82) auf Grund seiner Verss. in bezug auf den Mechanismus der Rk. von KOLBE gezogene Schlußfolgerung als unrichtig bezeichnet. Das Ergebnis, daß beim Erhitzen von *Phenylkohlenensäureanilid* (I) mit Na in Xylol bei 110° im Reaktionsgemisch Phenylisocyanat nicht auftritt u. daß ein Na-Deriv. von I bei 200° in das Na-substituierte Salicylsäureanilid durch intramol. Umlagerung übergeht, halten Vff. für irrig. In gleicher Art wie TSCHELINZEW u. OSSETROWA (C. 1937. I. 3943) gezeigt hatten, daß die Rk. von KOLBE als ein Sonderfall einer Synth. mit tautomeren Na-organ. Verb. aufzufassen ist, lassen sich auch die Verss. von GERSCHSON deuten (s. obenst. Formel).



Versuche: Die Rk. zwischen I u. Na in trockenem Xylol führte bei 1std. Erhitzen u. nach Zugabe von Eisessig (in der Kälte) zu *Diphenylharnstoff* (II) u. *Triphenylisocyanurat* (III). — Erhitzen von Phenylisocyanat u. Na-Phenolat 2 Stdn. im Bombenrohr auf 200° führte zu III u. *Salicylsäureanilid*. — Die entsprechende Rk. zwischen II u. Na-Phenolat ergab ebenfalls *Salicylsäureanilid*. — Durchmischen von I, Acetessigeste u. Na in trockenem Toluol 2 Stdn. bei Zimmertemp. u. anschließendes Erhitzen 5 Stdn. auf dem Wasserbad führte zu *Carbanilacetessigeste* u. *Malonsäureanilid*. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 16. (78.) 1485—88. 1946. Woroschilow-Labor. für organ. Chem.) ULMANN. 1627

Charles C. Price und Richard G. Rogers, *o*-Carboxyphenylacetonitril. Die Herst. erfolgt durch Einw. von KCN auf Phthalid bei 180°. — Ein Gemisch aus 100 g Phthalid u. 100 g KCN wird unter Rühren in 4—5 Stdn. bis 180—190° erhitzt, die abgekühlte M. mit 1 Liter W. in Lsg. gebracht, filtriert, die dunkle Lsg. mit 20—60 cm<sup>3</sup> 6n HCl bis zu einsetzender Trübung versetzt u. mit NaHCO<sub>3</sub> neutralisiert. Das mit Kohle entfärbte Filtrat wird mit 40—50 cm<sup>3</sup> konz. HCl angesäuert. Beim Abkühlen scheidet sich *o*-Carboxyphenylacetonitril aus; Ausbeute 80—100 g Krystalle, F. 113—115°. (Org. Syntheses 22. 30—31. 1942.) TROFIMOW. 1660

Charles C. Price, *Homophthalsäure* (*o*-Carboxy- $\alpha$ -toluylsäure). (Vgl. vorst. Ref.) Die Herst. erfolgt durch Verseifung von *o*-Carboxyphenylacetonitril (I) mit 50% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Ein Gemisch aus 50 g I u. 50 g 50% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird 10—12 Stdn. auf einem Dampfbad erhitzt u. dann in Eiswasser gegossen. Der weiße Nd. von *Homophthalsäure* wird aus heißem W. umkrystallisiert. Ausbeute 32—35 g; F. 180—181°. (Org. Syntheses 22. 61—62. 1942.) TROFIMOW. 1660

J. E. Aston, J. D. Newkirk, D. M. Jenkins und Julian Dorsky, *Mandelsäure*. Die Darst. von *Mandelsäure* (I) erfolgt durch Einw. warmer wss. NaOH-Lsg. auf *Dichloracetophenon* (II). — Darst. von II durch Chlorierung von 240 g Acetophenon in 1 Liter Eisessig bei 60°. Das Reaktionsgemisch wird in 6 Liter zerkleinertes Eis gegossen u. das ölige II abgetrennt. Kp.<sub>13</sub> 132—134°, Kp.<sub>25</sub> 142—144°, Öl; Ausbeute 332—356 g. — *Mandelsäure*. Zu einer warmen (60°) Lsg. von 156 g NaOH in 1,4 Liter W. werden unter Rühren 200 g II zugegeben. Nach Zers. mit 170 cm<sup>3</sup> 12n HCl wird die Lsg. mit Ae. extrahiert. Die rohe *Mandelsäure* wird mit 400 cm<sup>3</sup> Bzl. versetzt, 100 cm<sup>3</sup> Bzl. abdest. u. der Rückstand durch Zugabe von 6—10 cm<sup>3</sup> A. vollständig in Lsg. gebracht. Die heiße Lsg. wird filtriert u. nach Abkühlen I abgetrennt. Krystallines Prod., F. 115—117°; Ausbeute 136—144 g. (Org. Syntheses 23. 48—51. 1943.) TROFIMOW. 1688

J. L. Riebsomer und James Irvine, *2,5-Dimethylmandelsäure*. Die Darst. erfolgt durch Verseifung von *Äthyl-2,5-dimethylphenyloxymalonat* (I), das aus *p*-Xylol u. Äthyloxomalonat in Ggw. von SnCl<sub>4</sub> erhalten wird. — Zu einem Gemisch von 265 g *p*-Xylol u. 174 g Äthyloxomalonat wird unter Kühlen u. Rühren tropfenweise 325 g SnCl<sub>4</sub> zugegeben. Nach 3 Stdn. wird das Gemisch mit 300 g Eis u. 50 cm<sup>3</sup> konz. HCl zers., I in Ae. aufgenommen u. im Vakuum dest.; Kp.<sub>5</sub> 154—156°, Ausbeute 144,5—160 g. — 140 g I werden mit einer Lsg. von 140 g KOH in 560 cm<sup>3</sup> W. 5 Stdn. erwärmt. Die alkal. Lsg. wird mit 100 cm<sup>3</sup> Ae. extrahiert, mit 300 cm<sup>3</sup> konz. HCl angesäuert u. 2 Stdn. auf dem



Wasserbad erwärmt. Die ölige Schicht wird mit Ae. aufgenommen u. nach Abtreiben des Ae. 2,5-Dimethylmandelsäure aus Bzl. umkrystallisiert. F. 116,5—117°, Ausbeute 55—63 g. (Org. Synthesen 25, 33—35. 1945.) TROFIMOW. 1688

V. Deulofeu und T. J. Guerrero, *N-Methyl-3.4-dioxyphenylalanin*. Die Darst. erfolgt aus Vanillin u. Kreatinin über folgende Zwischenprod.: 5-(3-Methoxy-4-oxybenzoyl)-kreatinin (I)  $\xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{HgNa}}$  5-(3-Methoxy-4-oxybenzoyl)-kreatinin(II)  $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{Ba(OH)}_2}$  *N-Methyl-(3-methoxy-4-oxyphenyl)-alanin* (III)  $\xrightarrow{\text{HJ}}$  *N-Methyl-3.4-dioxyphenylalanin* (IV). — 11,3 g Kreatinin u. 24 g Vanillin werden bei 155° kondensiert, das Reaktionsprod. bei 50—60° mit A. behandelt; Ausbeute an I 24 g, F. 261—263°, nach Umkrystallisieren aus Essigsäure F. 273°. — 24 g I werden in 150 cm<sup>3</sup> W. mit 180 g 3%ig. Na-Amalgam red., das Filtrat mit HCl auf pH 6,6 angesäuert u. II bei 0° auskryst., feinkrystallines Prod., F. 226 bis 228°, aus W., F. 231—233°. — 18 g II werden 12 Stdn. mit einer Lsg. von 180 g kryst. Ba(OH)<sub>2</sub> in 270 cm<sup>3</sup> W. gekocht, die heiße Lsg. mit 1,2 Liter W. verd. u. Ba<sup>++</sup> mit 250 bis 270 cm<sup>3</sup> 6 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefällt; das Filtrat wird mit NH<sub>4</sub>OH neutralisiert u. III nach 24std. Stehen bei 0° abgetrennt; Ausbeute 12 g, F. 273—275°. — 12 g III werden in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre 3 Stdn. mit 24 g rotem P u. einem Gemisch von 60 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid u. 60 cm<sup>3</sup> HJ (D. 1,7) unter Rückfluß gekocht. Nach Abtrennen des P wird das Filtrat bei 50° u. 35 mm Vakuum im CO<sub>2</sub>-Strom zu einem Sirup eingengt. Der Rückstand wird in 100 cm<sup>3</sup> W. gelöst, mit verd. NH<sub>4</sub>OH neutralisiert u. IV nach Abkühlen bei 0° kryst., Ausbeute 9,5 g, F. 282—283°. (Org. Synthesen 22, 89—93. 1942.) TROFIMOW. 1760

C. F. H. Allen und J. W. Gates jr., *o-Eugenol*. Die Darst. erfolgt durch Umlagerung von *Guajacolallyläther* (I) in der Wärme. — Ein Gemisch von 63 g Guajacol, 66 g Allylbromid, 70 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. 100 cm<sup>3</sup> Aceton wird 8 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Das Gemisch wird mit 200 cm<sup>3</sup> W. verd. u. mit Ae. extrahiert, der Extrakt mit 10%ig. NaOH gewaschen, mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet u. I im Vakuum dest.; Kp.<sub>12</sub> 110—113°, Ausbeute 66—75 g. — 70 g I werden 1 Stde. unter Rückfluß erwärmt u. nach Abkühlen das Öl in 100 cm<sup>3</sup> Ae. gelöst. Die Lsg. wird mit 300 cm<sup>3</sup> 10%ig. NaOH extrahiert, die alkal. Lsg. mit 200 cm<sup>3</sup> HCl (1:1) angesäuert, mit Ae. extrahiert u. *o-Eugenol* im Vakuum destilliert. Kp.<sub>9</sub> 115°, Kp.<sub>12</sub> 120—122°, Kp.<sub>14</sub> 125°; Ausbeute 56—63 g. (Org. Synthesen 25, 49—50. 1945.) TROFIMOW. 1268

Reynold C. Fuson, L. J. Armstrong und W. J. Shenk jr., *Vinylalkohole*. IX. Mitt. *Ester von 1.2-Dimesitylvinylalkoholen*. (VIII. vgl. FUSON u. ROWLAND, C. 1945. I. 386.) Die Annahme (VIII. Mitt., l. c.), daß das Dehydrationsprod. von Hydromesitoin oder Isohydromesitoin als 1.1-Dimesitylvinylalkohol, Mes<sub>2</sub>C:CH.OH, aufzufassen ist, wird dadurch bestätigt, daß der *cis*- bzw. *trans*-1.2-Dimesitylvinylalkohol unbeständig ist, während die Ketoform, das *Desozymesitoin* (I) stabil ist, so daß z. B. durch Hydrolyse der Acylderivv. der Alkohole immer I erhalten wird. —  $\alpha$ -Brommesitylacetyl-bromid, aus Mesitylglykolsäure u. PBr<sub>3</sub> auf dem Dampfbad (6 Stdn.), Kp.<sub>9</sub> 138—139°, gibt bei ½std. Kochen mit granuliertem Zn in Ae. *Mesitylketen*, als das *Dimere*, C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (II), Krystalle aus Methanol, F. 197—200°. — *trans*-1.2-Dimesitylvinylbenzoat, C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>, aus Mesitylketen u. Mesityl-MgBr in Ae. u. Behandlung mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.COCl, Krystalle aus Methanol, F. 147—148°, gibt mit sd. alkoh. NaOH I. — *cis*-1.2-Dimesitylvinylbenzoat, C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>, durch Zugabe von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.COCl in Ae. zu dem aus I mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.MgBr gebildeten Enolat, Plättchen aus Methanol, F. 104—105,5°, gibt bei der Hydrolyse I. — *cis*-1.2-Dimesitylvinylacetat, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>, Krystalle, F. 68—69°, Kp.<sub>4</sub> 188—193°. — 10 Min. langes Kochen von *Mesitylgyoxal* mit wss. Hydrazinacetat lieferte das *Monohydrizon*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>, Krystalle aus Ae.-PAe., F. 129—131°; gibt mit gelbem HgO, etwas alkoh. KOH u. CaSO<sub>4</sub> in PAe. *Mesityldiazomethan*, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>, gelbe Nadeln, F. 59—61° Zers., das beim Kochen mit W. in *Mesityllessigsäure*, F. 165—166°, übergeht. — Erwärmen von aus 2.4.6-Triäthylphenylglykolsäure mit PBr<sub>3</sub> auf dem Dampfbad (12 Stdn.) erhaltenem  $\alpha$ -Brom-2.4.6-triäthylphenylacetyl-bromid mit Zn in Ae. + *Butyläther* liefert 2.4.6-Triäthylphenyllessigsäure, F. 98°. — 2.4.6-Triisopropylphenylglyoxal, aus Methyl-[2.4.6-triisopropylphenyl]-keton mit SeO<sub>2</sub> in sd. A., Kp.<sub>7</sub> 138—143°; gibt bei 24std. Kochen mit 10%ig. KOH 2.4.6-Triisopropylphenylglykolsäure, C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub> (III), Krystalle aus 66%ig. Essigsäure, F. 163—164° korr.; *Methylester*, C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>, Krystalle aus Ligroin, F. 94—95°. — Rühren von III mit Aceton + konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 0° führte zum *Dioxolon* von III, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>, Krystalle, F. 165 bis 165,5°, das mit N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O in sd. A. übergang in das entsprechende *Hydrazid*, C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Krystalle, F. 156—157°. — 2.4.6-Triisopropylphenylglyoxalmonohydrizon, C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>2</sub>, Krystalle aus verd. A., F. 153—154° Zers.; daraus wurde wie oben über die Diazoverb., Zers. bei 104°, erhalten die 2.4.6-Triisopropylphenyllessigsäure, C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>, Krystalle aus Ligroin, F. 146—146,5°, die auch aus dem Nitril mit KOH u. etwas W. in Diäthylenglykol (12 Stdn. Kochen) gewonnen wurde; *Amid*, C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>ON<sub>2</sub>; *Nitril* (2.4.6-Triiso-

*propylbenzylcyanid*), C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>N, aus dem Chlorid mit CuCN u. Pyridin bei 210—220° (90 Min.), F. 81—82°, Kp.<sub>4</sub> 129—130°. (J. Amer. chem. Soc. 66. 964—67. Juni 1944. Urbana, Univ. of Illinois.)

BEHRLE. 1863

C. F. H. Allen und C. O. Edens jr., *Phenylpropargylaldehyd*. Die Darst. erfolgt aus Zimtaldehyd, der zu  $\alpha$ -Bromzimtaldehyd (I) bromiert wird. I wird mit Äthylorthoformiat in  $\alpha$ -Bromzimtaldehydacetat (II) übergeführt, das mit KOH *Phenylpropargylaldehydacetat* (III) gibt. III wird mit verd. Säure zu *Phenylpropargylaldehyd* (IV) verseift. — 44 g Zimtaldehyd in 167 cm<sup>3</sup> Essigsäure werden unter Kühlen mit 17,1 cm<sup>3</sup> Br<sub>2</sub> bromiert. Das Gemisch wird nach Zugabe von 23 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 30 Min. unter Rückfluß erwärmt u. in 435 cm<sup>3</sup> kaltes W. gegossen. Das beim Abkühlen ausgeschiedene I wird aus 220 cm<sup>3</sup> A. + 50 cm<sup>3</sup> W. umkryst., Nadeln, F. 72—73°; Ausbeute 52—60 g. — Ein Gemisch von 45 g I, 50 cm<sup>3</sup> Äthylorthoformiat, 40 cm<sup>3</sup> absol. A. u. 0,5 g NH<sub>4</sub>Cl wird 30 Min. unter Rückfluß erwärmt u. II im Vakuum dest., Kp.<sub>5</sub> 146—149°, n<sub>D</sub><sup>22</sup> = 1,5500; Ausbeute 50—52 g. — 50 g II werden mit einer Lsg. von 20,7 g KOH in 200 cm<sup>3</sup> absol. A. 1,5 Stdn. unter Rückfluß erwärmt u. mit 1,5 Liter W. verdünnt. Das ölige III wird in Chlf. aufgenommen u. im Vakuum dest., Kp.<sub>19</sub> 153—156°; Ausbeute 28—31 g. 29 g III werden mit 140 cm<sup>3</sup> W. + 10 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch Erwärmen verseift. IV wird mit Dampf dest., mit Ae. extrahiert u. im Vakuum dest., Kp.<sub>17</sub> 114—117°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,6032; Ausbeute 13—15 g. (Org. Syntheses 25. 92—94. 1945.)

TROFIMOW. 1871

C. F. H. Allen und F. W. Spangler, *Äthylbenzalmalonat*. Die Darst. erfolgt durch Kondensation von Benzaldehyd u. Malonester in Ggw. von Piperidin. — 100 g Äthylmalonat, 72—76 g Benzaldehyd, 2—7 cm<sup>3</sup> Piperidin u. 200 cm<sup>3</sup> Bzl. werden 11—18 Stdn. bei 130—140° unter Rückfluß u. gleichzeitiger Abdest. des Reaktionswassers erhitzt. Nach Abkühlen wird das Gemisch mit 100 cm<sup>3</sup> Bzl. versetzt u. die Lsg. mit W., verd. HCl u. gesätt. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. gewaschen. Der Ester wird nach Abtreiben des Bzl. im Vakuum dest.; Kp.<sub>4</sub> 140—142°, Kp.<sub>10</sub> 179—181°; Ausbeute 137—142 g. — In ähnlicher Weise erfolgt die Darst. von *Methylbenzalmalonat*, Kp.<sub>2</sub> 143—146°, Kp.<sub>10</sub> 169—171°. (Org. Syntheses 25. 42—44. 1945.)

TROFIMOW. 1938

M. S. Newman, M. D. Farbman und H. Hipsher, *2-Chlorcyclohexanon*. Die Darst. erfolgt durch Chlorieren von Cyclohexanon. — Durch ein Gemisch von 294 g Cyclohexanon in 900 cm<sup>3</sup> W. werden unter Eiskühlung 215 g Cl<sub>2</sub> geleitet u. das gebildete *2-Chlorcyclohexanon* im Vakuum fraktioniert. Kp.<sub>14-15</sub> 90—91°, Ausbeute 240—265 g. (Org. Syntheses 25. 22—24. 1945.)

TROFIMOW. 2040

R. L. Shriner und Alfred Berger, *trans-Stilben*. Die Darst. erfolgt durch Red. von Benzoin über Zinkamalgam in salzsaurer Lösung. — Zinkamalgam wird aus 50 g HgCl<sub>2</sub> in 500 cm<sup>3</sup> W. u. 200 g Zn-Staub hergestellt. Zum gewaschenen Amalgam werden bei 0° 500 cm<sup>3</sup> 95%ig. A., 100 g Benzoin u. unter Rühren langsam 500 cm<sup>3</sup> konz. HCl zugegeben; die Reaktionstemp. steigt bis 15° an, das Rühren wird 2 Stdn. fortgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird dann mit 2 Liter kaltem W. versetzt, der Nd. filtriert u. mit 2mal 600 cm<sup>3</sup> heißem A. extrahiert. Beim Abkühlen scheidet sich *Stilben* in langen Nadeln aus; aus A., F. 123—124°; Ausbeute 45—48 g. (Org. Syntheses 23. 86—88. 1943.)

TROFIMOW. 2394

Lee Irvin Smith und M. M. Falkof, *Diphenylacetylen (Tolan)*. Darst. aus *trans-Stilben* (I) über Dibromstilben (II). — Zu einer Lsg. von 45 g I in 750 cm<sup>3</sup> Ae. wird unter Rühren 13,8 cm<sup>3</sup> Brom in 10 Min. zugegeben. Das Rühren wird 1 Stde. fortgesetzt, wobei II ausfällt. Ausbeute 66—69 g; F. 235—237°. — Zu einer gekühlten Lsg. von 90 g KOH u. 150 cm<sup>3</sup> absol. A. wird in kleinen Mengen II zugegeben, das Gemisch 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht u. heiß in 750 cm<sup>3</sup> kaltes W. gegossen. Das ausgefallene *Diphenylacetylen* wird mit W. gewaschen u. aus A. umkrystallisiert. Nadeln, F. 60—61°; Ausbeute 30 g. (Org. Syntheses 22. 50—51. 1942.)

TROFIMOW. 2400

Lee Irvin Smith und Kenneth L. Howard, *Diphenyldiazomethan*. Die Darst. erfolgt durch Oxydation von Benzophenonhydrazon (I) mit HgO. — 25,2 g Benzophenon, 7,46 g wasserfreies Hydrazin u. 14 cm<sup>3</sup> absol. A. werden in einem Druckgefäß 4 Stdn. bei 150° erhitzt. Das gebildete I wird aus A. umkryst., lange Nadeln, F. 97—98°; Ausbeute 22 g. — Wasserfreies Hydrazin wurde durch Erhitzen von 85%ig. Hydrazinhydrat mit NaOH erhalten. — 19,6 g I, 22 g HgO u. 100 cm<sup>3</sup> PAe. werden in einem Druckgefäß 6 Stdn. bei Raumtemp. geschüttelt, Hg u. geringe Mengen von *Benzophenonazin* abfiltriert u. das Filtrat im Vakuum bei Raumtemp. eingedampft. Der kryst. Rückstand von *Diphenyldiazomethan* kann aus PAe. umkryst. werden, F. 29—30°; Ausbeute 18 g, sehr unbeständig, zerfällt unter Bldg. von *Benzophenonazin*. (Org. Syntheses 24. 53—55. 1944.)

TROFIMOW. 2420

W. F. Bachmann und H. P. Hetzner, *Triphenylcarbinol*. Die Darst. von *Triphenylcarbinol* erfolgt aus Phenylmagnesiumbromid u. Äthylbenzoat. — Die GRIGNARD-Verb. wird aus 27 g Mg u. 181 g Brombenzol in 450 cm<sup>3</sup> Ae. hergestellt. Die GRIGNARD-Lsg.



wird unter Kühlen langsam mit 75 g Äthylbenzoat in 200 cm<sup>3</sup> Bzl. versetzt u. dann 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wird nach Abkühlen in eine Mischung von 1,5 kg zerkleinertem Eis u. 50 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gegossen. Zur vollständigen Zers. der Mg-Verbb. werden 50 g NH<sub>4</sub>Cl u. Bzl. zugegeben. Die Benzolschicht wird mit W. u. 5% ig. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. gewaschen u. nach Abtreiben des Lösungsm. Biphenyl u. Brombenzolzest. durch Dampfdest. entfernt. Das rohe *Triphenylcarbinol* wird aus CCl<sub>4</sub> umkryst., F. 161—162°; Ausbeute 116—121 g. (Org. Syntheses 23, 98—100. 1943.) TROFIMOW. 2444

C. R. Hauser und Boyd E. Hudson jr., *Triphenylchlormethan*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Darst. erfolgt aus Triphenylcarbinol (I) u. Acetylchlorid. — Zu einer heißen Lsg. von 250 g I in 80 cm<sup>3</sup> Bzl. werden 50 cm<sup>3</sup> Acetylchlorid zugegeben, nach Zugabe weiterer 100 cm<sup>3</sup> Acetylchlorid wird die klare Lsg. ½ Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen werden 200 cm<sup>3</sup> PAe. zugefügt, wobei *Triphenylcarbinol* in zuckerähnlichen Krystallen auskryst., welche mit 100—150 cm<sup>3</sup> PAe. gewaschen werden, farbloses Salz, F. 111—112°; Ausbeute 212—224 g. Durch Konzentrierung des Filtrats kann die Ausbeute auf 249 bis 254 g erhöht werden. Statt Acetylchlorid kann auch Acetylbromid genommen werden. (Org. Syntheses 23, 100—02. 1943.) TROFIMOW. 2444

W. F. Bachmann, *Triphenylchlormethan*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Darst. erfolgt aus Bzl. u. CCl<sub>4</sub> nach der FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion. — Zu einem Gemisch aus 2 kg Bzl. u. 800 g CCl<sub>4</sub> werden in kleinen Mengen unter Kühlen 600 g AlCl<sub>3</sub> zugegeben u. dann 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Hydrolyse des Reaktionsgemisches erfolgt mit einem Gemisch von 1 Liter Bzl. u. 2 Liter 6 n HCl. Die Benzolschicht wird dekantiert, die wss. Schicht mit 1 Liter Eiswasser verd. u. mit 500 cm<sup>3</sup> Bzl. extrahiert. Die Benzollsg. wird mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet u. das Bzl. abdest., bis der Rückstand 120° erreicht hat. Nach Zugabe von 25 cm<sup>3</sup> Acetylchlorid bei 40° wird das Gemisch kurze Zeit beim Sieden gehalten. Nach Kühlen in Eis scheiden sich *Triphenylchlormethan*-Krystalle aus, welche mit Ligroin gewaschen werden. Schwach grünlichgelbe Krystalle, F. 111—112°; Ausbeute 870—940 g. Durch Konzentrierung des Filtrats kann die Ausbeute um 50—135 g erhöht werden. (Org. Syntheses 23, 102—07. 1943.) TROFIMOW. 2444

A. A. Morton, J. R. Myles und W. S. Emerson, *Tribiphenylcarbinol*. Die Darst. erfolgt aus p-Chlorbiphenyl (I) u. Äthylcarbonat (II) in Ggw. von Na. — Zu einem sd. Gemisch aus 188,5 g I, 47,2 g II u. 1,5 Liter tiophenfreiem Bzl. werden zunächst 2 g Na u. nach Eintreten der Rk. weitere 28 g Na zugegeben. Nach 2std. Kochen werden dem abgekühlten Gemisch 75—100 cm<sup>3</sup> absol. A. u. nach Auflösen des restlichen Na 500 cm<sup>3</sup> W. zugegeben. Bzl. u. restliches I werden abdest., der Rückstand filtriert, der Nd. in 600 cm<sup>3</sup> Xylol gelöst u. das restliche W. abdestilliert. Nach Behandlung mit A-Kohle wird *Tribiphenylcarbinol* mit Xylol u. PAe. gewaschen, Krystalle, F. 207—208°; Ausbeute 57—65 g. (Org. Syntheses 23, 95—97. 1943.) TROFIMOW. 2485

S. Pickholz, *Die Darstellung von 4-Aminophenylsulfonen*. I. Mitt. *Die Reaktion zwischen aromatischen Sulfinsäuren und Chinonen oder Chinoniminen*. Eine Reihe von 4-Aminophenylsulfonen, die zum Teil eine hohe antibakterielle Wirksamkeit zeigen, wird beschrieben. Als Ausgangsprod. dient die 4-Acetamidobenzolsulfinsäure (I) [F. 140—143° (Zers.); dargestellt aus p-Acetamidobenzolsulfochlorid] bzw. die wegen ihrer geringeren Löslichkeit schlechter zu handhabende 4-Aminobenzolsulfinsäure (II) (durch alkal. Verseifung von I gewonnen). Der Umsatz von I mit Chinonen bzw. Chinoniminen oder (in Ggw. von Oxydationsmitteln) mit Dioxy- bzw. Diaminobenzolen führt zu 4-Acetamidophenylsulfonen, die mit wss. HCl + A. deacetyliert werden. — 4-Acetamido-2'-5'-dioxidiphenylsulfon (III), C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>NS, a) aus I u. Chinon in heißem A. + W., aus wss. A. Krystalle, F. 271—272°; b) aus I u. Hydrochinon in A. + W. beim Zufügen von K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + 4% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 4-Amino-2'-5'-dioxidiphenylsulfon, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>NS, a) durch Hydrolyse von III mit wss. HCl + A.; b) durch Umsatz einer wss. Suspension von II mit Chinon. Aus wss. A. Krystalle, F. 175—177°. — 4-Acetamido-2'-5'-dioxo-4' (?) -methylidiphenylsulfon (IV), C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>NS, a) aus I u. p-Toluchinon, b) aus I u. 2,5-Dioxytoluol + K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aus W. + A. Krystalle, F. 236—238°. — 4-Amino-2'-5'-dioxo-4' (?) -methylidiphenylsulfon, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>NS, a) durch Deacetylierung von IV, b) Kondensation von I mit p-Toluchinon, cremefarbene Krystalle, F. 185—186°. — 4-Acetamido-2'-5'-diäthoxydiphenylsulfon, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>NS, durch Behandlung von III mit Diäthylsulfat + NaOH, aus A. cremefarbene Krystalle, F. 206—207°. — 4-Amino-2'-5'-diäthoxydiphenylsulfon, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>NS, durch Deacetylierung der vorigen Verb. Krystalle, F. 204°. — 5'-Amino-4-acetamido-2'-oxydiphenylsulfon (V), C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, aus I u. p-Aminophenol, a) mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, b) mit wasserfreiem FeCl<sub>3</sub> + konz. HCl, aus A. oder wss. Aceton Krystalle, F. 234—236°. — 4,5'-Diamino-2'-oxydiphenylsulfon, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, Deacetylierung von V ergibt Krystalle, aus Methanol, F. 210—212° (Zers.). — 2,5'-Diamino-4-acetamidodiphenylsulfon (VI), C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, zu einer Suspension von I in sehr verd. NaOH eine Lsg. von p-Phenylen-

diamin in verd. HCl (im Überschuß) sowie wss. FeCl<sub>3</sub>, Neutralisation ergibt Krystalle, F. 222—223°. — 4,2'-5'-Triaminodiphenylsulfon, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S, durch Deacetylierung von VI, Nadeln aus W. + A., F. 150—152°. — 2'-Amino-5'-dimethylamino-4-acetamidodiphenylsulfon (VII), C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, aus I u. p-Aminodimethylanilin mit FeCl<sub>3</sub> analog VI, gelblichgrüne Krystalle, F. 217—219°. — 4,2'-Diamino-5'-dimethylaminodiphenylsulfon, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S, durch Deacetylierung von VII, aus A. gelblichgrüne Platten, F. 190—192°. — 2'-Amino-5'-diäthylamino-4-acetamidodiphenylsulfon (VIII), C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, Kondensation von I mit p-Aminodiäthylanilin analog VI u. VII, aus Bzl. grüne Platten, F. 124—126°. — 4,2'-Diamino-5'-diäthylaminodiphenylsulfon, C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S, durch Deacetylierung von VIII, aus A. gelblichgrüne Krystalle, F. 150—152°. — 4-Nitro-2'-5'-diaminodiphenylsulfonhydrochlorid, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S·HCl, aus 4-Nitrobenzolsulfinsäure mit p-Phenylendiamin u. FeCl<sub>3</sub> + HCl, aus wss. HCl blaßgelbe Nadeln, F. 257—260°. — 4-Chlor-2'-5'-diaminodiphenylsulfon, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>ClS, aus 4-Chlorbenzolsulfinsäure (F. 106—108°; dargestellt aus 4-Chlorbenzolsulfochlorid durch Red. mit Na-Sulfit) u. p-Phenylendiamin analog der vorigen Verb., aus A. blaßgelbe Krystalle, F. 146—148°. Hydrochlorid, F. 238—240°. (J. chem. Soc. [London] 1946. 685—87. Aug. Halebank, Widnes, Messrs. Ward, Blenkinsop & Co., Ltd., Development Laborr.)

HENKEL 2565

John R. Johnson und Oliver Grummitt, *Tetraphenylcyclopentadienon*. Die Darst. erfolgt aus Benzil (I) u. Dibenzylketon (II) mit alkoh. KOH-Lösung. — Zu einer sd. Lsg. von 21 g I u. 21 g II in 150 cm<sup>3</sup> A. wird eine Lsg. von 3 g KOH in 15 cm<sup>3</sup> A. zugegeben, 15 Min. unter Rückfluß gekocht u. auf 0° abgekühlt. Das dunkle kryst. Prod. wird mit A. gewaschen; Ausbeute 35—37 g, F. 218—220°. (Org. Syntheses 23. 92—93. 1943.)

TROFIMOW. 2595

Oliver Grummitt, *Tetraphenylphthalsäureanhydrid*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Darst. erfolgt durch Kondensation von Tetraphenylcyclopentadienon (I) mit Maleinsäureanhydrid (II) in Brombenzol u. anschließende Dehydrierung von *Tetraphenyldihydrophthalsäureanhydrid* (III) mit Brom. — Zu einem Gemisch aus 35 g I u. 9,3 g II werden 25 cm<sup>3</sup> Brombenzol gegeben u. 3½ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen werden unter Rühren 7 cm<sup>3</sup> Br<sub>2</sub> in 10 cm<sup>3</sup> Brombenzol zugegeben u. weitere 3 Stdn. gekocht. Nach 3 Std. Stehen bei 0—10° wird *Tetraphenylphthalsäureanhydrid* filtriert u. 3 mal mit je 10 cm<sup>3</sup> PAe. gewaschen. Aus Bzl., F. 285—288°; Ausbeute 37—38 g. (Org. Syntheses 23. 93—95. 1943.)

TROFIMOW. 2595

Karl Meyer und Henry S. Bloch, *Naphthoresorcin (1,3-Dioxy-naphthalin)*. Die Darst. erfolgt durch Cyclisierung von *Athylphenylacetylmalonat* (I) über *Athyl-1,3-dioxy-2-naphthol* (II) u. *1,3-Dioxy-2-naphthoesäure* (III), die durch Abspaltung der Carboxylgruppe *Naphthoresorcin* (IV) gibt. — 12,5 g Mg, 1 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub> u. 80 g Malonester werden mit 90 cm<sup>3</sup> absol. A. in Rk. gebracht. Nach Zugabe von 180 cm<sup>3</sup> Ae. wird das Gemisch 1 Stde. auf dem Dampfbad erwärmt u. eine Lsg. von 88 g Phenylacetylchlorid langsam zugegeben. Nach tropfenweiser Zugabe von 100 cm<sup>3</sup> W. wird die ölige Schicht mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, das Lösungsm. verdampft u. I als rotes viscoses Öl erhalten; Ausbeute 87 cm<sup>3</sup>. — I wird mit der 3fachen Menge konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 Woche stehengelassen. II wird durch Aufgießen des Gemisches in 1 kg Eis + 500 cm<sup>3</sup> W. abgetrennt, F. 80°; Ausbeute 58—68 g. Nach Umkrystallisieren aus 70% ig. A. gelbe nadelförmige Krystalle, F. 82°. — Eine Lsg. von 20,9 g II in 320 cm<sup>3</sup> Dioxan wird in N<sub>2</sub>-Atmosphäre mit einer Lsg. von 40 g Ba(OH)<sub>2</sub>·8 H<sub>2</sub>O in 500 cm<sup>3</sup> W. 3 Stdn. erhitzt. Das Ba-Salz wird heiß filtriert u. mit einer Lsg. von 11 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 185 cm<sup>3</sup> W. 5 Min. behandelt. Der Nd. wird mit 200 cm<sup>3</sup> heißem absol. A. extrahiert, das warme Filtrat mit 200 cm<sup>3</sup> W. verd. u. III auskryst., feines gelbes Pulver, F. 135°; Ausbeute 16,5 g. — 16,5 g III werden mit 65 cm<sup>3</sup> W. 2 Stdn. in N<sub>2</sub>-Atmosphäre gekocht, das W. dekantiert u. der Rückstand nochmals mit 35 cm<sup>3</sup> W. gekocht. Die wss. Lsgg. werden mit 0,3—0,5 g Na-Hyposulfit entfärbt u. IV mit 15 g NaCl nach 24 Std. Stehen bei 5° ausgesalzen, große Blättchen, F. 122—124°; Ausbeute 7—7,3 g. (Org. Syntheses 25. 73—77. 1945.)

TROFIMOW. 2674

Jonathan W. Williams, *β-Naphthaldehyd*. Die Darst. erfolgt aus *β-Naphthonitril* (I) über *Naphthaldiminstannchlorid* (II). — Zu einer mit HCl gesätt. Lsg. von 76 g SnCl<sub>2</sub> in 400 cm<sup>3</sup> Ae. wird eine Lsg. von 30,6 g I in 200 cm<sup>3</sup> Ae. zugegeben u. das Gemisch mit HCl gesättigt. Nach Stehen über Nacht scheidet sich II in Form von gelben Krystallen aus, welche mit Wasserdampf dest. werden. Der weiße *β-Naphthaldehyd* wird im Vakuum dest., wasserhelles Destillat, Kp.<sub>15</sub> 156—158°, F. 57—58°. (Org. Syntheses 23. 63—65. 1943.)

TROFIMOW. 2697

Alfred Russell und Luther B. Lockhart, *2-Oxy-1-naphthaldehyd*. Die Darst. erfolgt durch Einw. von Chlf. u. NaOH auf *β-Naphthol* (I). — Zu 100 g I in 300 cm<sup>3</sup> 95% ig. A. werden unter Rühren 200 g NaOH in 415 cm<sup>3</sup> W. zugegeben u. anschließend bei 70 bis 80° 13 l Chlf.; A. u. Chlf. werden abdest. u. der Rückstand mit HCl (D. 1,18) angesäuert. Das sich abscheidende dunkle Öl wird mit NaCl u. W. versetzt, mit heißem W. gewaschen

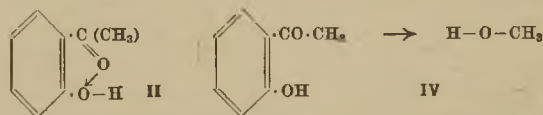


u. im Vakuum dest.; Kp.<sub>3</sub> 163—168°. Umkrystallisierung aus 75 cm<sup>3</sup> A.: Ausbeute des Aldehyds 45—57 g; F. 79—80°. (Org. Syntheses 22. 63—64. 1942.) TROFIMOW. 2698

C. S. Maxwell und C. F. H. Allen, *Acenaphthenchinon*. Die Darst. erfolgt aus Acenaphthen durch Oxydation mit Chromsäure. — 30 g Acenaphthen u. 210 cm<sup>3</sup> Eisessig werden bis 95° erhitzt, zu der heißen Mischung 130 g Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in kleinen Mengen zugegeben, 15 Min. unter Rückfluß gekocht, wonach eine Zugabe von 700 cm<sup>3</sup> heißem W. erfolgt. Der rote Nd. wird mit 220 cm<sup>3</sup> 10% ig. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. auf dem Dampfbad behandelt, um das als Nebenprod. gebildete Naphthalanhydrid zu entfernen. Das Prod. wird nun mit 300 cm<sup>3</sup> 40% ig. NaHSO<sub>3</sub>-Lsg. 45 Min. gekocht, 500 cm<sup>3</sup> W. zugegeben u. heiß filtriert. Das Filtrat wird zum Sieden gebracht u. *Acenaphthenchinon* mit 110 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefällt, gelber Nd., F. 243—245°; Ausbeute 15—21 g. (Org. Syntheses 24. 1—3. 1944.)

TROFIMOW. 2724

Alexander Schönberg und Ahmed Mustafa, *Einwirkung von Diazomethan auf Oxyverbindungen und von Diazomethanabkömmlingen auf Phenanthrenchinon*. Daß manche Oxyverb. nicht mit äther. Diazomethanlsg. (I) reagieren, wird auf die Bldg. von Chelatringen (II) zurückgeführt. Wo deren Bldg. durch mesomere o-chinoide Strukturen (wie beim 1-Benzoyl-2-



naphthol) gestört ist, reagiert I nicht. Bisweilen gelingt es, die Rk. durch Zusatz von Methanol (III) herbeizuführen, was sich durch Öffnung des Chelatringes erklären ließe (IV). Diese Theorie erklärt aber nicht die gleiche Rk. beim *Benzophenoxim* (V) u. die Beschleunigung der Methylierung von *Stilböstrol* (VI) durch III. Daher wird angenommen, daß CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> mit III nach A (R = CH<sub>3</sub>) Verb. bildet, die stark methylierend wirken. A. CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> + R-OH → CH<sub>2</sub>=N-NH-OR oder CH<sub>3</sub>-N=N-OR. Durch andere Alkohole kann nach B die entsprechende Alkylgruppe R eingeführt werden (s. Verss.). B. CH<sub>3</sub>-N=N-OR + ArOH → ArOR + CH<sub>3</sub>-N=N-OH → N<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>OH. Für die Darst. von CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> aus Nitrosomethylurethan sollte nur CH<sub>3</sub>ONa in III, nicht aber C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa in A. benutzt werden, da sonst Äthergemische entstehen können.

Versuche: I (48 Stdn., 0°) ließ unangegriffen: *1-Oxy-* (VII), *1,4-* u. *1,5-Dioxyanthrachinon* (VIII), *o-Oxybenzophenon* (IX), *Resacetophenon-4-methyläther* (X), *Salicylsäuremethylester* (XI), V u. *Conidindrin* (XII), I u. III methylierte bzw. dimethylierte X, IX, *Anthrachinon*, VIII, V, XI u. XII. VI gab mit I u. n-Propanol (48 Stdn., 0°) den *Di-n-propyläther* von VI, F. 98°. — Eine Suspension von *Phenanthrenchinon* (XIII) in Bzl. lieferte mit Diphenyldiazomethan *9,10-(Diphenylmethyldioxy)-phenanthren*, C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (XIV), farblose Krystalle aus A., F. 166—167°. — Aus XIII u. Phenylidiazomethan entstand *9,10-(Benzylidendioxy)-phenanthren*, C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, F. 121°. — *9,10-(α-Phenyläthylidendioxy)-phenanthren*, C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, aus XIII u. Phenylmethyldiazomethan, F. 90° (aus A.). — Die drei Phenanthrenderiv. gaben mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> XIII. — Aus *1,2-Chrysochinon* (XV) u. XIV wurde *1,2-(Diphenylmethyldioxy)-chrysen*, C<sub>31</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, erhalten, F. 264—265° (aus Bzl.). — XV u. I gab *1,2-Methyldioxychrysen*, C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, F. 158° (aus Bzl.-Ligroin). (J. chem. Soc. [London] 1946. 746—48. Aug. Kairo, Fuad-I.-Univ.) LEHMSTEDT. 2755

Karl-Johan Karrman, *Untersuchungen über Reten*. II. Mitt. *Neue Derivate des 6-Oxyretens*. (I. vgl. C. 1944. II. 1059.) Es werden, ausgehend vom K-Salz der *Retensulfonsäure-(6)* (I), *6-Oxyreten* (II) u. hiervon verschied. Deriv. hergestellt. Ferner wird die Möglichkeit zur Oxydation des Retens in der Gasphase über V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> untersucht. Die Ausbeute an I (KOMPPA u. WAHLFORSS, J. Amer. chem. Soc. 52. [1930.] 5009) wird durch Herabsetzung der Reaktionstemp. von 200° auf 185—190° auf 75% erhöht. Hieraus durch Alkalischmelze II; Ausbeute quantitativ, Kp.<sub>1</sub> 220—230°; leicht lösl. in sd. A., Xylol u. Eisessig, Krystalle aus Xylol, F. 160—161° (korr.); Pikrat C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>, aus A., F. 152 bis 152,5°; *p-Toluolsulfonsäureester* (III), C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>S, aus II u. *p-Toluolsulfochlorid* in Pyridin, Krystalle aus A., F. 110,5—111°; *Pikrat* C<sub>31</sub>H<sub>27</sub>O<sub>10</sub>N<sub>3</sub>S, aus A., F. 110—111°. — *6-Oxyretenchinon-p-toluolsulfonsäureester* (IV), C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>S, aus III durch Oxydation mit CrO<sub>3</sub> in Eisessig, gelbe Krystalle aus Propanol, F. 163,3—164,5°; *Chinoxalinderiv.* C<sub>31</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, aus IV u. *o-Phenylendiamin* in A., F. 172—172,6°; *6-Oxyretenbenzoat* (V), C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, aus II u. Benzoylchlorid in Pyridin, Schuppen aus A., Rhomben aus Bzn., F. 110—110,5°; *Pikrat* C<sub>31</sub>H<sub>25</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>, aus A., F. 156—156,8°; *6-Oxyretenchinonbenzoat* (VI), C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, aus V u. CrO<sub>3</sub> in Eisessig, aus Eisessig, F. 159—160°; *Chinoxalinderiv.* C<sub>31</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> aus VI in Eisessig u. *o-Phenylendiamin* in A., F. 201—202°. Nitrierung von V ergab ein *Mononitroderiv.* C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N, F. 143,3—143,8°, mit der Nitrogruppe im Retengerüst, wahrscheinlich in 9- oder 10-Stellung, denn Oxydation mit CrO<sub>3</sub> ergab kein Chinon. — *6-Oxyreten-p-nitrobenzoesäureester* (VII), C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N, aus II u. *p-Nitrobenzoylchlorid* in Bzl.

u. Pyridin, aus Propanol, F. 143,6—144,3°; Pikrat C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>11</sub>N<sub>4</sub>, aus Propanol, F. 139 bis 139,5°; 6-Oxyretenchinon-p-nitrobenzoesäureester (VIII), C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N, aus VII mit CrO<sub>3</sub>, schwer lösl. in Eisessig, Propanol, Aceton u. Bzn., leicht lösl. in Pyridin, F. 233—233,2°; Chinoxalinderiv. C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, F. 283—285°. — 6-Oxyreten reagiert nicht mit Phenylcyanat u. Chloracetylchlorid. Die Chlorierung von II ist ein komplizierter Vorgang. Die aus Bzl. kryst. erhaltene Substanz ist nicht beständig, sondern spaltet beim Erhitzen HCl ab. Sie scheint eine CO-Gruppe zu enthalten. Bldg. eines 2,4-Dinitrophenylhydrazons, F. über 300°. 6-Acetoxy-, 6-Benzoyloxy- u. 6-Methoxyreten liefern beim Chlorieren keine kryst. Stoffe, sondern nur Harze. — II u. Formalin reagieren erst nach Zusatz von HCl miteinander unter Bldg. einer tiefvioioletten Verb., F. 280—290° (unscharf). Mol.-Gew.-Bestimmungen in Naphthalin u. Campher geben stark streuende Werte zwischen 500 u. 1000. Lsgg. dieses Stoffes in A. sind in saurem Medium tiefviolett, in alkal. schwach gelb gefärbt, empfindliche Nachweisrk. von II. Zur Oxydation wurde Reten zusammen mit Luft bei 600—650° über mit V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> beladenem Asbest geschickt. Die Rk. scheint in einer Abspaltung einer bzw. beider Seitenketten zu bestehen. Eine Oxydation hat hier nicht stattgefunden. (Svensk kem. Tidskr. 57. 14—24. Jan. 1945. Lund, Univ., Inst. für Organ. Chem.)

GRALHEER. 2760

C. F. H. Allen und Alan Bell, 2,3-Dimethylantrachinon. Darst. durch Anlagerung von 2,3-Dimethylbutadien-1,3 (I) an 1,4-Naphthochinon (II). Das Additionsprod. III wird in alkoh. Lsg. durch Einleiten von Luft dehydriert. — Eine Lsg. von 80 g I u. 80 g II in 300 cm<sup>3</sup> A. wird 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht, dann abgekühlt u. 10—20 Stdn. auf Eis gehalten. Ausbeute an III 116 g Krystalle, F. 147—149°. — Durch eine Lsg. von 40 g III in 600 cm<sup>3</sup> 5%ig. alkoh. KOH-Lsg. wird 24 Stdn. Luft geleitet, das gelbe Chinon abfiltriert, mit 200 cm<sup>3</sup> W., 100 cm<sup>3</sup> A. u. zum Schluß mit 50 cm<sup>3</sup> Ae. gewaschen. Ausbeute 36,5—37,5 g; F. 209—210°. (Org. Syntheses 22. 37—38. 1942.)

TROFIMOW. 2793

L. H. Smith, Tetrahydrofurfurylbromid. Die Darst. erfolgt durch Einw. von PBr<sub>3</sub> auf Tetrahydrofurfurylalkohol (I) in Ggw. von Pyridin. — Zu 96 g PBr<sub>3</sub> in 50 cm<sup>3</sup> Bzl. werden 15 g Pyridin gegeben u. danach bei —5° ein Gemisch aus 102 g I u. 5 g Pyridin. Reaktionsdauer 4 Stunden. Nach 24—48 Stdn. wird Bzl. bei 60 mm Vakuum abgetrieben u. dann bei einer Badtemp. von 150—155° u. 5—10 mm das Bromid. Nach Dest. Ausbeute 90 bis 102 g, Kp.<sub>22</sub> 69—70°, Kp.<sub>13</sub> 61—62°, Kp.<sub>4</sub> 49—50°. (Org. Syntheses 23. 88—89. 1943.)

TROFIMOW. 2854

S. Rajagopalan und P. V. A. Raman, Furylacrylsäure. Die Darst. erfolgt nach der PERKINSchen Rk. durch Kondensation von Furfurool mit Malonsäure in Ggw. von Pyridin. — 192 g Furfurool, 208 g Malonsäure u. 96 cm<sup>3</sup> Pyridin werden 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt u. nach Abkühlen mit 200 cm<sup>3</sup> W. verdünnt. Die Säure wird mit konz. NH<sub>4</sub>OH gelöst u. das Filtrat mit verd. HCl (1:1) angesäuert. Nach Abkühlen wird die auskryst. Furylacrylsäure abgetrennt. Nadeln aus verd. A., F. 141°; Ausbeute 252—254 g. (Org. Syntheses 25. 51—52. 1945.)

TROFIMOW. 2862

R. C. Fuson, J. Wayne Kneisley und E. W. Kaiser, Cumarilsäure. Das durch Bromanlagerung an Cumarin entstandene Dibromcumarin (I) wird durch Behandlung mit alkoh. KOH u. Ansäuern mit HCl in Cumarilsäure (II) übergeführt. — 146 g Cumarin in 200 cm<sup>3</sup> Chlf. werden mit 160 g Brom in 85 cm<sup>3</sup> Chlf. bei Raumtemp. bromiert. Der Bromüberschuß wird mit 200 cm<sup>3</sup> 20%ig. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lsg. entfernt, die Chloroformschicht mit W. gewaschen u. über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, auf 100 cm<sup>3</sup> eingeeengt u. das gebildete I abgetrennt. F. 102—105°; Ausbeute 215 g. — Zur Darst. von II werden 215 g I in Mengen von 10—15 g bei 15—20° unter Rühren einer Lsg. von 450 g KOH in 700 cm<sup>3</sup> absol. A. zugegeben u. danach 30 Min. unter Rückfluß erwärmt. Nach Zugabe von 1/2 Liter W. werden 2,5 Liter der Lsg. mit Dampf abdest., der Rückstand durch Zugabe von 1 kg Eis gekühlt u. II mit 1,2 Liter 6n HCl gefällt u. aus 250 cm<sup>3</sup> W. + 250 cm<sup>3</sup> A. umkrystallisiert. Krystalle, F. 190—193°; Ausbeute 93—100 g. (Org. Syntheses 24. 33—36. 1944.)

TROFIMOW. 2886

Henry Gilman und John R. Thirtle, Dibenzofuran. XXI. Mitt. Benzol- und Diphenylzwischenprodukte für 1,9-Derivate. (XX. vgl. GILMAN, SWISS, WILLIS u. JEOMAN, J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 798.) Behandlung des aus 1,2,4-Trimethoxybenzol mit n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li in sd. Ae. erhaltenen Metallierungsprod. mit Jod unter Erwärmen (45 Min.) lieferte 51% 1-Jod-2,3,6-trimethoxybenzol, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>J (I), Krystalle aus A., F. 108—108,5°. Die Carboxylierung des obigen Metallierungsprod. mit fester CO<sub>2</sub> führte zu 47% 2,3,6-Trimethoxybenzoesäure, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>, Krystalle aus W., F. 149—150°; Methyl ester, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, F. 42,5—43°; Äthylester, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, F. 42,5—43°. — 2,3,6,2',3',6'-Hexamethoxydiphenyl-C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>, durch Erhitzen von I in N<sub>2</sub>-Atmosphäre mit Cu-Pulver (185—190°, 3 Stdn.; dann 210—215°, 15 Min.), Krystalle aus wss. Aceton, F. 125—125,5°; gibt beim kurzen Erhitzen mit konz. HNO<sub>3</sub> u. Acetanhydrid 5,5'-Dinitro-2,3,6,2',3',6'-hexamethoxydiphenyl, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub> (II), gelbe Krystalle aus A., F. 151—151,5°. — 1-Jod-5-nitro-2,3,6-trimethoxy-



*benzol*, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>NJ (III), zu 94% aus I mit konz. HNO<sub>3</sub> in Essigsäure bei 60°, blaßgelbe Nadeln aus wss. Essigsäure, F. 119,5—120°; wird von H<sub>2</sub> (+ Pd-CaCO<sub>3</sub>) übergeführt in *1-Nitro-2.4.5-trimethoxybenzol*, F. 128—129°. Erhitzen von III mit Cu-Pulver ergibt II. (J. Amer. chem. Soc. 66, 858—59, Juni 1944, Ames, Ia., Iowa State Coll.) BEHRLE. 2892

George H. Coleman, Gust Nichols und Ted F. Martens, *1-n-Butylpyrrolidin*. Die Darst. erfolgt durch Erhitzen von Di-n-butylchloramin mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 64,5 g Di-n-butylamin in 350 cm<sup>3</sup> Ligroin u. 350 cm<sup>3</sup> 3n NaOH werden unter 100—150 mm Druck durch Einleiten von Cl<sub>2</sub> chloriert. Die Ligroinlsg. von Chloramin wird mit eiskalter 3n NaOH u. kalter 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gewaschen u. mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> extrahiert. Der Extrakt wird langsam zu einer Lsg. von 40 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 10 cm<sup>3</sup> W. zugegeben, wobei die Temp. des Reaktionsgemisches 90—100° beträgt. Die auf 0° abgekühlte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. wird nun auf 2 Liter zerkleinertes Eis gegossen, die Amine mit kalter NaOH-Lsg. (650 g in 1,5 Liter) abgetrennt, mit Dampf dest. u. in einer Lsg. von 100 cm<sup>3</sup> konz. HCl in 200 cm<sup>3</sup> W. aufgefangen. Die Aminhydrochloridlsg. wird eingedampft, u. die Amine werden mit 100 g NaOH in 250 cm<sup>3</sup> W. abgetrennt. Die erhaltene Lsg. wird mit 23 g Benzolsulfonylchlorid  $\frac{1}{2}$  Stde. bei 40° behandelt. *1-n-Butylpyrrolidin* wird durch Dampfdest. von Di-n-butylbenzolsulfonamid abgetrennt, ins Hydrochlorid übergeführt u. mit 20%ig. NaOH-Lsg. abgetrennt. Das Amin wird in Ae. aufgenommen u. destilliert. Kp.<sub>755</sub> 154—155°, n<sub>D</sub><sup>27</sup> = 1,437; Ausbeute 44—51 g. (Org. Syntheses 25, 14—19, 1945.) TROFIMOW. 2950

F. T. Tyson, *Indol*. Die Darst. erfolgt durch Einw. von K-tert.-Butylat auf o-Formyltoluidid. — Das Alkoholat wird aus 600 cm<sup>3</sup> tert.-Butylalkohol u. 29 g K hergestellt. Zu der heißen Lsg. werden 68 g o-Formyltoluidid zugegeben u. der überschüssige Alkohol abdestilliert. Die Rkk. müssen in N<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführt werden. Das Rückstand wird 20 Min. bei 350—360° erhitzt, im N<sub>2</sub>-Strom abgekühlt u. mit 300 cm<sup>3</sup> W. zersetzt. *Indol* wird mit Dampf dest., das Destillat mit Ae. extrahiert, der Extrakt ausgewaschen u. nach Abtreiben des Lösungsm. im Vakuum destilliert. Kp.<sub>27</sub> 142—144°, Kp.<sub>10</sub> 128°, Kp.<sub>5</sub> 121°, gelbes Öl, welches erstarrt den F. 52—53° hat; Ausbeute 23 g. (Org. Syntheses 23, 42—45, 1943.) TROFIMOW. 2972

C. F. H. Allen und James van Allan, *2-Methylindol*. Ein Gemisch aus 64 g NaNH<sub>2</sub> u. 100 g Acetyl-o-toluidin wird mit 50 cm<sup>3</sup> trockenem Ae. versetzt u. unter Durchleiten von N<sub>2</sub> auf 240—260° erhitzt. Nach Abkühlen werden langsam 50 cm<sup>3</sup> A. u. 250 cm<sup>3</sup> W. zugegeben, wobei beim leichten Erwärmen das Na-Deriv. von *2-Methylindol* u. der Überschub von NaNH<sub>2</sub> zers. werden. Das Reaktionsgemisch wird mit 2mal 200 cm<sup>3</sup> Ae. extrahiert, das Filtrat auf 125 cm<sup>3</sup> eingeeengt u. im Vakuum destilliert. Wasserhelle Fl., Kp.<sub>3-4</sub> 119—126°, erstarrt zu einer kristallinen M., F. 56—57°, nach Umkrystallisieren aus 100 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>OH + 30 cm<sup>3</sup> W. Blättchen, F. 59°; Ausbeute 70—72 g. (Org. Syntheses 22, 94—96, 1942.) TROFIMOW. 2972

R. L. Shriner, W. C. Ashley und E. Welch, *2-Phenylindol*. Darst. durch Einw. von wasserfreiem ZnCl<sub>2</sub> auf Acetophenonphenylhydrazon (I) (vgl. REISENEGGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 16, [1883.] 662). — Ein Gemisch aus 53 g frisch bereitetem I u. 250 g ZnCl<sub>2</sub> wird einige Min. bei 170° gerührt, danach zur Vermeidung einer Verhärtung der Reaktionsmasse 200 g Sand zugegeben, ZnCl<sub>2</sub> mit 800 cm<sup>3</sup> W. u. 25 cm<sup>3</sup> konz. HCl über Nacht gelöst, filtriert u. das rohe Indol in 600 cm<sup>3</sup> 95%ig. A. umkrystallisiert. Ausbeute 35—39 g, F. 188—189°. (Org. Syntheses 22, 98—100, 1942.) TROFIMOW. 2972

Sidney W. Fox, *Chemie der biologisch wichtigen Imidazole*. Umfassende Literaturzusammenstellung (113 Zitate) mit Synthesen- u. Kennzahlenangaben über *Anserin*, *Carnosin*, *Ergothionein*, *Histamin* u. Analoge, *Histidin*, *Pilocarpin* u. abgeleitete Alkaloide, *Thiohistidin*, *Dimethylhistamin*, *Herzsynin*, *Histidol*, *Imidazolylglycin*, *Imidazolylmilchsäure*, *Imidazolylpropionsäure*, *Urocansäure* u. a. Imidazole. (Chem. Reviews 32, 47—71, Febr. 1943, Pasadena, Calif., The Gates and Crellin Labor. of Chem.) ROTTER. 3092

H. R. Snyder, R. G. Hendrick und L. A. Brooks, *Imidazol (Glyoxalin)*. Die Darst. von *Imidazol* (I) erfolgt nach dem Schema *d-Weinsäure* (II)  $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3}$  *Weinsäuredinitrat* (III)  $\xrightarrow[\text{NH}_3]{\text{CH}_2\text{O}}$  *Imidazol-4.5-dicarbonensäure* (IV)  $\xrightarrow{\text{CuO}}$  I. — Zu einer Lsg. von 200 g II in 432 g HNO<sub>3</sub> (D. 1,42) + 432 g HNO<sub>3</sub> (D. 1,50) werden bei 38—43° langsam 800 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugegeben. Nach Abkühlen wird das auskryst. III in 3 Liter Eiswasser gelöst, mit 600—700 cm<sup>3</sup> konz. NH<sub>4</sub>OH bei —5° neutralisiert, bei 2° mit Hexamethylentetraminlsg. (520 g CH<sub>2</sub>O + 500 cm<sup>3</sup> konz. NH<sub>4</sub>OH) versetzt u. filtriert. Zum Filtrat werden 100 cm<sup>3</sup> A. gegeben u. anschließend 400 cm<sup>3</sup> konz. HCl. Nach Abkühlen scheidet sich IV aus; Ausbeute 90—100 g, F. 280° (Zers.). IV wird mit 1 g CuO oder CuO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vermenget u. erhitzt. I dest. bei 262—264°. Nach Umkrystallisation aus Bzl. weißes Prod., F. 88—90°. (Org. Syntheses 22, 65—68, 1942.) TROFIMOW. 3092

John R. Totter und William J. Darby, *4(5)-Oxymethylimidazolhydrochlorid*. Die Darst. erfolgt durch Einw. von Formaldehyd u. NH<sub>3</sub> auf Fructose in Ggw. von bas. Kupfer-

carbonat über *Oxymethylimidazolpikrat* (I). — Zu einer Lsg. von 222 g bas. Cu-Carbonat in 1,5 Liter W. u. 720 g 28%ig. NH<sub>4</sub>OH werden 112 g 37–40%ig. Formaldehyd u. 90 g Fructose zugegeben. Die Lsg. wird auf dem Dampfbad erhitzt u. 2 Stdn. Luft durchgeleitet. Nach Abkühlen im Eis wird der braune Nd. vom Imidazolkupferkomplex getrennt, in 1 Liter W. suspendiert, mit HCl angesäuert u. Cu als CuS abgetrennt. Das rotbraune Filtrat wird 15 Min. gekocht u. Imidazol fraktioniert mit 60 g Pikrinsäure gefällt. I wird aus W. umkryst., gelbe Nadeln bzw. Blättchen, F. 203,5–206° (Zers.); Ausbeute 95 bis 100 g. — 100 g I werden bei 80° in einem Gemisch von 120 g 37%ig. HCl, 250 cm<sup>3</sup> W. u. 500 cm<sup>3</sup> Bzl. gelöst, die Benzolschicht dekantiert u. die wss. Schicht 5 mal mit 320 cm<sup>3</sup> Bzl. extrahiert. Die Benzollsg. wird im Vakuum eingedampft, der kryst. Rückstand von 4(5)-*Oxymethylimidazolhydrochlorid* mit 30–35 cm<sup>3</sup> absol. A. aufgenommen u. aus Ae. umkryst., F. 107–109°; Ausbeute 37–39 g. (Org. Synthesen 24, 64–67. 1944.)

TROFIMOW. 3092

**Georg Schwarz**, 2,4-Dimethylthiazol. Die Darst. erfolgt aus Chloraceton u. Thioacetamid. — Zu 200 cm<sup>3</sup> Bzl. wird ein Gemisch von 300 g Acetamid u. 200 g P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> u. anschließend langsam 400 cm<sup>3</sup> Chloraceton in 150 cm<sup>3</sup> Bzl. zugegeben. Das Gemisch wird 30 Min. erwärmt u. mit 750 cm<sup>3</sup> W. verdünnt. Die untere Schicht wird mit 5 n Lauge alkal. gemacht u. 2,4-Dimethylthiazol in Ae. aufgenommen. Kp.<sub>760</sub> 143–145°; Ausbeute 210 bis 230 g. (Org. Synthesen 25, 35–37. 1945.)

TROFIMOW. 3134

**C. F. H. Allen** und **James van Allan**, 2-Amino-6-methylbenzothiazol. Die Darst. erfolgt aus *p*-Toluidin (I) über *p*-Tolylthioharnstoff (II), der durch Behandlung mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in 2-Amino-6-methylbenzothiazol (III) übergeht. — Zu 107 g I in 700 cm<sup>3</sup> Chlorbenzol werden tropfenweise 54 g konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugegeben u. anschließend 90 g NaCNS. Das Gemisch wird 3 Stdn. bei 100° erwärmt u. die Lsg. von II bei 50° mit 180 g SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt, 2 Stdn. bei 50° erwärmt u. Chlorbenzol abdestilliert. Der Rückstand wird in 1 Liter heißem W. gelöst u. III mit 200 cm<sup>3</sup> konz. NH<sub>4</sub>OH gefällt, schwachgelbe Nadeln aus wss. A.; Ausbeute 100–105 g, F. 135–136°. — II kann als Zwischenprod. durch Extraktion mit Ae. gewonnen werden, F. 188–189°. (Org. Synthesen 22, 16–19. 1942.)

TROFIMOW. 3142

**C. F. H. Allen** und **Alan Bell**, 4-Amino-1,2,4-triazol. Die Darst. erfolgt durch Erhitzen von *Formhydrazid* (I), welches aus Äthylformiat (II) u. Hydrazinhydrat (III) hergestellt wird. — Einer Lsg. von 148 g II in 150 cm<sup>3</sup> 95%ig. A. werden 120 g 85%ig. III zugegeben u. 18 Stdn. auf einem Dampfbad erhitzt. Das Gemisch wird im Vakuum auf 150 cm<sup>3</sup> eingeeengt u. der aus I bestehende Sirup 3 Stdn. bei n. Druck u. 200° erhitzt. Nach Abkühlen auf 100° wird das Öl mit 50 cm<sup>3</sup> 95%ig. A. aufgenommen, mit Kohle behandelt u. mit 75 cm<sup>3</sup> Ae. verdünnt. Das Kristallisationsprod. wird mit 50 cm<sup>3</sup> A. + Ae. (1:2) gewaschen u. aus A. + Ae. umkryst., F. 81–82°; Ausbeute 55–60 g. Das restliche Aminotriazol im Filtrat wird als Hydrochlorid getrennt. Aus A., F. 151–152°; Ausbeute 10 bis 18 g. (Org. Synthesen 24, 12–14. 1944.)

TROFIMOW. 3158

**R. L. Sawyer** und **D. W. Andrus**, 2,3-Dihydropyran. Darst. durch Erhitzen von Tetrahydrofurfurylalkohol (I) über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 204 g I werden über auf 300–340° erhitztes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> geleitet u. das Reaktionsprod. fraktioniert, mit wasserfreiem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet u. über metall. Na dest., Kp. 84–86°; Ausbeute 110–118 g. (Org. Synthesen 23, 25–27. 1943.)

TROFIMOW. 3223

**D. W. Andrus** und **John R. Johnson**, Tetrahydropyran. (Vgl. vorst. Ref.) Die Darst. erfolgt durch Hydrierung von Dihydropyran über RANEY-Ni als Katalysator, Kp. 85–86°. (Org. Synthesen 23, 90–91. 1943.)

TROFIMOW. 3223

**D. W. Andrus**, Pentamethylenbromid. (Vgl. vorst. Ref.) Die Darst. erfolgt durch Einw. von HBr auf Tetrahydropyran. — Zu einer HBr-Lsg., hergestellt durch Einleiten von SO<sub>2</sub> in ein Gemisch von 120 g Br<sub>2</sub>, 50 cm<sup>3</sup> W. u. 150 g Eis, werden 21,5 g Tetrahydropyran zugegeben u. 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Waschen mit gesätt. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. u. W. wird die untere Schicht im Vakuum dest.; Ausbeute an Pentamethylenbromid 46 bis 47 g, Kp.<sub>19</sub> 104–106°. (Org. Synthesen 23, 67–68. 1943.)

TROFIMOW. 3223

**D. H. Marrian** und **P. B. Russell**, Die Darstellung von Cumarinderivaten durch Kondensation von *o*-Oxyaldehyden mit  $\Delta^{\beta,\gamma}$ -Angelicalacton. Bei der Kondensation von aromat. *o*-Oxyaldehyden mit  $\Delta^{\beta,\gamma}$ -Angelicalacton (I) erhält man (anders als bei der Kondensation von sonstigen Aldehyden mit I) Cumarinderiv., wie Vff. analyt. belegen. — So entsteht bei der Kondensation von Salicylaldehyd mit I in Ggw. von wenig Triäthylamin im Gegensatz zu der Bezeichnung von V. OETTINGEN (J. Amer. chem. Soc. 52, [1930.] 2024) das 3-Acetonylcumarin (II), C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, Nadeln, F. 97–98°. Semicarbazon, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus Glykolmonomethyläther Prismen, F. 234–235° (Zers.). 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, aus Glykolmonomethyläther dunkelrote Nadeln, F. 199,5–200,5°. — II wurde in Essigsäure mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in die bekannte Cumarin-3-carbonsäure übergeführt (C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>, F. 189–190°). — 7-Oxy-3-acetonylcumarin, Kondensation von  $\beta$ -Re-



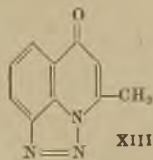
sorecylaldehyd mit I nach der Vorschrift von v. OETTINGEN (s. oben) ergibt Platten, F. 167. bis 168°. *Semicarbazon*, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, F. 245—246° (Zers.). *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, orange Krystalle, F. 253—254°. — *3-Acetonyl-5,6-benzocumarin*, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, durch Kondensation von 2-Oxy-naphthaldehyd u. I mit wenig Triäthylamin, aus Bzl. schwach gelbliche Platten, F. 167°. Die Lsg. der Verb. in Methanol zeigt blaue Fluorescenz u. gibt mit FeCl<sub>3</sub> keine Färbung. *Semicarbazon*, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus wss. Pyridin Nadeln, F. 232° (Zers.). *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, aus wss. Essigsäure orange Nadeln, F. 188—189°. (J. chem. Soc. [London] 1946. 753—54. Aug. Cambridge, Univ., Chem. Labor.) HENKEL. 3254

**T. Urbanski**, *Beiträge zur Chemie des Pyridins*. I. Mitt. *Kondensation von β-Oxy-pyridin mit Formaldehyd im alkalischen Medium*. 3-Oxypyridin kondensiert in wss. NaOH mit Formaldehyd zu *3-Oxy-2-oxymethylpyridin* (I). Die Konst. wurde bewiesen durch Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> zur *3-Oxypicolinsäure*-(2), die ident. war mit der durch Diazotieren von 3-Aminopicolinsäure-(2) erhaltenen Säure. Die Veresterung gelang schlecht mit Methanol in Ggw. von HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, gut mit dem Säurechlorid u. Methanol oder dem Silbersalz u. Methyljodid. Die Ester beider Säuren waren identisch. Beide OH-Gruppen von I ließen sich acetylieren. 60%ig. HBr überführte I ins Hydrobromid des *3-Oxy-2-brommethylpyridin*, das sich durch W. leicht wieder hydrolysieren ließ.

**Versuche**: *3-Oxy-2-oxymethylpyridin* (I), *Chlorhydrat*, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NCl, aus 3-Oxypyridin in 10%ig. wss. NaOH u. Formaldehyd auf dem Wasserbad, nach Neutralisieren mit Eisessig, Eindampfen u. Behandeln des eingeeengten Acetonauszugs mit alkoh. HCl, aus wss. Aceton Nadeln, F. 206°; gelbe FeCl<sub>3</sub>-Reaktion. Die freie Verb. C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N wurde daraus mit Sodaslg. oder H<sub>2</sub>O + Essigsäure erhalten, Krystalle aus W. oder Aceton, F. 130—132°; *Pikrat* C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, aus W. gelbe Nadeln, F. 208—210°; *Jodmethylat*, aus A. + Ae. Nadeln, F. 140°; *Chloroplatinat*, gelbbraune hygroskop. Nadeln. — *3-Oxy-2-brommethylpyridinhydrobromid*, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>ONBr<sub>2</sub>, aus I mit 60%ig. sd. HBr, Nadeln, F. 182 bis 184°; wird oberhalb des F. purpurfarben. — *3-Oxy-2-oxymethylpyridinhydrobromid*, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NBr, aus vorigem mit heißem W. oder kalter verd. HBr, F. 204—208°. — *3-Acetoxy-2-acetoxyethylpyridin*, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N, aus I mit Acetanhydrid u. Na-Acetat, Kp. 118 bis 122°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4881. — *3-Oxypicolinsäure*-(2), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N, aus I in Sodaslg. mit KMnO<sub>4</sub>, nach Reinigung über das Cu-Salz F. 205°; Misch-F. mit der Säure aus diazotierter 3-Aminopicolinsäure-(2) (F. 208°) 205—208°; kirschrote Farb-Rk. mit FeSO<sub>4</sub> u. FeCl<sub>3</sub>. *Methylester*, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N, aus vorigem 1. nach FISCHER-SPEIER in schlechter Ausbeute, F. 65°. 2. über das Säurechlorid oder 3. aus dem Ag-Salz mit Methyljodid, aus Ae. Nadeln, F. 72—73°; Farb-Rk. mit FeCl<sub>3</sub> blutrot, mit FeSO<sub>4</sub> hellbraun. (J. chem. Soc. [London] 1946. 1104—05. Dez. Woolwich, Royal Arsenal, Armament Res. Dep.) DETHLOFF. 3328

**Barbara E. Halerow** und **William O. Kermack**, *Die Nitrierung von 4-Chlor- und 4-Oxy-chinaldin*. Unters. über die bei der Nitrierung von *4-Chlorchinaldin* (I) mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + KNO<sub>3</sub> entstehenden Nitroderivate. Die Nitrogruppe wird dabei in die 8- oder 5-Stellung aufgenommen, daneben Bldg. des 6-Nitroderivats. In einer Reihe von Verss. werden anschließend Halogen- u. Nitrogruppe in mannigfaltiger Weise abgewandelt. Zuletzt wird die Nitrierung von *4-Oxychinaldin* (XIV) kurz besprochen. Bei Verwendung von konz. HNO<sub>3</sub> in der Hitze tritt die Nitrogruppe in die 3-Stellung, unter Einw. von konz. HNO<sub>3</sub> + konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Kälte in die 6-Stellung ein.

**Versuche**: Nitrierung von 4-Chlorchinaldin (I) durch Lösen der Base in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Eintragen von KNO<sub>3</sub> unter Kühlung mit Kältemischung, Aufarbeitung durch Aufgießen auf Eis u. Neutralisieren mit NaOH. Erhalten wurde *4-Chlor-8-nitrochinaldin* (II), C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, gelbe Nadeln aus A., F. 111—113°; lösl. in Bzl. u. 4nHCl. — *4-Chlor-8-aminochinaldin* (III), C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus II durch Hydrierung mit RANEY-Ni in A., gelbe Platten aus A., F. 108—110°; blaue Fluorescenz in organ. Lösungsmitteln. — *4,8-Dichlorchinaldin* (IV), C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NCl<sub>2</sub>, aus der Aminoverb. über das Diazoniumsalz nach SANDMEYER unter Verwendung von CuCl, F. 81—82° (aus PAe.). — *4-Chlor-5-nitrochinaldin* (V), C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, bei der Nitrierung von I neben II als Nitrat isoliert, F. 111—113° (aus A.). — *5-Nitro-4-methoxychinaldin* (VI), C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus V mit Na-Methylat, hellbraune Krystalle, F. 164 bis 165° (aus A. u. Ligroin). — *5-Amino-4-oxychinaldin* (VII), C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>, durch Erhitzen von VI mit 5nHCl u. anschließende Red. mit Sn, F. 210—213° (aus W.). — *4-Chlor-6-nitrochinaldin* (VIII), weiteres Nebenprod. bei der Nitrierung von I, F. 140 bis 142°. — *8-Nitro-4-methoxychinaldin* (IX), bei der Behandlung von II mit Na-Methylat, F. 129—130° (aus A.). — *8-Nitro-4-oxychinaldin* (X), durch Erhitzen von IX mit 5nHCl, gelbe Krystalle, F. 224—230° (aus A. u. Bzl.). — *8-Amino-4-methoxychinaldin* (XI), C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>, bei der Red. von IX mit RANEY-Ni in A., hellbraune Krystalle, F. 115—116°



(aus A.); *Acetylverb.*, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 144—146°. — 8-Amino-4-oxychinaldin (XII), aus X bei der Red. mit Sn in konz. HCl, F. bei 270° unter Dunkelfärbung (aus W.). — 4-Keto-1,4-dihydrochinaldin-1,8-diazoimid (XIII), C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>3</sub>, beim Behandeln von XII mit NaNO<sub>2</sub> in verd. HCl, Verfarbung bei 250°, F. über 400°; kuppelt nicht mit β-Naphthol. — Durch Nitrierung von 4-Oxychinaldin (XIV) mit konz. HNO<sub>3</sub> in der Hitze wird ein Prod. erhalten, das bei der Behandlung mit PCl<sub>5</sub> oder POCl<sub>3</sub> bei 120° 4-Chlor-3-nitrochinaldin vom F. 92—93° (aus wss. A. u. Ligroin) liefert. Bei der Nitrierung mit konz. HNO<sub>3</sub> + konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Behandlung mit PCl<sub>5</sub> dagegen Bldg. von VIII. (J. chem. Soc. [London] 1945. 415—17. Juni. Edinburgh, Royal Coll. of Phys.) ZOPFF. 3382

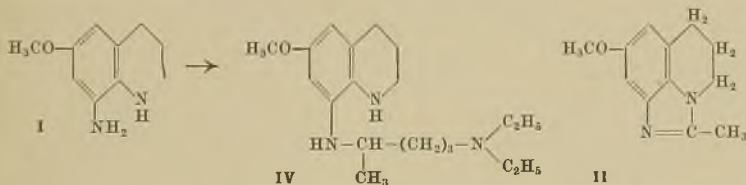
W. M. Lauer und C. E. Kaslow, 4-Methylcarbostyryl. Die Darst. erfolgt durch Einw. von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf Acetoacetanilid. — 177 g Acetoacetanilid werden in kleinen Mengen in 185 cm<sup>3</sup> warme (75°) konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eingerührt, das Gemisch 15 Min. bei 95° gehalten u. nach Abkühlen auf 65° in 5 Liter W. gegossen u. 4-Methylcarbostyryl abtrennt; aus A., F. 222—224°; Ausbeute 138—144 g. (Org. Syntheses 24. 68—69. 1944.)

TROFIMOW. 3387

C. E. Kaslow und W. M. Lauer, 2-Chlorlepidin. (Vgl. vorst. Ref.) Die Darst. erfolgt durch Einw. von POCl<sub>3</sub> auf 4-Methylcarbostyryl. — 119 g 4-Methylcarbostyryl u. 138 g POCl<sub>3</sub> werden 15 Min. bei 80—85° erwärmt u. dann weitere 15 Min. bis zur vollständigen Lsg. erhitzt. Das heiße Reaktionsgemisch wird in 1 Liter Eiswasser gegossen, 2-Chlorlepidin mit Ae. extrahiert u. im Vakuum dest., Kp.<sub>3</sub> 132—135°. Nach Erstarren wird aus PAe. umkryst., schneeweiße Krystalle, F. 58—59°; Ausbeute 114—118 g. (Org. Syntheses 24. 28—29. 1944.)

TROFIMOW. 3387

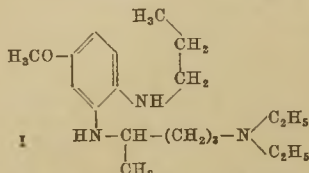
H. J. Barber und W. R. Wragg, Beiträge zur Chemie der synthetischen Antimalariamittel. II. Mitt. Tetrahydropamaquin. Auf der Suche nach neuen Antimalariamitteln wurde Tetrahydropamaquin (Tetrahydroplasmochin; IV) durch Kondensation von 8-Amino-6-methoxytetrahydrochinolin (I) mit 5-Diäthylamino-2-äthoxypenten-2 u. nachfolgende Red. der zuerst gebildeten SCHIFFSchen Base dargestellt. Als Nebenprod. bei der Darst. von I aus 8-Amino-6-methoxychinolin durch katalyt. Red. in Äthylacetat entsteht 5-Methoxy-2-methyl-1,7-trimethylenbenzimidazol (II). IV scheint besser absorbiert zu werden u. ist 4mal weniger giftig als Pamaquin, während es gegen *P. gallinaceum* u. *lophurae* etwa dieselbe schizontocidische Aktivität entfaltet.



Versuche (alle FF. korr., Ausbeuten in Klammern): 8-Amino-6-methoxychinolin, aus 8-Nitro-6-methoxychinolin mit RANEY-Ni/H<sub>2</sub> in Äthylacetat bei 60—65° u. 20 atü, nach Reinigung über das Chlorhydrat gelbe Rhomben, F. 50—51°, Kp.<sub>4</sub> 170° (80%). Monoisäthionat, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>S, rote rechtwinklige Büschel aus A., F. 153—154°. — 8-Amino-6-methoxy-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (I), C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>, aus vorst. mit 25% RANEY-Ni/H<sub>2</sub> bei 110° u. 40 atü in Äthylacetat, neben nachst., oder ohne Nebenproduktbildung in Dioxan, dicke Platten, F. 43—45°, Kp.<sub>1</sub> 175—185°; Pikrat, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, F. 163 bis 164°; Chlorhydrat, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>·HCl, dicke Rhomben aus Methanol + Ae., F. 211—212°; Dibenzoylderiv., C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, mit Benzoylchlorid in Pyridin, rhomb. Prismen aus wss. Aceton, F. 205—206°. — 5-Methoxy-2-methyl-1,7-trimethylenbenzimidazol (II), C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>, aus vorst. durch 10std. Kochen mit Eisessig, Acetanhydrid u. wenig H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Nadeln aus W., F. 120—121°, Kp.<sub>1</sub> 195—200°; Pikrat, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, goldgelbe Nadeln aus Aceton, F. 253—254°. — 5-Methoxy-2,2-dimethyl-1,7-trimethylen-2,3-dihydrobenzimidazol, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>, aus I mit Aceton unter N<sub>2</sub>, Nadeln aus Bzn., F. 119°. — 5-Diäthylamino-2-äthoxypenten-2, C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>2</sub>, aus 5-Diäthylamino-2,2-diäthoxypentan (III) (Kp.<sub>22</sub> 121 bis 122°) mit NH<sub>4</sub>Cl, 2 Stdn. bei 200°, Fl., Kp.<sub>13</sub> 86° (75%). — 8-(4'-Diäthylamino-1'-methylbutylidenamino)-6-methoxy-1,2,3,4-tetrahydrochinolin, C<sub>10</sub>H<sub>31</sub>ON<sub>3</sub>, aus I u. vorst. in Ggw. von NH<sub>4</sub>Cl, 2 Stdn. bei 145—190°, Fl., Kp.<sub>0,1</sub> 180—190°. — Tetrahydropamaquin (IV), C<sub>19</sub>H<sub>33</sub>ON<sub>3</sub>, a) aus vorst. in wasserfreiem Amylalkohol mit Na unter H<sub>2</sub>, b) aus I u. III wie oben, c) aus Pamaquin mit Na in wasserfreiem Amylalkohol oder mit RANEY-Ni/H<sub>2</sub> in Dioxan, Fl., Kp.<sub>0,05</sub> 175—180°,  $n_D^{25} = 1,5435$ . Gibt beim Acetylieren in Pyridin II (identifiziert als Pikrat) neben anderen Produkten. 2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthylmethan-3,3'-dicarbonsaures Salz, C<sub>19</sub>H<sub>33</sub>ON<sub>3</sub>·C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, gelbliche Krystalle. (J. chem. Soc. [London] 1946. 610—13. Juli. Dagenham, Essex, May Baker Ltd., Res. Labor.) K. FABER. 3403



H. J. Barber, F. W. Major und W. R. Wragg, *Beiträge zur Chemie der synthetischen Antimalariamittel*. III. Mitt. Ein Analoges von Tetrahydropamaquin mit geöffnetem Ring.



(II. vgl. vorst. Ref.) Das dem Tetrahydropamaquin (Tetrahydroplasmodochin, vgl. vorst. Ref.) nahe verwandte offenkettige 4-*n*-Propylamino-3-(4'-diäthylamino-1'-methylbutylamino)-anisol (I) wurde aus 3-Amino-4-*n*-propylaminoanisol durch Kondensation mit 5-Diäthylamino-2,2-diäthoxy-pentan dargestellt. I zeigt als Chlorhydrat nur eine geringe Wrkg. gegen *P. gallinaceum* u. ist unwirksam gegen *P. relictum*.

Versuche (Ausbeuten in Klammern): 3-Nitro-4-(*N*<sup>4</sup>-acetylsulfanilamido)-anisol, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>S, aus 3-Nitro-4-aminoanisol (II) u. *p*-Acetamidobenzolsulfochlorid in Pyridin, Krystalle, F. 173—174° (84%). — 3-Nitro-4-(*p*-toluolsulfonamido)-anisol, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S, analog aus II u. *p*-Toluolsulfochlorid, gelbe Rhomben aus Methanol, F. 102—103° (90%). — 3-Nitro-4-(*N*<sup>4</sup>-acetyl-*N*<sup>1</sup>-*n*-propylsulfanilamido)-anisol, C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>S, aus vorvorst. mit *n*-Propylbromid in wss.-alkoh. NaOH, 16 Stdn. Rückfluß, unregelmäßige hellbraune Prismen aus Methanol, F. 147—149° (63%). — 3-Nitro-4-(*N*-*n*-propyl-*p*-toluolsulfonamido)-anisol, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S, aus vorvorst. u. *n*-Propylbromid wie oben, orangegelbe Prismen aus A., F. 108—109°. — 3-Nitro-4-*n*-propylaminoanisol (III), C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, a) aus vorst. oder vorvorst. durch 1std. Kochen mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Eisessig, b) aus 4-Brom-3-nitroanisol mit *n*-Propylamin im Rohr, 7½ Stdn. bei 120—130°, dunkelrotes Öl, Kp.<sub>0,02</sub> 120° (62 bis 70%). — 4-*n*-Propylaminoanisol, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>ON, neben vorst. nach a, schwache Fl., Kp.<sub>0,02</sub> 65°,  $n_D^{20} = 1,5445$  (12%); *p*-Toluolsulfonamidoderiv., C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, Stäbchen aus Leichtbenzin, F. u. Misch-F. 53—54°. — 3-Amino-4-*n*-propylaminoanisol, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>2</sub>, aus III mit SnCl<sub>2</sub> in konz. HCl, oder in Dioxan mit PtO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, Krystalle aus Leichtbenzin, F. 62°, Kp.<sub>0,05</sub> 110° (41—78%). — 4-*n*-Propylamino-3-(4'-diäthylamino-1'-methylbutylamino)-anisol (I), C<sub>19</sub>H<sub>35</sub>ON<sub>3</sub>, aus vorst. u. 5-Diäthylamino-2,2-diäthoxy-pentan in Ggw. von NH<sub>4</sub>Cl, 2 Stdn. bei 130—190°, nach Red. des gebildeten rohen Anils mit PtO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> in Dioxan u. dann mit Na in Amylalkohol hellgelbes Öl, Kp.<sub>0,03</sub> 145°. Wird an der Luft schnell rot. (J. chem. Soc. [London] 1946. 613—16. Juli.) K. FABER. 3403

Adrien Albert und Bruce Ritchie, 9-Aminoacridin. Die Herst. erfolgt aus *N*-Phenyl-anthranilsäure (I) u. POCl<sub>3</sub> (II). Das dabei entstehende 9-Chloracridin (III) wird mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 9-Aminoacridinhydrochlorid (IV) u. dieses mit NaOH in 9-Aminoacridin (V) übergeführt. — 50 g I u. 160 cm<sup>3</sup> II werden langsam bis 85—90° erwärmt. Nach Einsetzen der stürm. Rk. wird das Gemisch gekühlt u. nach 5—10 Min. auf einem Ölbad bei 135—140° 2 Stdn. erhitzt. Nach Abdestillieren des Überschusses von II bei 50 mm wird der gekühlte Rückstand in ein Gemisch von 200 cm<sup>3</sup> konz. NH<sub>4</sub>OH, 500 g Eis u. 200 cm<sup>3</sup> chl. gegossen, die Chloroformschicht mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet u. das Lösungsm. abgetrieben. Ausbeute an rohem III 50 g, grügraues Pulver, F. 117—118°, aus A. Krystalle, F. 119—120°. 50 g III u. 250 g Phenol werden bei 70° mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> versetzt u. 45 Min. bei 120° gerührt. Das Gemisch wird auf 30° abgekühlt u. in 600 cm<sup>3</sup> Aceton gegossen. Der Nd. von IV wird in heißem W. gelöst u. mit 60 g NaOH in 300 cm<sup>3</sup> W. versetzt, gekühlt u. filtriert. Ausbeute an rohem V 34—38 g, hellgelbes Pulver, F. 230°, aus Aceton, F. 232—233°. Das Hydrochlorid ist eine stark fluoreszierende Substanz, die wss. Lsg. fluoresciert grün bis blau. V ist eine mittelstarke Base. Dissoziationskonstante 3·10<sup>-5</sup>. (Org. Syntheses 22. 5—8. 1942.) TROFIMOW. 3425

Adrien Albert und Reginald Goldaere, Die Ionisation von Acridinbasen. (Vgl. C. 1945. I. 654.) Im Zusammenhang mit der Behauptung, daß nur solche Acridinderiv. antibakterielle Wirkungen zeigen, deren kation. Dissoziation bei 37° u. einem p<sub>H</sub> von 7,3 60% überschreitet, werden die Ionisationen (pK<sub>a</sub>) zahlreicher Acridinderiv. gemessen. Die Messungen wurden je nach Löslichkeit in W. oder 50%ig. A. durchgeführt. Die Einflüsse von Lösungsm. u. Temp. auf pK<sub>a</sub> sowie Beziehungen zwischen pK<sub>a</sub> u. Stellung der Substituenten werden erörtert. In einigen Fällen ergeben sich Aussagen über die Struktur der betreffenden Verbindungen.

Versuche: Potentiomet. Titrations mit *n*/20 HCl, wenn saure Gruppen vorhanden, anschließend mit *n*/20 KOH in 50%ig. A., 0,00025 Mol/40 cm<sup>3</sup>, mit LUEDS u. NORTHRUP Universal p<sub>H</sub> Potentiometer. Absorptiometrie: Chlorhydrat in *m*/100 Puffer von verschied. p<sub>H</sub>, Basenendkonz. *m*/10000, teilweise *m*/50000, Extinktionsmessungen mit PULFRICH-Photometer, dann mit HILGER-SPEKKER-Absorptiometer. pK<sub>a</sub> = negativer Logarithmus der Aciditätskonstanten [B]/[H<sup>+</sup>]/[BH<sup>+</sup>]. Ionisations-pK<sub>a</sub>-Werte von Acridinderiv. bei 20±0,5° (potentiomet. mit Glaselektrode in 50%ig. A. oder absorptiomet. in W.): Acridin: 4,11; Diaminoacridine: 1,9-: 3,55; 2,9- (=1,8-): 6,74; 1,5-: 8,78; 3,5-: 9,91; 2,5-: 11,01 (W. 11,49); 2,8-: 9,50; 2,7- (=3,8-): 7,74; 2,6-

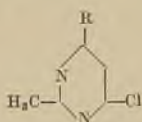
(=4.8.): 8,55; 3.7.: 5,64 (W. 6,18). — *C-Alkylsubstituierte Acridine*: 1-Methyl-: 3,95; 3-Methyl-: 4,60; 5-Methyl-: 4,70; 1.9-Dimethyl-: 2,88 (absorptiometr. in 50% ig. A.); 1.3.4.6.7.9-Hexamethyl-: 3,0 (absorptiometr. in 50% ig. A.); 1-Amino-9-methyl-: 3,22; 3-Amino-5-methyl-: 5,59; 4-Amino-1-methyl-: 4,79; 5-Amino-1-methyl-: 9,73; 5-Amino-2-methyl-: 9,71; 5-Amino-3-methyl-: 9,54; 5-Amino-4-methyl-: 9,60; 5-Amino-1.3-dimethyl-: 9,99; 5-Amino-1.9-dimethyl-: 8,82; 2.8-Diamino-1.9-dimethyl-: 8,51; 2.8-Diamino-3.7-dimethyl- (Acridingelb): 9,7; 2.8-Diamino-4.6-dimethyl-: 10,08; 5-Amino-1-äthyl-: 9,66; 5-Amino-1-phenyl-: 8,67; 5-Amino-3-phenyl-: 9,24; 2.8-Diamino-5-phenyl-3.7-dimethyl- (Benzoflavin): 9,11. — *Alkoxysubstituierte Acridine*: 1-Methoxy- (F. 134<sup>o</sup>): 4,19; 3-Methoxy-: 4,27; 2.8-Dimethoxy-: 5,7; 5-Amino-1-methoxy-: 9,38; 5-Amino-2-methoxy-: 9,57; 5-Amino-3-methoxy-: 9,10; 5-Amino-4-methoxy-: 9,69; 2.8-Diamino-3.7-dimethoxy-: 9,17; 2.5-Diamino-7-äthoxy- (Rivanol): 11,04. — *Chlor-, cyan- u. nitrosobsubstituierte Acridine*: 5-Chlor-2-amino-: 5,97 (W. 6,74); 7-Chlor-2-amino-: 6,53 (W. 6,95); 8-Chlor-2-amino-: 6,85 (W. 7,26); 8-Chlor-3-amino-: 3,98; 1-Chlor-5-amino-: 7,82; 2-Chlor-5-amino-: 8,33; 3-Chlor-5-amino-: 8,31; 4-Chlor-5-amino-: 7,89; 3.7-Dichlor-2.8-diamino-: 7,64; 2-Chlor-5-amino-7-methoxy-: 8,01; 5-Amino-3-cyan-: 7,46; 1-Nitro-: 3,0; 1-Nitro-5-amino-: 7,34; 2-Nitro-5-amino-: 7,30; 3-Nitro-5-amino-: 7,3; 4-Nitro-5-amino-: 6,95; 2-Nitro-5-amino-7-äthoxy-: 6,6 (W. 7,5). — *N-Alkylsubstituierte Acridine*: 2-Dimethylamino-: 7,80; 2.8-Bisdimethylamino- (Acridinorange): 10,04; 7-Amino-2-dimethylamino-: 8,02; 5-Dimethylamino-: 7,53; 5-Methylamino-: 9,77; 5-Butylamino-: 9,35; 5-Heptylamino-: 9,35; 5-Dodecylamino-: 9,1; 5-Hexadecylamino-: 8,7; 5-Cyclohexylamino-: 8,78; 5-Phenylamino-: 7,01; 5-( $\beta$ -Oxyäthyl)-amino-: 8,77; 5-( $\beta$ -5'-Acrididylamino)-äthylamino- (Bisacridyl-äthylendiamin): 8,52.  $pK_2 = 6,92$ ; Benzylidenamino-: 3,37. — *Verschied. Acridine*: 3-Aminomethyl-: 8,74.  $pK_2 = 2,1$ ; 5- $\beta$ -Aminoäthyl-: 8,57.  $pK_2 = 3,95$ ; 5-p-Dimethylaminophenyl-: 4,4; 2-Amino-5-p-aminophenyl- („Phosphine“): 7,71; 5-p-Aminostyryl-: 5,10; 5-m-Aminostyryl-: 4,43; 5-p-Dimethylaminostyryl-: 3,07; 1.2.3.4-Tetrahydro-: 5,07; 5-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-: 9,40; 3-Aminoacridin-: 4,72. — *Amphotere Acridine*: Acridin-1-carbonsäure:  $pK_a$  (bas.) = 7,89 [ $pK_a$  (sauer) = 3,1] (W. 7,72 [—]). — Acridin-3-carbonsäure: 5,42 [2,9] (W. 5,22 [—]). — Acridin-5-carbonsäure: (W. 5,0 [3]). — Acridin-5-carbonsäuremethylester: (W. 3,45 [—]). — Acridin-3-sulfonsäure: 3,96 [2,5] (W. 4,74 [—]). — 2-Aminoacridin-7-carbonsäure: (W. 8,0 [2,3]). — 2-Aminoacridin-7-carbonsäuremethylester: 6,39 [—] (W. 7,1 [—]). — 2-Aminoacridin-7-sulfonsäure: 7,32 [—] (W. 7,6 [ < 2]). — 5-Aminoacridin-1-carbonsäure: 13 [2,7]. — 5-Aminoacridin-3-carbonsäure: 9,35 [4,06]. — 5-Aminoacridin-3-carbonsäureamid: 8,20 [—]. — 5-Aminoacridin-3-carbonsäuremethylester: 7,96 [—]. — 5-Amino-1-oxyacridin: > 12 [7,79] (W. — [7,05]). — 5-Amino-2-oxyacridin: > 12 [7,18] (W. — [6,63]). — 5-Amino-3-oxyacridin: > 12 [8,55] (W. — [7,71]). — 5-Amino-4-oxyacridin: 12,3 [6,00] (W. — [5,61]). — 2'-Nitro-6-methyl-diphenylamin-2-carbonsäure, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus 3-Methylanthranilsäure u. o-Bromnitrobenzol mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Cu-Pulver in Cyclohexanol (2 Std.n.), gelbe Krystalle aus 60% ig. A. oder Bzl., F. 188—189<sup>o</sup>. — 1-Nitro-9-methylacridon, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, orangefelbe Nadeln aus Pyridin-trihydrat oder A., F. 228<sup>o</sup> (70%). — 1-Amino-9-methylacridin, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. mit Na-Amalgam in A. in Ggw. von NaHCO<sub>3</sub>, dann 15 Min. Rückfluß mit 10% ig. wss. FeCl<sub>3</sub>-Lsg., orange Nadeln aus Leichtbeizlin, F. 111<sup>o</sup> (50%). Dichlorhydrat, gelbe Krystalle aus konz. HCl, gibt mit HNO<sub>3</sub> das Azoimid. — 3-Amino-5-methylacridin, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, aus 3-Nitro-5-methylacridin mit SnCl<sub>2</sub> in konz. HCl, gelbe Krystalle aus A., F. 210—211<sup>o</sup> (80%). — 3-Acetamino-5-methylacridin, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>, aus vorst. mit Acetanhydrid, gelbe Krystalle aus A.-Bzl., F. 273<sup>o</sup> (90%). — 3-Amino-5.10-dimethylacridinumbromid, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>Br, H<sub>2</sub>O, nach ALBERT u. RITCHIE (C. 1945. I. 655), dunkelrote Krystalle aus W., F. 259—260<sup>o</sup>. Gibt mit NaOH hellgelbe Fällung der Pseudobase, die in das rote Methobromid u. daraus in das gelbe Hydrobromid verwandelt wird. — 4'-Aminomethyl-diphenylamin-2-carbonsäure, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus 4'-Cyanidiphenylamin-2-carbonsäure in wss. NH<sub>3</sub> mit RANEY-Ni/H<sub>2</sub>, orange, in organ. Lösungsmitteln fast unlösl. Substanz, F. über 200<sup>o</sup> (Zers.) (70%). — 3-Aminomethylacridon, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 30 Min. bei 100<sup>o</sup>, gelbe fast unlösl. Substanz, F. 340<sup>o</sup>. — 3-Aminomethylacridin, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. mit Na-Amalgam u. dann mit FeCl<sub>3</sub> wie oben, bräunliche Krystalle aus 33% ig. Methanol, F. über 130<sup>o</sup> (Zers.) (50%); Chlorhydrat, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>·HCl, gelbliches Pulver aus verd. HCl-Aceton; Dichlorhydrat, gelbe Substanz mit oranger Fluoreszenz. — Acridin-1-carbonsäure, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N aus Acridon-1-carbonsäure mit Na-Amalgam u. FeCl<sub>3</sub> wie oben, gelbe Krystalle aus wss. A., F. 189—190<sup>o</sup> (60%). — Acridin-3-carbonsäure, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, aus Acridon-3-carbonsäure mit Al-Amalgam in W. u. dann mit FeCl<sub>3</sub>, Krystalle aus wss. Cellosolve, Zers. über 270<sup>o</sup>. — 2-Aminoacridin-7-carbonsäuremethylester, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus 2-Aminoacridin-7-carbonsäure mit Methanol u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 6 Stdn. Rückfluß, orange Krystalle aus 50% ig. Aceton, F. 280<sup>o</sup>; Chlorhydrat, scharlachrot. (J. chem. Soc. [London] 1946. 706—13. Aug. Sidney, Univ.)



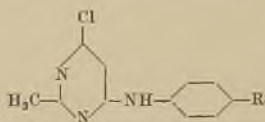
**Anthony R. Ronzio und William B. Cook, 4-Amino-2,6-dimethylpyrimidin.** Die Darst. erfolgt durch Erhitzen von Acetonitril mit Kaliummethylat. — 70 g frisch hergestelltes K-Methylat u. 41 g Acetonitril werden 5 Stdn. bei 140° erhitzt. Das feste Reaktionsgemisch wird mit 40 cm<sup>3</sup> W. versetzt u. 4-Amino-2,6-dimethylpyrimidin (I) abgetrennt. Das Rohprod. wird mit 250 cm<sup>3</sup> gereinigtem Erdöl (Kerosin) dest., wobei I als schneeweiße Krystallmasse in der Vorlage anfällt, F. 182—183°; Ausbeute 28 g. (Org. Syntheses **24**, 6—8, 1944.)

TROFMOW. 3503

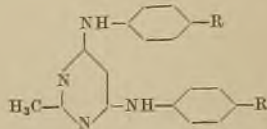
**F. R. Basford, F. H. S. Curd und F. L. Rose, Synthetische Antimalariamittel.** VIII. Mitt. *Einige 4-Arylamino-6-aminoalkylamino-2-methylpyrimidine.* (VII. vgl. CURD, C. 1949. I. 794.) Die Kondensation von 4,6-Dichlor-2-methylpyrimidin (I) mit 1 Mol p-substituiertem arom. Amin führt zu 4-Arylamino-6-chlor-2-methylpyrimidinen (IVa) neben wenig 4,6-Diarylamino-2-methylpyrimidinen (IVb). In Fällen, wo IVa u. b schwer zu trennen sind, wird die Synth. von Verb. vom Typ IVa durch Umsetzen von 4-Chlor-6-oxy-2-methylpyrimidin (II), das durch partielle Hydrolyse von I erhalten wird, mit dem Arylamin u. nachfolgendem Austausch von OH gegen Cl durchgeführt. Aus Verb. vom Typ IVa werden durch Umsetzen mit Dialkylaminoalkylaminen 4-Arylamino-6-alkylaminoalkylamino-2-methylpyrimidine (V) dargestellt.



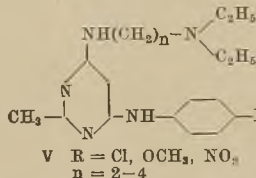
I R = Cl  
II R = OH



IV a R = Cl, OCH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>



IV b R = Cl, OCH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>



V R = Cl, OCH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>  
n = 2—4

Versuche: 4-Chlor-6-oxy-2-methylpyrimidin (II), C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>2</sub>Cl, aus 4,6-Dichlor-2-methylpyrimidin (I) mit sd. wss. HCl, 45 Min., Nadeln aus A., F. 233°. — 4-p-Chloranilino-6-oxy-2-methylpyrimidin, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>Cl, aus vorst. mit p-Chloranilin (VI) in sd. verd. HCl, 6 Stdn., Prismen aus Glykolmonoäthyläther, F. 296—297°. — 6-Chlor-4-p-chloranilino-2-methylpyrimidin (III), C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, a) aus vorst. mit POCl<sub>3</sub>, 3 Stdn. Rückfluß, b) aus I u. VI in Eisessig mit

Spur KJ, 20 Stdn., 40—50°, oder in wss. Aceton-Salzsäure, 1 Stde. Rückfluß, Prismen aus verd. A. oder Bzl.-Leichtbenzin, F. 152—153°. — 4-p-Chloranilino-6-β-diäthylamino-äthylamino-2-methylpyrimidin, C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>N<sub>5</sub>Cl, aus III u. β-Diäthylaminoäthylamin (VII) mit Spur KJ, 8 Stdn., 150—160°, Nadeln aus Bzn., F. 148—149°. — Analog: 4-p-Chloranilino-6-γ-diäthylaminopropylamino-2-methylpyrimidin, C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>5</sub>Cl, aus III u. γ-Diäthylaminopropylamin (VIII), Prismen aus Bzn., F. 128°. — 4-p-Chloranilino-6-γ-di-n-butylaminopropylamino-2-methylpyrimidin, C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>N<sub>5</sub>Cl, aus III u. γ-Di-n-butylaminopropylamin (IX), Nadeln aus Bzn., F. 93—94°. — 4-p-Chloranilino-6-γ-piperidinopropylamino-2-methylpyrimidin, C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>N<sub>5</sub>Cl, aus III u. γ-Piperidinopropylamin (X), Prismen aus Bzn., F. 110°. — 4-p-Chloranilino-6-δ-diäthylamino-α-methylbutylamino-2-methylpyrimidin, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>N<sub>5</sub>Cl, aus III u. δ-Diäthylamino-α-methylbutylamin (XI), Öl, Kp.<sub>0,1</sub> 222—224°; Dipikrat, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>N<sub>5</sub>Cl · 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Platten aus Glykolmonoäthyläther, F. 149—151°. — 4-p-Chloranilino-6-γ-(β'-diäthylaminoäthoxy)-propylamino-2-methylpyrimidin, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>ON<sub>5</sub>Cl, aus III u. γ-(β'-Diäthylaminoäthoxy)-propylamin, Öl, Kp.<sub>0,15</sub> 245—249°; Dipikrat, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>ON<sub>5</sub>Cl · 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbes mikrokristallines Pulver aus Glykolmonoäthyläther, F. 181—182°. — 4-p-Anisidino-6-oxy-2-methylpyrimidin, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus II u. p-Anisidin in Ggw. von wenig wss. HCl, 3 Stdn., 120—130°, Blättchen aus Glykolmonoäthyläther, F. 266—268°. — 4-Chlor-6-p-anisidino-2-methylpyrimidin (XII), C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>3</sub>Cl, a) aus vorst. mit POCl<sub>3</sub>, 1,5 Stdn. am Rückfluß, b) aus I u. p-Anisidin in wss. Aceton-Salzsäure, 1 Stde. Rückfluß, dicke Blättchen aus verd. A., F. 142—143°. — 4-p-Anisidino-6-β-diäthylaminoäthylamino-2-methylpyrimidin, C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>ON<sub>5</sub>, aus XII u. VII wie oben, Prismen aus Bzn., F. 146—148°. — 4-p-Anisidino-6-γ-diäthylaminopropylamino-2-methylpyrimidin, C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>ON<sub>5</sub>, aus XII u. VIII, Prismen aus Bzn., F. 130°. — 4-p-Anisidino-6-δ-diäthylamino-α-methylbutylamino-2-methylpyrimidin, C<sub>21</sub>H<sub>33</sub>ON<sub>5</sub>, aus XII u. XI, Prismen aus Bzn., F. 103°. — 4-Chlor-6-p-nitranilino-2-methylpyrimidin (XIII), C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Cl, aus I u. Nitranilin in Eisessig mit Spur KJ, 18 Stdn., 50—55°, oder in wss. Aceton + Salzsäure, 2 Stdn. am Rückfluß, gelbe Nadeln aus Butanol, F. 271—272°. — 4-p-Nitranilino-6-β-diäthylaminoäthylamino-2-methylpyrimidin, C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>, aus XIII u. VII, gelbe Prismen aus Bzl., F. 130—131°. — 4-p-Nitranilino-6-γ-dimethylaminopropylamino-2-methylpyrimidin, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>, aus XIII u. γ-Dimethylaminopropylamin (XIV), gelbe Nadeln aus Toluol, F. 169°. — 4-p-Nitranilino-6-γ-di-n-butylaminopropylamino-

2-methylpyrimidin, C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>, aus XIII u. IX, feine gelbe Nadeln, F. 101°. — 4-Chlor-6-(6'-brom-β-naphthylamino)-2-methylpyrimidin (XV), C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>ClBr, aus I u. 6-Brom-β-naphthylamin, 15 Min. in sd. Eisessig oder 1,5 Stdn. in sd. wss. Aceton + HCl, dicke Prismen aus Toluol, F. 191—192°. — 4,6-Di-(6'-brom-β-naphthylamino)-2-methylpyrimidin, C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, neben vorst., haarfeine Nadeln aus Eisessig, F. 284—285°. — 4-(6'-Brom-β-naphthylamino)-6-β-diäthylaminoäthylamino-2-methylpyrimidin, C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>N<sub>5</sub>Br, aus XV u. VII, Prismen aus Bzn., F. 129—131°. — 4-(6'-Brom-β-naphthylamino)-6-γ-diäthylamino-propylamino-2-methylpyrimidin, C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>5</sub>Br, aus XV u. VIII, Prismen aus Bzn., F. 129 bis 130°. — 4-(6'-Brom-β-naphthylamino)-6-γ-dimethylaminopropylamino-2-methylpyrimidin, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>5</sub>Br, aus XV u. XIV, Krystalle aus Bzn., F. 132—134°. — 4-(6'-Brom-β-naphthylamino)-6-γ-di-n-butylaminopropylamino-2-methylpyrimidin, C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>N<sub>5</sub>Br, aus XV u. IX, Prismen aus Leichtbenzin, F. 91—93°. — 4-(6'-Brom-β-naphthylamino)-6-δ-diäthylamino-α-methylbutylamino-2-methylpyrimidin, C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>N<sub>5</sub>Br, aus XV u. XI, Prismen aus Leichtbenzin, F. 109—110°. — 2,4-Di-p-chloranilino-6-methylpyrimidin, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, a) aus 2,4-Dichlor-6-methylpyrimidin u. VI, 2 Stdn. in sd. Glykolmonoäthyläther, b) aus 2-Chlor-4-p-chloranilino-6-methylpyrimidin u. VI, 2 Stdn. in sd. wss. Aceton + HCl, c) aus 4-Chlor-2-p-chloranilino-6-methylpyrimidin, ebenso, feine Nadeln aus A., F. 167—168°. — 4,6-Di-p-chloranilino-2-methylpyrimidin, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, aus I u. VI, a) mit wenig konz. HCl, 2 Stdn. bei 120°, b) in wss. Aceton + HCl, 2 Stdn. Rückfluß, c) ebenso aus III u. VI, Prismen aus A., F. 216—218°. Aus den Mutterlaugen III, F. 146—148°. — 4-Anilino-6-oxy-2-methylpyrimidin, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>3</sub>, aus II u. Anilin mit wenig HCl, 1 Stde. bei 150—160°, dicke Blättchen aus Glykolmonoäthyläther, F. 276°. — 4-Chlor-6-anilino-2-methylpyrimidin (XVI), C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>Cl, aus vorst. u. POCl<sub>3</sub>, 9 Stdn. Rückfluß, Prismen aus Bzn., F. 134—135°. — 4,6-Dianilino-2-methylpyrimidin, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>, a) aus I u. Anilin, b) aus vorst. u. Anilin, 2 Stdn. in sd. wss. Aceton + HCl, Prismen aus n-Propanol, F. 242—243°. Aus den Mutterlaugen vorst., F. u. Misch-F. 134—135°. — 4,6-Di-p-anisidino-2-methylpyrimidin, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, aus I oder XII u. p-Anisidin, Blättchen aus Glykolmonoäthyläther, F. 211—212°. Aus den Mutterlaugen XII, F. u. Misch-F. 142—144°. — 4-N-Methylanilino-6-oxy-2-methylpyrimidin, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub>, aus II u. Monomethylanilin, Prismen aus Glykolmonomethyläther, F. 263°. — 4-Chlor-6-N-methylanilino-2-methylpyrimidin, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>Cl, a) aus vorst. mit sd. POCl<sub>3</sub>, 2 Stdn. Rückfluß, b) aus I u. Monomethylanilin, 6 Stdn. in sd. Aceton + HCl, Prismen aus wss. Methanol, F. 74—75°. — 4-Anilino-6-N-methylanilino-2-methylpyrimidin, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>, aus XVI u. Monomethylanilin mit wenig HCl, 3 Stdn. bei 130—140°, dicke Nadeln aus n-Propanol, F. 150°. (J. chem. Soc. [London] 1946. 713—20. Aug. Blackley Manchester, Imp. Chem. Ind., Res. Labor.) K. FABER. 3505

F. H. S. Curd, M. I. Davis, E. C. Owen, F. L. Rose und G. A. P. Tuoy, *Synthetische Antimalariamittel*. IX. Mitt. 4-Arylamino-2-aminoalkylamino-6-methylpyrimidine. Weitere Abwandlungen. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Die als antimalariawirksame erkannten 4-Arylamino-2-aminoalkylamino-6-methylpyrimidine wurden durch Variation der Aminoalkylamino-gruppe sowie des Arylaminorestes u. durch Einführung weiterer Substituenten in den Pyrimidinkern weiter abgewandelt. Weglassen der 6-Methylgruppe verursacht einen deutlichen dystherapeut. Effekt. Die Synthesen der neuen Verb. vollziehen sich nach den in den vorangegangenen Mitteilungen beschriebenen Methoden. Einzelheiten über die Antimalariaaktivitäten s. Original.

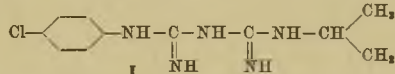
Versuche: 2-s- $\gamma$ -(β'-Diäthylaminoäthoxy)-propylamino]-6-methylpyrimidin: 4-Oxy-, aus 4-Oxy-2-methylthio-6-methylpyrimidin (I) u. γ-(β'-Diäthylaminoäthoxy)-propylamin, 3 Stdn. bei 150—160°, viscoses Öl; Dipikrat, C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>·2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Prismen aus Glykolmonoäthyläther (II), F. 161—163°. — 4-Chlor-, C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>ON<sub>4</sub>Cl, aus vorst. mit POCl<sub>3</sub>, 10 Min. Rückfluß, Fl., Kp.<sub>0,15</sub> 150—152°; Dipikrat, C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>ON<sub>4</sub>Cl·2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Prismen aus II, F. 111—113°. — 4-p-Chloranilino-, aus vorst. mit p-Chloranilin (III), 1 Stde. in sd. verd. HCl, Öl; Dipikrat, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>ON<sub>5</sub>Cl·2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, verlängerte Prismen aus II, F. 148—150°; Dichlorhydrat, C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>ON<sub>5</sub>Cl·2 HCl·2 H<sub>2</sub>O, Prismen aus A.-Äthylacetat, F. 178—180°. — 2-{γ-[N-Methyl-N-(β'-diäthylaminoäthyl)amino]-propylamino}-6-methylpyrimidine: 4-Oxy-, aus I u. γ-N-Methyl-N-(β'-diäthylaminoäthyl)aminopropylamin, 3 Stdn. bei 150—160°, viscoses Öl; Dipikrat, C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>ON<sub>5</sub>·2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, Krystalle aus II, F. 205—207° (Zers.). — 4-Chlor-, C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>N<sub>5</sub>Cl, aus vorst. mit sd. POCl<sub>3</sub>, 30 Min. Rückfluß, Öl, Kp.<sub>0,12</sub> 142—144°; Tripikrat, C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>N<sub>5</sub>Cl·3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, Krystalle aus II, F. 180—181°. — 4-p-Chloranilino-, aus vorst. u. III wie oben, Öl; Trichlorhydrat, C<sub>21</sub>H<sub>33</sub>N<sub>6</sub>Cl·3 HCl·H<sub>2</sub>O, Prismen aus A. + Äthylacetat, F. 239—240° (Zers.). — 2-(N-Methyl-N-β'-diäthylaminoäthylamino)-6-methylpyrimidine: 4-Oxy-, aus I u. N-Methyl-N-β'-diäthylaminoäthylamin, 3 Stdn. bei 140—150°, Öl; Dipikrat, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>4</sub>·2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Prismen aus Methanol, F. 167—169°. — 4-Chlor-, C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>N<sub>4</sub>Cl, aus vorst. mit POCl<sub>3</sub>, Fl., Kp.<sub>0,8</sub> 133—135°; Pikrat, C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>N<sub>4</sub>Cl·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln aus Methanol, F. 144—145°. — 4-p-Chloranilino-, C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>5</sub>Cl, aus vorst. u. III wie oben,



Prismen aus Bzn., F. 83—85°; *Dichlorhydrat*,  $C_{18}H_{26}N_5Cl \cdot 2 HCl$ , Prismen aus A., F. 244 bis 246°. — *4-p-Chloranilino-2-β-acetamidoäthylamino-6-methylpyrimidin*,  $C_{15}H_{18}ON_5Cl$ , aus *2-Chlor-4-p-chloranilino-6-methylpyridin* (IV) u. Acetyläthylendiamin, 8 Stdn. bei 120—130°, Nadeln aus Methanol, F. 189—191°. — *4-p-Chloranilino-2-β-aminoäthylamino-6-methylpyrimidin*,  $C_{13}H_{16}N_5Cl$ , aus IV u. Äthylendiamin, 3 Stdn. bei 100°,) aus vorst. mit wss.-alkoh. HCl, 4 Stdn. Rückfluß, verlängerte Prismen aus Äthylacetat, F. 161 bis 163°. — *4-Arylamino-2-aminoalkylamino-6-methylpyrimidine*, allg. Darstellungsvorschrift: Entsprechendes *4-Chlor-2-aminoalkylamino-6-methylpyrimidin* u. Arylamin in W. oder wss. Aceton u. HCl 1—2 Stdn. kochen. Aufarbeitung durch Abscheiden der Chlorhydrate oder der freien Basen u. Destillation. — *2-Aminoalkylamino-4-p-nitranilino-6-methylpyrimidine: 2-Diäthylaminopropylamino-, Dichlorhydrat*,  $C_{13}H_{26}O_2N_6 \cdot 2 HCl \cdot 0,5 H_2O$ , hellgelbe Nadeln aus verd. A., F. 273—275°. — *2-Piperidino-γ-propylamino-*,  $C_{19}H_{26}O_2N_6 \cdot H_2O$ , gelbliche Prismen aus verd. A., F. 174—175°; *Dichlorhydrat*,  $C_{19}H_{26}O_2N_6 \cdot 2 HCl \cdot 2 H_2O$ , hellgelbe Prismen aus verd. A., F. 277—279°. — *2-γ-(Di-n-butylamino)-propylamino-*,  $C_{22}H_{34}O_2N_6$ , gelbe Prismen aus wss. Methanol, F. 118 bis 119°; *Dichlorhydrat*,  $C_{22}H_{34}O_2N_6 \cdot 2 HCl \cdot 1,5 H_2O$ , hellgelbe Prismen aus A. + Äthylacetat, F. 224—225°. — *2-Dimethylamino-γ-propylamino-*,  $C_{16}H_{22}O_2N_6$ , Krystalle aus Toluol, F. 184°. — *2-(δ-Diäthylamino-α-methyl)-butylamino-*, Öl; *Dipikrat*,  $C_{20}H_{30}O_2N_6 \cdot 2 C_6H_5O_2N_3$ , gelbes mikrokristallines Pulver aus II, F. 173—176°; *Dichlorhydrat*,  $C_{20}H_{30}O_2N_6 \cdot 2 HCl \cdot 2 H_2O$ , rechtwinklige gelbe Prismen aus A. + Äthylacetat, F. ca. 116°. — *2-γ-(n-Butylamino)-propylamino-*,  $C_{18}H_{26}O_2N_6$ , Krystalle aus Bzl., F. 141—143°. — *2-γ-(β'-Diäthylaminoäthoxy)-propylamino-*,  $C_{20}H_{30}O_3N_6$ , gelbe Prismen aus Leichtbenzin, F. 108—109°. — *2-Aminoalkylamino-4-p-cyananilino-6-methylpyrimidine: 2-γ-Diäthylaminopropylamino-, Dichlorhydrat*,  $C_{16}H_{26}N_6 \cdot 2 HCl \cdot H_2O$ , Krystalle aus A., F. 274—275°. — *2-γ-Piperidinopropylamino-, Dichlorhydrat*,  $C_{20}H_{28}N_6 \cdot 2 HCl \cdot 0,5 H_2O$ , Nadeln aus A., F. 280—282°. — *2-γ-(Di-n-butylamino)-propylamino-, Dichlorhydrat*,  $C_{23}H_{34}N_6 \cdot 2 HCl$ , rechtwinklige Prismen aus A. + Äthylacetat, F. 224—226°. — *2-(δ-Diäthylamino-2-methyl)-butylamino-*, Öl, Kp.<sub>0,15</sub> 233—239°; *Dipikrat*,  $C_{21}H_{30}N_6 \cdot 2 C_6H_5O_2N_3$ , gelbe Prismen aus II, F. 199—200°; *Dibromhydrat*,  $C_{21}H_{30}N_6 \cdot 2 HBr$ , Nadeln aus A. + Äthylacetat, F. 216—220°. — *2-Arylamino-2-aminoalkylamino-6-methylpyrimidine: 4-m-Chloranilino-2-γ-(di-n-butylamino)-propylamino-, Dipikrat*,  $C_{22}H_{34}N_5Cl \cdot 2 C_6H_5O_2N_3$ , dicke gelbe Blättchen aus II, F. 180—181°; *Dichlorhydrat*,  $C_{22}H_{34}N_5Cl \cdot 2 HCl \cdot 0,5 H_2O$ , dicke Prismen aus Butanol + Äthylacetat, F. 221—223°. — *4-m-Nitranilino-2-γ-piperidinopropylamino-, Dichlorhydrat*,  $C_{19}H_{26}O_2N_6 \cdot 2 HCl \cdot 1,5 H_2O$ , Prismen aus A. + W., F. 262—264°. — *4-(3,4-Dichloranilino)-2-γ-(di-n-butylamino)-propylamino-, Dipikrat*,  $C_{22}H_{33}N_5Cl_2 \cdot 2 C_6H_5O_2N_3$ , dicke gelbe Blättchen aus II + A., F. 192—193°; *Dichlorhydrat*,  $C_{22}H_{33}N_5Cl_2 \cdot 2 HCl \cdot H_2O$ , Prismen aus Methanol + Äthylacetat, F. 240 bis 242°. — *4-(2,4-Dichloranilino)-2-γ-(di-n-butylamino)-propylamino-*,  $C_{22}H_{33}N_5Cl_2$ , Krystalle, F. 50—52°, Kp.<sub>0,12</sub> 220—222°; *Dipikrat*,  $C_{22}H_{33}N_5Cl_2 \cdot 2 C_6H_5O_2N_3$ , Krystalle aus II, F. 226—227°. — *4-p-Oxyanilino-2-γ-diäthylaminopropylamino-, Dichlorhydrat*,  $C_{18}H_{27}ON_5 \cdot 2 HCl$ , Nadeln aus wss. A., F. 269—271°. — *4-p-Oxyanilino-2-γ-(di-n-butylamino)-propylamino-, Dichlorhydrat*,  $C_{22}H_{35}ON_5 \cdot 2 HCl \cdot 2 H_2O$ , Krystalle aus A. + Äthylacetat, F. 120 bis 122°. — *2-γ-Di-n-butylaminopropylaminopyrimidine: 4-Oxy-*, aus I u. *γ-Di-n-butylaminopropylamin* (V), 2 Stdn. bei 170°, hochviscoses Öl; *Dipikrat*,  $C_{15}H_{28}ON_4 \cdot 2 C_6H_5O_2N_3$ , Krystalle aus II, F. 198—199°. — *4-Chlor-*, aus vorst. mit  $POCl_3$ , viscoses Öl; *Dipikrat*,  $C_{15}H_{27}N_4Cl \cdot 2 C_6H_5O_2N_3$ , Krystalle aus II, F. 150—151°. — *4-p-Chloranilino-*, aus vorst. u. III in wss. HCl, 1 Stde. Rückfluß; *Dichlorhydrat*,  $C_{21}H_{33}N_5Cl_2 \cdot 2 HCl \cdot 0,5 H_2O$ , Prismen aus A. + Äthylacetat, F. 155—157°. — *4-p-Nitranilino-*,  $C_{21}H_{32}O_2N_6$ , aus vorst. u. p-Nitranilin wie oben, gelbe Prismen aus Bzl. + Leichtbenzin, F. 112—114°; *Dipikrat*,  $C_{21}H_{32}O_2N_6 \cdot 2 C_6H_5O_2N_3$ , gelbe Platten aus II, F. 206—207°. — *5,6-Dimethylpyrimidine: 4-p-Chloranilino-2-äthylthio-*,  $C_{14}H_{16}N_3ClS$ , aus *4-Chlor-2-äthylthio-5,6-dimethylpyrimidin* (VI) u. III 2 Stdn. in sd. wss. Aceton + HCl, Nadeln aus A., F. 165 bis 166°. — *4-p-Chloranilino-2-oxy-*,  $C_{12}H_{12}ON_3Cl$ , aus VI mit 40% ig. HBr, 40 Stdn. Rückfluß, dicke Prismen aus II + A., F. 305—310° (Zers.). — *2-Chlor-4-p-chloranilino-*,  $C_{12}H_{11}N_3Cl_2$ , aus vorst. mit  $POCl_3$ , 3 Stdn. Rückfluß, Prismen aus A., F. 173—174°. — *4-p-Chloranilino-2-γ-diäthylaminopropylamino-*,  $C_{19}H_{28}N_5Cl \cdot H_2O$ , aus vorst. u. *γ-Diäthylaminopropylamin* (VII), 8 Stdn. bei 120—130°, Prismen aus Leichtbenzin, F. 64—65°; *Dipikrat*,  $C_{19}H_{28}N_5Cl \cdot 2 C_6H_5O_2N_3$ , gelbe Prismen aus II, F. 175—176°. — *4-p-Chloranilino-2-γ-di-n-butylaminopropylamino-*, aus vorst. u. V, Öl; *Dipikrat*,  $C_{23}H_{36}N_5Cl \cdot 2 C_6H_5O_2N_3$ , gelbe Nadeln aus II + A., F. 188—190°; *Dichlorhydrat*,  $C_{23}H_{36}N_5Cl_2 \cdot 2 HCl \cdot 0,5 H_2O$ , Nadeln aus A. + Äthylacetat, F. 204—205°. — *2-Methylthio-6-methylpyrimidine: 4-Chlor-5-brom-*,  $C_6H_6N_2ClBrS$ , aus *5-Brom-4-oxy-2-methylthio-6-methylpyrimidin* u.  $POCl_3$ , 1 Stde. Rückfluß, Nadeln aus Leichtbenzin, F. 72—73°. — *5-Brom-4-p-chloranilino-*,  $C_{12}H_{11}N_3ClBrS$ , aus vorst. u. III in wss. Aceton + HCl, 3 Stdn. Rückfluß, stumpfe Nadeln

aus wss. Methanol, F. 116—117°. — 4-*p*-Chloranilino-2-*oxy*-6-methylpyrimidin, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>·ON<sub>3</sub>Cl, aus vorst. mit 48% ig. wss. HBr, 22 Stdn. Rückfluß, Krystalle, F. über 340°. — 2-Chlor-4-*p*-chloranilino-6-methylpyrimidin, aus vorst. mit sd. POCl<sub>3</sub>, Krystalle, F. u. Misch-F. 135—137°. — 2-*γ*-Diäthylaminopropylamino-6-methyl-5-äthylpyrimidine: 4-*Oxy*-, aus 4-*Oxy*-2-methylthio-6-methyl-5-äthylpyrimidin (VIII) u. VII, 2 Stdn. bei 130—160°, Öl; Dipikrat, C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>4</sub>·2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Prismen aus A., F. 191—192°. — 4-Chlor-, aus vorst. mit POCl<sub>3</sub>, 2 Min. Rückfluß, Öl, Kp.<sub>0,1</sub> 138°; Dipikrat, C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>N<sub>4</sub>Cl·2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Prismen aus II, F. 160—161°. — 4-*p*-Chloranilino-, aus vorst. u. III, 2 Stdn. bei 170—175°; Dichlorhydrat, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>N<sub>6</sub>Cl·2 HCl, Blättchen aus Methanol, F. 245 bis 246°. — 4-*p*-Nitranilino-, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>, aus vorvorst. u. *p*-Nitranilin in wss. HCl, 1 Stde. Rückfluß, gelbe Prismen aus Leichtbenzin, F. 126—128°. — 4-*p*-Cyananilino-, C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>N<sub>6</sub>, aus drittvorst. u. *p*-Cyananilin wie oben, Prismen aus A., F. 151—152°. — 2-*γ*-Di-n-butylaminopropylamino-6-methyl-5-äthylpyrimidine: 4-*Oxy*-, aus VIII u. V, 2 Stdn. bei 160—170°, hochviscoses Öl; Monopikrat, C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>ON<sub>4</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Prismen aus Methanol, F. 182—183°; Dipikrat, C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>ON<sub>4</sub>·2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln aus A., F. 166—167°. — 4-Chlor-, aus vorst. mit sd. POCl<sub>3</sub>, Öl; Dipikrat, C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>N<sub>4</sub>Cl·2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, platte Nadeln aus Methanol, F. 140—141°. — 4-*p*-Chloranilino-, aus vorst. u. III, 2 Stdn. bei 160—170°; Dichlorhydrat, C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>N<sub>6</sub>Cl·2 HCl, Krystalle aus Methanol + Äthylacetat, F. 215—216°. (J. chem. Soc. [London] 1946. 720—28. Aug.) K. FABER. 3505

F. H. S. CURD und F. L. ROSE, Synthetische Antimalariamittel. X. Mitt. Einige Aryldiguanid („biguanid“-)Derivate. (IX. vgl. vorst. Ref.) Auf Grund der in den vorangegangenen Arbeiten dieser Serie gewonnenen Erkenntnisse über Zusammenhänge zwischen Konst. u. Antimalariawirkg. von Pyrimidinverb. wird eine Arbeitshypothese entwickelt, die dann zur Entdeckung der Wirksamkeit der Aryldiguanide führte. *N*<sup>1</sup>-*p*-Chlorphenyl-*N*<sup>5</sup>-isopropylidiguanid (Paludrin; I) wurde eingehend gegen menschliche Malaria geprüft.



Die Synth. der Aryldiguanide gelingt durch Kondensieren von Arydicyandiamiden mit Aminchlorhydrat oder mit Amin in Ggw. von Kupfersulfat. Einzelheiten über die Antimalariaaktivitäten der neuen Verb. s. Original.

Versuche: Phenylidicyandiamid (IV), aus diazotiertem Anilin u. Dicyandiamid, nach Verrühren mit Glykolmonooäthyläther (X) + HCl bei 30°, Nadeln aus Methanol, F. 196—197°. — Analog: *p*-Acetamidophenylidicyandiamid (IX), C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O, aus *p*-Aminoacetanilid, Platten aus W., F. 234—235° (Zers.). — 3,4-Xylyldicyandiamid (V), C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>, Prismen aus X, F. 217,5—218°. — *p*-Tolyldicyandiamid (VI), Krystalle aus Methanol, F. 211,5—212,5°. — *p*-Anisyldicyandiamid (VII), C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>6</sub>, Platten aus Methanol, F. 188—189°. — *p*-Nitrophenylidicyandiamid (VIII), C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>, hellgelbe Prismen aus wss. X, F. 243—244°. — *p*-Chlorphenylidicyandiamid (II), Nadeln aus A., F. 202,5—203°. — *N*<sup>1</sup>-*p*-Chlorphenyl-*N*<sup>1</sup>-methylidicyandiamid (III), C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>6</sub>Cl, aus vorst. mit Dimethylsulfat in wss.-methanol. NaOH, 1 Stde. bei 15—20°, Nadeln aus W., F. 166 bis 168°. — *p*-Chlor-*N*-methyltosylanilid, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NClS, aus vorst. in X durch Erhitzen mit NH<sub>3</sub> + NH<sub>4</sub>Cl, 14 Stdn. bei 150° im Rohr, oder aus *p*-Chlortosylanilid (C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NClS, Prismen aus Bzl., F. 118—119°) u. Dimethylsulfat, Nadeln aus Leichtbenzin, F. 92,5 bis 93,5°. — *N*<sup>1</sup>-*p*-Chlorphenyl-*N*<sup>5</sup>-*γ*-diäthylaminoäthylidiguanid, C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>N<sub>6</sub>Cl, aus II u. *β*-Diäthylaminoäthylamin in X in Ggw. von CuSO<sub>4</sub>·5 H<sub>2</sub>O, 2 Stdn. Rückfluß, nach Abscheiden des Kupfers mit Na<sub>2</sub>S Nadeln aus Leichtbenzin, F. 137—139°. — Analog: *N*<sup>1</sup>-*p*-Chlorphenyl-*N*<sup>5</sup>-*γ*-diäthylaminopropylidiguanid, C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>N<sub>6</sub>Cl, aus II u. *γ*-Diäthylaminopropylamin, hygroskop. Prismen aus Leichtbenzin, F. 81—83°. — *N*<sup>1</sup>-*p*-Chlorphenyl-*N*<sup>5</sup>-*δ*-diäthylamino-*α*-methylbutylidiguanid, aus II u. *δ*-Diäthylamino-*α*-methylbutylamin, glasartiges Prod.; Carbonat, C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>N<sub>6</sub>Cl·H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Krystalle, F. 78—80° (Zers.). — *N*<sup>1</sup>-*p*-Chlorphenyl-*N*<sup>5</sup>-*β*-diäthylaminoäthyl-*N*<sup>5</sup>-äthylidiguanid, C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>N<sub>6</sub>Cl·½ H<sub>2</sub>O, aus II u. *β*-Diäthylaminoäthyläthylamin wie oben, Nadeln aus Bzn., F. 78,5—79,5°. — *N*<sup>1</sup>-*p*-Chlorphenyl-*N*<sup>5</sup>-methylidiguanid, aus II u. Methylamin, Nadeln aus Toluol, F. 85—86°; Chlorhydrat, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub>Cl·HCl, Nadeln aus W., F. 227—228°. — *N*<sup>1</sup>-*p*-Chlorphenyl-*N*<sup>5</sup>-dimethylidiguanid, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>Cl, aus II u. Dimethylamin, Platten aus Toluol, F. 169°. — *N*<sup>1</sup>-*p*-Chlorphenyl-*N*<sup>5</sup>-äthylidiguanid, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>Cl, aus II u. Äthylamin, Prismen aus Bzl., F. 113 bis 114°; Acetat, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>Cl·C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, Krystalle aus Aceton + Eisessig, F. 160—161°. — *N*<sup>1</sup>-*p*-Chlorphenyl-*N*<sup>5</sup>-*N*<sup>5</sup>-diäthylidiguanid, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>Cl, aus II mit Diäthylamin, Nadeln aus Bzn., F. 133—134°. — *N*<sup>1</sup>-*p*-Chlorphenyl-*N*<sup>1</sup>-methyl-*N*<sup>5</sup>-*N*<sup>5</sup>-diäthylidiguanid, aus III u. Diäthylamin; Chlorhydrat, C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>Cl·HCl·H<sub>2</sub>O, Prismen aus W., F. 182—184°. — *N*<sup>1</sup>-*p*-Chlorphenyl-*N*<sup>5</sup>-*n*-propylidiguanid, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>Cl·½ H<sub>2</sub>O, aus II u. *n*-Propylamin, Prismen aus wss. A., F. 58,5—60°; Acetat, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>Cl·C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, Prismen, F. 164—165°. — *N*<sup>1</sup>-*p*-Chlorphenyl-*N*<sup>5</sup>-isopropylidiguanid (I), C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>Cl, aus II u. Isopropylamin, rechtwinklige Platten aus Toluol, F. 129°; Acetat, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>Cl·C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, Nadeln aus A., F. 184



bis 185°; *Chlorhydrat*,  $C_{11}H_{16}N_5Cl \cdot HCl$ , Nadeln aus W., F. 243—244°. — *N*<sup>1</sup>-*p*-*Chlorphenyl-N*<sup>5</sup>-*methyl-N*<sup>5</sup>-*propyldiguamid*,  $C_{12}H_{18}N_5Cl$ , aus II u. Methyl-n-propylamin, Platten aus Toluol, F. 125—126°. — *N*<sup>1</sup>-*p*-*Chlorphenyl-N*<sup>5</sup>-*methyl-N*<sup>5</sup>-*isopropyldiguamid*,  $C_{12}H_{18}N_5Cl$ , aus II u. Methylisopropylamin, Nadeln aus Toluol, F. 174—175°; *Acetat*,  $C_{12}H_{18}N_5Cl \cdot C_2H_5O_2$ , Krystalle, F. 212°. — *N*<sup>1</sup>-*p*-*Chlorphenyl-N*<sup>1</sup>-*methyl-N*<sup>5</sup>-*isopropyldiguamid*,  $C_{12}H_{18}N_5Cl$ , aus III u. Isopropylamin, Prismen aus Bzn., F. 98—100°; *Chlorhydrat*,  $C_{12}H_{18}N_5Cl \cdot HCl$ , Prismen aus A., F. 229—230°. — *N*<sup>1</sup>-*p*-*Chlorphenyl-N*<sup>5</sup>-*allyldiguamid*,  $C_{11}H_{14}N_5Cl$ , aus II u. Allylamin, Prismen aus Toluol, F. 99—101°. — *N*<sup>1</sup>-*p*-*Chlorphenyl-N*<sup>5</sup>-*n*-*butyldiguamid*, aus II u. n-Butylamin; *Acetat*,  $C_{12}H_{18}N_5Cl \cdot C_2H_5O_2$ , Prismen aus Aceton, F. 158°; *Chlorhydrat*,  $C_{12}H_{18}N_5Cl \cdot HCl$ , Prismen aus W., F. 208°. — *N*<sup>1</sup>-*p*-*Chlorphenyl-N*<sup>5</sup>-*isobutyldiguamid*, aus II u. Isobutylamin; *Acetat*, Blättchen aus Aceton, F. 166—167°; *Chlorhydrat*,  $C_{12}H_{18}N_5Cl \cdot HCl$ , Platten aus A., F. 233—235,5°. — *N*<sup>1</sup>-*p*-*Chlorphenyl-N*<sup>5</sup>-*tert*-*butyldiguamid*, aus II u. tert.-Butylamin; *Chlorhydrat*,  $C_{12}H_{18}N_5Cl \cdot HCl$ , Prismen aus A., F. 232—234°. — *N*<sup>1</sup>-*p*-*Chlorphenyl-N*<sup>5</sup>-*N*<sup>5</sup>-*di-n*-*butyldiguamid*, aus II u. Dibutylamin; *Sulfat*,  $C_{12}H_{26}N_5Cl \cdot \frac{1}{2} H_2SO_4$ , Prismen aus wss. A., F. 180—182°; *Acetat*, F. 156°. — *N*<sup>1</sup>-*p*-*Chlorphenyl-N*<sup>5</sup>-*n*-*amylldiguamid*, aus II u. n-Amylamin; *Chlorhydrat*,  $C_{13}H_{20}N_5Cl \cdot HCl$ , Nadeln aus W., F. 229°. — *N*<sup>1</sup>-*p*-*Chlorphenyl-N*<sup>5</sup>-*cyclohexyldiguamid*,  $C_{14}H_{20}N_5Cl$ , aus II u. Cyclohexylamin, Platten aus Bzl., F. 172—173°. — *N*<sup>1</sup>-*p*-*Chlorphenyl-N*<sup>5</sup>-*N*<sup>5</sup>-*cyclotetramethyldiguamid*,  $C_{12}H_{16}N_5Cl$ , aus II u. Pyrrolidin, Platten aus Toluol, F. 206°. — *N*<sup>1</sup>-*p*-*Chlorphenyl-N*<sup>5</sup>-*N*<sup>5</sup>-*cyclopentamethyldiguamid*,  $C_{13}H_{18}N_5Cl$ , aus II u. Piperidin, 4 Stdn. Rückfluß, Krystalle aus Xylol, F. 190—192°. — *N*<sup>1</sup>-*p*-*Chlorphenyl-N*<sup>5</sup>-*N*<sup>5</sup>-*anhydrobis*(-β-*oxäthyl*)-*diguamid*,  $C_{12}H_{16}ON_5Cl$ , aus II u. Morpholin, Nadeln aus Toluol, F. 188—189°; *Acetat*,  $C_{12}H_{16}ON_5Cl \cdot C_2H_5O_2$ , Nadeln aus Aceton, F. 207—208°. — *N*<sup>1</sup>-*p*-*Chlorphenyl-N*<sup>5</sup>-*methoxydiguamid*,  $C_2H_5O_2$ , Nadeln aus Aceton, F. 161—161,5°. — *N*<sup>1</sup>-*p*-*Chlorphenyl-N*<sup>5</sup>-*methyl-N*<sup>5</sup>-β-*methoxyäthylldiguamid*,  $C_{12}H_{18}ON_5Cl$ , aus II u. β-Methoxyäthylmethylamin, Nadeln aus wss. Methanol, F. 91—93°. — *N*<sup>1</sup>-*Phenyl-N*<sup>5</sup>-*methyl-N*<sup>5</sup>-*isopropyldiguamid*,  $C_{10}H_{19}N_5$ , aus IV u. Methylisopropylamin, Prismen aus Bzn., F. 101,5—103°; *Acetat*, Krystalle aus Aceton, F. 188—191°. — *N*<sup>1</sup>-*Phenyl-N*<sup>5</sup>-*N*<sup>5</sup>-*diäthylldiguamid*,  $C_{12}H_{19}N_5$ , aus IV u. Diäthylamin, Prismen aus Bzn., F. 100—101°. — *N*<sup>1</sup>-*Phenyl-N*<sup>5</sup>-*N*<sup>5</sup>-*di-n*-*butyldiguamid*, aus IV u. Dibutylamin, Öl; *Acetat*,  $C_{16}H_{27}N_5 \cdot C_2H_5O_2$ , Nadeln aus Ae. + Eisessig, F. 139—140°. — *N*<sup>1</sup>-*p*-*Tolyl-N*<sup>5</sup>-*N*<sup>5</sup>-*dimethyldiguamid*, aus VI u. Dimethylamin, Platten, F. 149—149,5°; *Chlorhydrat*,  $C_{11}H_{17}N_5 \cdot HCl$ , Nadeln aus W., F. 224—225°. — *N*<sup>1</sup>-*3*′-*4*′-*Xylyl-N*<sup>5</sup>-*N*<sup>5</sup>-*diäthylldiguamid*,  $C_{14}H_{23}N_5$ , aus V u. Diäthylamin, Platten aus Leichtbenzin, F. 70—71°; *Acetat*,  $C_{14}H_{23}N_5 \cdot C_2H_5O_2$ , Krystalle aus Bzl., F. 182—184°. — *N*<sup>1</sup>-*p*-*Anisyl-N*<sup>5</sup>-*N*<sup>5</sup>-*dimethyldiguamid*,  $C_{11}H_{17}ON_5$ , aus VII u. Dimethylamin, Prismen aus Toluol, F. 142—143°. — *N*<sup>1</sup>-*p*-*Anisyl-N*<sup>5</sup>-*N*<sup>5</sup>-*diäthylldiguamid*,  $C_{13}H_{21}ON_5$ , aus VII u. Diäthylamin, Prismen, F. 93—94°. — *N*<sup>1</sup>-*p*-*Anisyl-N*<sup>5</sup>-*N*<sup>5</sup>-*cyclopentamethyldiguamid*,  $C_{14}H_{21}ON_5$ , aus VII u. Piperidin, Prismen aus Toluol, F. 144 bis 146°. — *N*<sup>1</sup>-*p*-*Nitrophenyl-N*<sup>5</sup>-*N*<sup>5</sup>-*diäthylldiguamid*,  $C_{10}H_{18}O_2N_6$ , aus VIII u. Diäthylamin, gelbe Blättchen aus X, F. 121—122°. — *N*<sup>1</sup>-*p*-*Acetamidophenyl-N*<sup>5</sup>-*methyl-N*<sup>5</sup>-*isopropyldiguamid*, aus IX u. Methylisopropylamin; *Acetat*,  $C_{14}H_{22}ON_6 \cdot C_2H_5O_2$ , Prismen aus Aceton, F. 206—208°. — *N*<sup>1</sup>-*N*<sup>5</sup>-*Diphenyldiguamid*, aus IV u. Anilinchlorhydrat in wss. Dioxan, 2 Stdn. Rückfluß, Nadeln aus Methanol, F. 145—146°; *Chlorhydrat*,  $C_{14}H_{15}N_5 \cdot HCl$ , Nadeln aus W., F. 232°. — *N*<sup>1</sup>-*p*-*Chlorphenyl-N*<sup>5</sup>-*phenyldiguamid*, aus II u. Anilinchlorhydrat, Platten aus wss. Methanol, F. 149°; *Chlorhydrat*,  $C_{14}H_{14}N_5Cl \cdot HCl$ , Platten aus wss. Methanol, F. 248°. — *N*<sup>1</sup>-*p*-*Chlorphenyl-N*<sup>5</sup>-*anisylldiguamid*,  $C_{15}H_{16}ON_5Cl$ , aus II u. p-Anisidin in konz. HCl + Dioxan, Nadeln aus A., F. 155°. — *N*<sup>1</sup>-*p*-*Chlorphenyl-N*<sup>5</sup>-β-*naphthylldiguamid*,  $C_{18}H_{16}N_5Cl$ , aus II u. β-Naphthylamin wie oben, Krystalle aus Methanol, F. 142 bis 143°; *Chlorhydrat*,  $C_{18}H_{16}N_5Cl \cdot HCl$ , Prismen aus X, F. 249—250°. — *N*<sup>1</sup>-*N*<sup>5</sup>-*Di-p*-*anisylldiguamid*, aus VII u. p-Anisidin; *Chlorhydrat*,  $C_{15}H_{19}O_2N_5 \cdot HCl$ , Prismen aus W., F. 222°. — *N*<sup>1</sup>-*N*<sup>5</sup>-*Di-p*-*tolyldiguamid*,  $C_{16}H_{19}N_5$ , aus VI u. p-Toluidin, Platten aus A., F. 187°; *Chlorhydrat*,  $C_{16}H_{19}N_5 \cdot HCl$ , Nadeln aus W., F. 231—234°. (J. chem. Soc. [London] 1946. 729—37. Aug.) K. FABER. 3505

**Dorothy Nightingale**, *Alloxantindihydrat*. Darst. durch Oxydation von Harnsäure mit  $KClO_3$  in saurer Lsg. u. anschließende Red. des gebildeten Alloxans mit  $H_2S$  zu Alloxantin. — Zu einem Gemisch aus 15 g Harnsäure, 40 g konz. HCl u. 40 cm<sup>3</sup> W. wird unter Rühren bei 30° 4 g  $KClO_3$  zugegeben. Das Filtrat wird mit 30 cm<sup>3</sup> W. verd. u. mit  $H_2S$  gesättigt. Das Gemisch wird 3 Stdn. in Eis gekühlt, der Nd. abgetrennt u. Alloxantin durch Lösen in heißem W. vom S getrennt. Das Dihydrat kryst. in glänzenden Blättchen, F. 234—238° (Zers.); Ausbeute 8—10 g. (Org. Syntheses 23. 6—8. 1943.) TROFIMOW. 3532

**W. W. Hartman** und **O. E. Sheppard**, *Alloxan*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Darst. erfolgt durch langsame Oxydation von Alloxantin mit  $HNO_3$  bei Raumtemperatur. — Ein Gemisch aus 36 cm<sup>3</sup> W. u. 25 g Alloxantindihydrat wird bei 50—60° unter Rühren mit

3,6 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> (D. 1,62) versetzt. Nach Beendigung der stürm. Rk. wird das Gemisch 15 Min. bei 65° gehalten u. danach auf 0° abgekühlt. Die großen triklinen Krystalle von Alloxantetrahydrat werden mit Eiswasser gewaschen u. nochmals aus 25—26 cm<sup>3</sup> heißem W. umkryst. u. über konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, feines Pulver; Ausbeute 16 g. (Org. Syntheses 23. 3—6. 1943.)

TROFIMOW. 3532

**Delbert D. Reynolds** und **William Lloyd Evans**, *β-d-Glucose-1.2.3.4-tetraacetat*. Die Darst. erfolgt durch Einw. von Tritylchlorid (Triphenylmethylchlorid) u. Acetanhydrid auf Glucose über *6-Trityl-β-d-glucose-1.2.3.4-tetraacetat* (I). — 120 g Glucose, 193,2 g Tritylchlorid u. 500 cm<sup>3</sup> Pyridin werden in der Wärme gelöst u. unter Köhlen 360 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid zugefügt. Nach 12 Stdn. wird das Reaktionsgemisch in 10 Liter Eiswasser, damit 500 cm<sup>3</sup> Essigsäure angesäuert ist, gegossen. Der Nd. wird kurz mit weiteren 10 Liters Eiswasser geschüttelt, der weiße Nd. mit 500 cm<sup>3</sup> Ae. behandelt, der unlösl. Teil aus 3 Liter heißem A. kryst., feine Nadeln, F. 166—166,5°, [α]<sub>D</sub><sup>19</sup> = +44,8°, [α]<sub>D</sub><sup>28</sup> = +45,3° (in Pyridin). — Einer Lsg. von 46 g I in 200 cm<sup>3</sup> Essigsäure werden bei 10° 18 cm<sup>3</sup> gesätt. Lsg. von HBr in Essigsäure zugegeben, das Tritylbromid abgetrennt u. das Filtrat mit 1 Liter kaltem W. versetzt. Tetraacetat wird mit 250 cm<sup>3</sup> Chlf. extrahiert u. aus Ae. kryst.; Ausbeute 15 g, F. 128—129°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +12,1° (in Chlf.). (Org. Syntheses 22. 56—58. 1942.)

TROFIMOW. 910

**Chester M. McCloskey** und **George H. Coleman**, *β-d-Glucose-2.3.4.6-tetraacetat*. Die Darst. erfolgt durch Hydrolyse von Acetobromglucose. — Eine Lsg. von 82,2 g Acetobromglucose in 125 cm<sup>3</sup> Aceton wird bei 0° mit 2,3 cm<sup>3</sup> W. u. 46,5 g Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> versetzt. Das Gemisch wird auf 50—60° erwärmt u. die Silbersalze abgetrennt. Das Filtrat wird im Vakuum eingeeengt, das kryst. Gemisch durch Erwärmen gelöst. Nach Zugabe äquivalenter Mengen von Ae. u. Ligroin wird das Tetraacetat in Kältemischung auskryst., F. 132—134°; Ausbeute 52—56 g. (Org. Syntheses 25. 53—55. 1945.)

TROFIMOW. 910

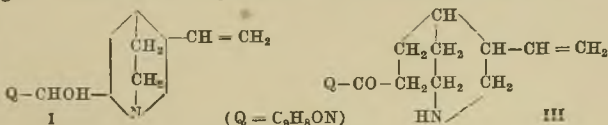
**C. E. Redemann** und **Carl Niemann**, *Acetobromglucose*. Die Herst. erfolgt aus α-Glucosemonohydrat (I) u. Essigsäureanhydrid (II). — Ein Gemisch aus 66 g I u. 302 g II wird mit einigen Tropfen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt u. gerührt. Nach Einsetzen der Rk. wird 2 Stdn. bei 100° gehalten u. anschließend 200 cm<sup>3</sup> des Essigsäureanhydridgemisches im Vakuum abdestilliert. Der warme viscose Sirup wird nochmals mit 60 cm<sup>3</sup> II verführt u. unter Eiskühlung HBr eingeleitet. Nach Stehen über Nacht bei 5° werden die überschüssigen Reaktionsprodd. im Vakuum bei 60° abdest. u. der Rückstand in 250—300 cm<sup>3</sup> trockenem Isopropyläther umkryst.; Ausbeute an *Acetobromglucose* 80—87% Krystalle, F. 88—89°. (Org. Syntheses 22. 1—4. 1942.)

TROFIMOW. 911

**B. Helferich** und **J. F. Leete**, *β-Gentiobioseoktaacetat*. Die Darst. des Oktaacetats erfolgt aus Glucose über Gentiobiose, die mit Acetanhydrid acetyliert wird. — 1,65 g kryst. Glucose werden in 1,35 Liter W. gelöst u. die Lsg. nach Zugabe von 15 g Emulsion u. 20 cm<sup>3</sup> Toluol 5 Wochen bei Raumtemp. stehen gelassen. Die Lsg. wird dann gekocht, mit 8,5 Liter W. verd.; das Filtrat läßt man mit 56 g Hefe in 650 cm<sup>3</sup> W. 12—14 Tage bei 28—32° gären, fügt CaCO<sub>3</sub> hinzu u. filtriert. Das Filtrat wird bei 20—30 mm zum dicken Sirup eingedampft, dann gibt man 100 g Na-Acetat u. 1,125 Liter Acetanhydrid zu u. gießt das Gemisch nach der Acetylierung in 10 Liter Eiswasser. Das braune Prod. wird mit Ae. im Soxhlet extrahiert u. der gelbliche Ätherrückstand aus 1,65 Liter heißem Methylalkohol umkryst.; Ausbeute an *β-Oktaacetylgentiobiose* 72—87 g, F. 196°. (Org. Syntheses 22. 53—56. 1942.)

TROFIMOW. 948

**T. A. Henry**, **K. S. Kirby** und **G. E. Shaw**, *Chinamin*. 1. Mitt. Chinamin (I), C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, ein Nebenalkaloid von Cinchona Ledgeriana (Hesse, 1872), liefert bei der Oxydation mit CrO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine 3-Vinylchinuclidincarbonsäure C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N (II), die durch Decarboxylierung u. anschließende Hydrierung in 3-Äthylchinuclidin, durch Erhitzen mit HgCl<sub>2</sub> + HCl oder durch Natronkalkdest. u. anschließende Hydrierung in 3-Äthylpyridin umgewandelt wird. I u. das aus ihm durch Hydrierung erhaltliche Dihydro-I erfahren beim Erhitzen mit verd. Essigsäure Toxinspaltung zu den isomeren Ketonen Chinamin (III) bzw. Dihydro-III; III entsteht nach demselben Verf. auch aus Apochinamin (IV), C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>2</sub>, welches aus I durch Behandlung mit Acetylchlorid u. Verseifung des gebildeten Acetyl-IV erhalten wird. Die Hydrierung von IV führt zu einem Dihydro-u. weiter zu einem Tetrahydroderivat. Unter der Voraussetzung, daß I analog den bekannten Cinchonaalkaloiden nach dem Schema Q-CHOH-Q' (Q' = 3-Vinylchinuclidyl-, Q = Chinolyl- oder ein anderer Rest) aufgebaut ist, können



III



für I u. III die obenst. Formeln aufgestellt werden. In dem Rest C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>ON befindet sich eine nitrosierbare NH-Gruppe u. eine alkoh. OH-Gruppe, die bei der Bldg. von IV als H<sub>2</sub>O abgespalten wird. — I u. IV sind gegen Vogel malaria unwirksam.

Versuche (alle FF. korrr., [α]<sub>D</sub> für Salze in W., für Basen in n/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): I, C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, isoliert nach HESSE aus den Mutterlaugen des Chininsulfats von Cinchona Ledgeriana, F. 185—186°, [α]<sub>D</sub> = +116° oder +104° (A.), OCH<sub>3</sub>-frei, 1/6 des für I NCH<sub>3</sub> berechneten Wertes, nur 2 akt. H-Atome nachweisbar. — *Hydrochloridhydrat*, F. 166 bis 167°, [α]<sub>D</sub> = +102,8°. — *Hydrojodid*, C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·HJ, F. 224°, [α]<sub>D</sub> = +84,82° (A.). — *Nitrat*, F. 186—188°, [α]<sub>D</sub> = +94,9°. — *Pikrat*, C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, F. 175 bis 176°, [α]<sub>D</sub> = +90,0° (Aceton). — *Nitroso-I-pikrat*, C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, F. 161°. — *Nitrosoacetyl-I*, C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, F. 137—141°, [α]<sub>D</sub> = +282,7° (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). — *I-Jodmethylat*, C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>J, F. 250—251°, [α]<sub>D</sub> = +114,2°. — *I-Chlormethylat*, C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>Cl, F. 237—240°, [α]<sub>D</sub> = +111,9°. — *Dihydro-I*, C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus I durch Hydrierung mit PtO<sub>2</sub> in nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, F. 184—185°, [α]<sub>D</sub> = 119,8°. — *Pikrat*, C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, F. 176 bis 178°. — *Jodmethylat*, C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>J, F. 219—225°. — *Acetyl-IV-pikrat*, C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, aus I durch Kochen mit Acetylchlorid in Bzl. u. Umsetzung mit Pikrinsäure, F. 143—145°. — *IV*, F. 115—117°, [α]<sub>D</sub> = 0° (A.); —32,9° (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). — *Hydrojodid*, C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>2</sub>·HJ, F. 207—209°. — *Pikrat*, C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, F. 172—174°, [α]<sub>D</sub> = -0,93° (Aceton). — *Benzoyl-IV-pikrat*, C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, analog dargestellt wie die Acetylverb., F. 191—193°. — *IV-Jodmethylat*, C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>J, F. 219 bis 220°. — *Dihydro-IV-pikrat*, C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, aus IV durch partielle Hydrierung mit PtO<sub>2</sub> oder Pd-BaSO<sub>4</sub> in A., oder aus Dihydro-I durch Umsetzung mit Acetylchlorid, Verseifung u. Umwandlung in das Pikrat, F. 179—181°. — *Acetyldihydro-IV-pikrat*, C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, F. 148—150°. — *Dihydro-IV*, C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub>, F. 124—126°, [α]<sub>D</sub> = -5,42°. — *Tetrahydro-IV-pikrat*, C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, aus IV durch vollständige Hydrierung wie oben, F. 175—177°. — *III-Pikrat*, C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, aus I oder IV durch 50std. Erhitzen mit 10% ig. Essigsäure u. Umwandlung in das Pikrat, F. 203—205°, [α]<sub>D</sub> = -17,46° (Aceton). — *III-2,4-Dinitrophenylhydraxon*, C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, F. 239—240°. — *III-Oxim*, C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 217—220°, [α]<sub>D</sub> = +82,2°. — *N-Methyl-III-jodmethylat*, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>J, F. 275—276°, [α]<sub>D</sub> = -39,8° (A.). — *II*, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, aus I in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch Oxydation mit CrO<sub>3</sub> unterhalb 50°, Überführung in das Cu-Salz (C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Cu, F. 278° [Zers.]) u. Zerlegung mit H<sub>2</sub>S, F. 206—208°, [α]<sub>D</sub> = +57,9° (Chlf.); nimmt bei der Hydrierung mit Pd-BaSO<sub>4</sub> 1 Mol. H<sub>2</sub> auf. — *Base C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>N*, aus II durch Erhitzen mit Cu-Bronze auf 200° oder durch Behandlung mit Diazomethan u. Dest., Kp.<sub>15</sub> 145—147°. — *Pikrat*, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, F. 143—146°; liefert bei der katalyt. Hydrierung mit PtO<sub>2</sub> 3-Äthylchinucidin; Pikrat, F. 151—153°. — 3-Äthylpyridin, aus II durch Erhitzen mit HCl + HgCl<sub>2</sub> auf 250°; Pikrat, C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, F. 126—128°. — *Pikrat C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>*, aus dem Na-Salz von II durch Dest. mit Natronkalk u. Umsetzung mit Pikrinsäure, F. 126—128°; die daraus freigesetzte Base liefert bei der Hydrierung 3-Äthylpyridin. — 3-Äthylpyridin, aus 3-Acetylpyridin durch Erhitzen mit Hydrazinhydrat u. anschließend mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Kp. 160—165°; Pikrat, F. 127—129° (J. chem. Soc. [London] 1945. 524—28. Aug. London NW 1, Welcome Res. Inst.)

Bort 3700

K. S. Kirby, *Chinamin*. 2. Mitt. *Konstitution*. (I. vgl. vorst. Ref.) Chinamin (I) wird durch HNO<sub>3</sub> zu *Pikrinsäure* u. einer *Verb. C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>* (II) abgebaut. Nitrose Gase führen I in eine *Nitro-* u. eine *Nitronitrosoverb.*, Dihydro-I in eine *Dinitro-* u. eine *Nitronitrosoverb.* über. Bei aufeinanderfolgender Einw. von nitrosen Gasen u. konz. HNO<sub>3</sub> erhält man aus I ein *Tetranitronitrosodihydrochinamin*, in dem wahrscheinlich 2 NO<sub>2</sub>-Gruppen an die Vinyl Doppelbindung addiert sind. — Die Anwesenheit eines Indolkerns in I wird durch die Farb-Rkk. mit Vanillin oder Piperonal u. alkoh. HCl (rosarot) u. EHRLICH'S Reagens (purpurn) sowie durch die Fichtenspan-Rk. der beim Erhitzen von I oder Apochinamin mit Zn-Staub entstehenden Dämpfe angezeigt u. durch die Isolierung von 2,3-Dimethylindol aus den nicht bas. Prodd. der Zn-Staub Dest. von I bewiesen. Eine CH<sub>3</sub>-Gruppe des Dimethylindols u. die COOH-Gruppe der Vinylchinucidincarbonsäure (vgl. vorst. Ref.) entstammen zweifellos einem u. demselben C-Atom des I, welches in Analogie zu den bekannten Cinchonaalkaloiden als eine den Vinylchinucidin- u. den Methylindolkern verbindende sek. Carbinolgruppe anzunehmen ist. Die Haftstelle dieser Gruppe am Indolkern ist aus biogenet. Gründen sehr wahrscheinlich das C-Atom 3. Am C-Atom 2 befindet sich dann eine Oxymethylgruppe, die bei der Pyrolyse von I als HCHO abgespalten wird. Demgemäß kommen für I u. Chinamicin (III) die nachst. Strukturformeln in Betracht. Für Apochinamin wird die Struktur IV vorgeschlagen, da N-Nitrosochinamin ein n. Acetylderiv. ohne Wasseraustritt bildet. Im Tetrahydroapochinamin dürfte die Vinylgruppe abgesätt. u. der Äthylenimminring reaktiv geöffnet sein. II besitzt vielleicht die Konst. IIa.





der bas. Fraktion der Prodd. der KOH-Schmelze von I-Hydrochlorid, F. 239—241°; *Pikrat*, F. 257—258° (Zers.); *Chlorourat*, F. 229,5—230° (Zers.); *Benzalderiv.*, F. 204 bis 205°. — Die bas. Fraktion der Prodd. der KOH-Schmelze von II liefert nach chromatograph. Aufteilung: 1. *Base A*, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, Nadelrosetten, F. 171,5—172,5°, in alkoh. HCl-Lsg. blau fluoreszierend; *Pikrat*, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Prismen, F. 267° (Zers.); 2. *Base B*, *Pikrat*, C<sub>16</sub>H<sub>18(18)</sub>N<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Stäbchen, F. 261° (Zers.); 3. *Base C*, *Pikrat*, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln, F. 203,5—205,5° (Zers.); 4. *Harman*, F. 238 bis 240°; 5. *Norharman*, Nadeln, F. 195,5°, *Pikrat*, goldgelbe Nadeln, F. 262—263° (Zers.). Die saure Fraktion liefert *Indol-α-carbonsäure*, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N. Tafeln, F. 205,5—206°, FeCl<sub>3</sub>-Rk. rotbraun; *Methylester*, Nadeln, F. 150—151,5°. — Bas. Prodd. der therm. Zers. von I (310—330°): 1. *Base D*, *Pikrat*, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Prismen, F. 254—256° (Zers.); 2. *Base E*, *Pikrat*, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> oder C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln, F. 193,5 bis 195°; 3. *Base F*, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, Stäbchen, F. 79—81°, in Lsg. stark blau fluoreszierend, *Pikrat*, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln, F. 261—262,5° (Zers.); *Hydrochlorid*, Nadeln, Zers. gegen 275°; *Jodmethylylat*, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>J, hellgelbe Nadeln, F. 283—284° (Zers.), in Lsg. blau fluoreszierend. — *N-Nitrosoäthylanilin*, aus Äthylanilin, Kp.<sub>17</sub> 125—126°. — *α-Äthyl-α-phenylhydrazin*, aus vorst. Verb., Kp.<sub>13,5</sub> 114—116°, n<sub>D</sub><sup>26</sup> = 1,5642; *Benzaldehyd-α-äthyl-α-phenylhydrazon*, F. 49°. — *γ-Aminobutyraldehyddiäthylacetal*, nach MANSKE (Canad. J. Res. 5. [1931.] 592) dargestellt, Kp.<sub>11</sub> 85°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4266. — *1-Äthyltryptamin*, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. Verb., α-Äthyl-α-phenylhydrazin u. ZnCl<sub>2</sub>, Kp.<sub>2</sub> 170 bis 171°, n<sub>D</sub><sup>28</sup> = 1,5821; *Phthalimid*, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Nadeln, F. 149—150°; *Pikrat*, C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, orangefarbene Prismen, F. 178,5—180,5°. — *1-Äthyl-2.3.4.5-tetrahydro-β-carbolin*, aus vorst. Verb. u. HCHO in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Pikrat*, C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, orangefarbene Prismen, F. 224 bis 225°; *p-Nitrobenzoylverb.*, C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, hellgelbe Krystalle, F. 146—148°. — *1-Äthyl-β-carbolin*, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. Verb. durch Erhitzen mit Pd-Schwarz, Prismen, F. 41 bis 42°; *Pikrat*, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, goldgelbe Nadeln, F. 227—228°; *Jodmethylylat*, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>J, hellgelbe Nadeln, F. 293—295°. — *Norharmanjodäthylat*, hellgelbe Nadeln, F. 198—199°. — *3-Äthyl-β-isocarbolin* (III), C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. Verb. durch Umsetzung mit NaOH u. Kochen in Toluol, gelbe hyroskop. Nadeln, F. 176,5—178,5°; *Jodäthylat*, hellgelbe Nadeln, F. 213,5—215°, ident. mit 1-Äthyl-β-carbolinjodäthylat. — *2-Äthyl-β-carbolin*, aus Tryptophan u. Propionaldehyd mit nachfolgender Oxydation, Prismen, F. 193—195°. — Zinkstaubest. von I liefert nach chromatograph. Aufteilung als einziges identifizierbares Prod. *Base F*; *Pikrat*, F. 261—263° (Zers.). — *Hexahydroalstonol*, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus II in sd. n-Butylalkohol u. Na, Prismen, F. 282—284° (Zers.), [α]<sub>D</sub> = -78° (Pyridin); *Pikrat*, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Prismen, F. 237—238° (Zers.). — *Acetylverb.*, C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Bipyramiden, F. 95—96°; *Pikrat*, C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Tafeln, F. 223—224,5° (Zers.). — Die ZEREWITINOFF-Best. ergibt für Yohimbinhydrochlorid 3,2, II 1,28, I-Hydrochlorid 2,3, saures I-Sulfat 3,2 akt. H-Atome. — 10 Absorptionsspektren im Original. (J. org. Chemistry 7. 556—72. Nov. 1942. New York, N. Y., Columbia Univ., Dep. of Chem.)

BOIT. 3700

W. Lincoln Hawkins und Robert C. Elderfield, *Alstoniaalkaloide*. II. Mitt. *Alstonilin*, ein neues Alkaloid aus *A. constricta*. (I. vgl. vorst. Ref.) Aus der Rinde von *Alstonia constricta* wird mit 0,02—0,05% Ausbeute eine opt.-inakt. einsäurige Base *Alstonilin* (I), C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, von gelbbrauner Farbe isoliert, die ebenso wie ihre roten Salze wasserfrei (F. 372°) u. als Monohydrat (F. 356°) kristallisiert. I absorbiert an der Luft 1 Atom O u. geht in das Monohydrat einer *Alstonilinoxyd* (II) genannten Verb., C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, über, das auch bei der Aufarbeitung der durch katalyt. Hydrierung von I-Hydrat erhaltenen, stark gelb fluoreszierenden Lsg. isoliert wird. Die durch Hydrierung von I-Hydrochlorid oder I-Sulfat darstellbaren Salze des *Tetrahydroalstonilins*, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, die eine ähnliche ADAMKIEWICZ-Farb-Rk. zeigen wie Tetrahydroalstonin u. demgemäß ein Tetrahydro-β-carbolinsyst. enthalten dürften, sind gegen Luft-O<sub>2</sub> beständig. II besitzt 2 OCH<sub>3</sub>-Gruppen. — Die Absorptionsspektren von I, I-Hydrat u. II sind abgebildet.

Versuche (alle FF. korr.): Die gemahlene Rinde wird mit 95%ig. A. bei Zimmertemp. extrahiert u. der Extrakt nach Ansäuern mit HCl unter N<sub>2</sub> eingeeengt, wobei sich rohes I-Hydrochlorid ausscheidet, das durch sd. W. von unlösl. Begleitstoffen abgetrennt u. aus CH<sub>3</sub>OH umkryst. wird. Die Aufarbeitung der sauren A.-Lsg. liefert Alstonin. — *I-Hydrochloridhydrat*, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>·HCl·H<sub>2</sub>O, rote Nadeln, ohne F. — *I-Sulfat*, (C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aus dem alkoh. Rindenextrakt (s. oben) durch Neutralisieren mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an Stelle von HCl, rote Nadeln aus A. oder CH<sub>3</sub>OH, F. 260—264° (Zers.) (Block). — *I-Hydrat*, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, aus dem Hydrochlorid mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, gelbbraune Nadeln aus A., F. 356° (Zers.) (Block). — *I-Pikrathydrat*, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, rote Nadeln, F. 294° (Zers.) (Block). — Beim Erhitzen von I-Hydrat mit CH<sub>3</sub>J in Bzl. wird eine 2. Form von I-Hydrat, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 189—190°, erhalten. — *II-Hydrat*, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, aus I-Hydrat in 95%ig. A. oder aus der kryst. vorst. Verb. u. Luft-O<sub>2</sub>, gelbe Rosetten





325 g SOCl<sub>2</sub> gegeben u. 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. SOCl<sub>2</sub>-Überschuß wird durch Dest. abgetrieben u. der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Das Chlorid dunkelt stark an der Luft. Kp.<sub>3</sub> 117—120°, Kp.<sub>5</sub> 120—125°; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -89,6; Ausbeute 115—118 g. (Org. Synthesen 23. 55—56. 1943.)

TROFIMOW. 2343

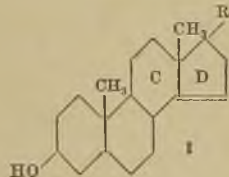
**Byron Riegel, R. B. Moffett und A. V. McIntosh, 3.12-Diacetoxybisorcholanyldiphenyläthylen.** Die Darst. erfolgt aus Desoxycholsäure über *Methyl-desoxycholat* (I), welches mit Phenylmagnesiumbromid in 3.12-Dioxybisorcholanyldiphenylcarbinol(II) übergeführt wird. Durch Acetylierung u. Dehydratation von II wird 3.12-Diacetoxybisorcholanyldiphenyläthylen (III) erhalten. — Eine Lsg. von 100 g Desoxycholsäure in 1 Liter Methanol wird in der Kälte mit 50 cm<sup>3</sup> Acetylchlorid versetzt, über Nacht stehengelassen, bis 2,5 Liter verd. u. das auskryst. I abgetrennt, F. 95—100°; Ausbeute 100—103 g. — Eine Lsg. von 102 g I in 700 cm<sup>3</sup> Bzl. wird zu einer C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr-Lsg., gebildet aus 97,2 g Mg, 675 g Brombenzol u. 1250 cm<sup>3</sup> Ae., zugegeben u. das Gemisch 3 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Nach Zers. der Komplexverb. mit Eis + HCl wird die Äthylätherschicht abgetrennt, das Lösungsm. u. Biphenyl mit Dampf abdest. u. der aus II bestehende Rückstand gesammelt u. getrocknet. — Das rohe Carbinol wird in 1 Liter Eisessig u. 500 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid gelöst, 1 Stde. gekocht u. auf 500 cm<sup>3</sup> eingengt. Das gebildete III wird aus Aceton umkryst., Krystalle, F. 159,5—160,5°; Ausbeute 95—105 g. (Org. Synthesen 24. 41—43. 1944.)

TROFIMOW. 3950

**Byron Riegel, R. B. Moffett und A. V. McIntosh, Nordesoxycholsäure (3.12-Dioxy-norcholansäure).** (Vgl. vorst. Ref.) Die Darst. erfolgt durch Oxydation von 3.12-Diacetoxybisorcholanyldiphenyläthylen (I) mit CrO<sub>3</sub>. Die gebildete 3.12-Diacetoxynorcholansäure (II) wird mit wss. KOH zu *Nordesoxycholsäure* (III) hydrolysiert. — Eine Lsg. von 59,6 g I in 60 cm<sup>3</sup> Chlf. wird bei 40° mit 300 cm<sup>3</sup> Eisessig verrührt u. bei 50° eine Lsg. von 37 g CrO<sub>3</sub> in 30 cm<sup>3</sup> W. u. 200 cm<sup>3</sup> Eisessig tropfenweise zugegeben. Chromsäureüberschuß wird durch Zugabe von 30 cm<sup>3</sup> Methanol beseitigt. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum von 10 mm eingedampft, der Rückstand mit 500 cm<sup>3</sup> kaltem W. verd., filtriert u. der mit verd. HCl gewaschene kryst. Kuchen in 400 cm<sup>3</sup> Ae. gelöst u. mit 500 cm<sup>3</sup> 2,5%ig. KOH-Lsg. extrahiert. Die alkal. Lsg. wird mit 200 cm<sup>3</sup> 10%ig. HCl angesäuert u. II abgetrennt. F. aus Aceton 207—208°. — II wird mit 350 cm<sup>3</sup> 10%ig. KOH hydrolysiert, bis 700 cm<sup>3</sup> verd., filtriert, das Filtrat mit 300 cm<sup>3</sup> 10%ig. HCl angesäuert u. III abgetrennt. Das Rohprod. wird aus 600 cm<sup>3</sup> Aceton umkryst., Krystalle mit 1 Mol. Aceton, F. 213,5 bis 214,5°, verlieren bei 160° das Krystallaceton. (Org. Synthesen 24. 38—40. 1944.)

TROFIMOW. 3950

**J. W. Cook und M. F. C. Paige, Die Sterine von *Calycanthus floridus*.** Die Sterine finden sich im Unverseifbaren des aus der Saat gewonnenen Öls. Fraktionierte Krystallisation aus A. u. die Anwendung von TORTELLI-JAFFÉ'S Reagens (vgl. WESTPHAL, C. 1939. II. 3996) ließen auf ein Gemisch von Phytosterinen mit einem geringen Anteil von α-Sitosterin schließen. Zur Isolierung u. Charakterisierung der einzelnen Komponenten diente die Überführung in die Acetate, Benzoate u. 3.5-Dinitrobenzoate. Danach setzt sich das Gemisch zusammen aus ca. 70% β-Sitosterin neben α-Sitosterin u. etwas Sitostanol. Es zeigt Ähnlichkeit mit dem aus Baumwollsaatöl erhaltenen Steringemisch. — Im zweiten Teil der Arbeit wurde eine Unters. von SCHENCK, BUCHHOLZ u. WIESE (vgl. C. 1937. I. 1698) überprüft, die sich mit der Hydrierung von β-Cholestenol (I) u. Cholesterin befaßt. Unter Bestätigung der früheren Ergebnisse



entstand aus beiden Körpern das gleiche Cholestanol. Zwischen den Ringen C u. D scheint somit die eine der beiden Verknüpfungsmöglichkeiten (trans) stark bevorzugt zu sein.

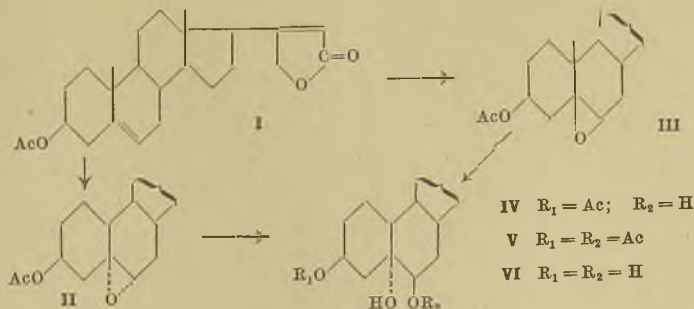
**Versuche:** Bei der Extraktion des Öls aus den Samen mit Bzl. bei Raumtemp. gehen Alkaloide nicht in Lösung. Bei der Extraktion in der Hitze (Ausbeute 32,5%) nachträgliche Entfernung durch Ausschütteln mit verd. HCl nach Zusatz von Petroläther. Verseifung durch methanol. Pottaschelösung. Menge des Unverseifbaren 1,15—1,6%, F. 135—137°. Fraktionierte Krystallisation aus A. mit 36 Fraktionen. Aus der 1. Fraktion nach Entfernung ungesätt. Anteile *Sitostanol*, aus A., F. 137—138°. β-Sitosterin, F. 137,5 bis 138,5°; [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> = -34,0° (c = 2,267 in Chlf.) über das *Acetat* (F. 126,5—127,5°), *Benzoat* (aus A. + Bzl., F. 145,5—146,5°) u. das 3.5-Dinitrobenzoat (F. 208—209°) isoliert u. charakterisiert, Hauptanteil des Steringemischs. In der 6. u. 7. Fraktion grüne Färbung mit TORTELLI-JAFFÉ'S Reagens, α-Sitosterin, F. 130—132,5°; Benzoat, F. 122—123°. — Hydrierung von β-Cholestenylbenzoat. Zur Darst. der Verb. wurde 7-Oxycholesterin über das Dibenzoat durch Erhitzen mit Dimethylanilin in das 7-Dehydrocholesterinbenzoat übergeführt, Umwandlung in das α- u. zuletzt β-Cholestenylbenzoat nach den Vorschriften von SCHENCK, BUCHHOLZ u. WIESE (l.c.). Hydrierung in Ae. + Eisessig mit red. PtO<sub>2</sub>. *Cholestanylhexasahydrobenzoat*, C<sub>34</sub>H<sub>58</sub>O<sub>2</sub>, Nadeln aus A., F. 158,5—159°. Bei der Verseifung

Hexahydrobenzoesäure (F. 29–30°) u. *Cholestanol*, F. 141,5–142,5°;  $[\alpha]_{550}^{19} = +26,7^{\circ}$  ( $c = 0,6$  in Chlf.). Keine Depression mit dem durch Hydrierung von Cholesterin erhaltenen *Cholestanol*;  $[\alpha]_{550}^{19} = +25,0^{\circ}$  ( $c = 0,6$  in Chlf.). (J. chem. Soc. [London] 1944. 336–37. Juli. Glasgow, Univ.) ZOFFF. 3950

C. R. Noller und Seymour Lieberman, *Saponine und Sapogenine*. XVIII. Mitt. Die Nichtidentität von *Chlorogenin*-, *Digitogenin*- und *Digitoninsäure*. (XVII. vgl. C. 1941. II. 1513.) Bei der Oxydation von *Chlorogenin* entsteht *Chlorogenoninsäure* (I) (vgl. NOLLEB, C. 1938. I. 3776), die entsprechend der von MARKER u. Mitarbeitern (C. 1941. I. 2384. 2387. II. 47. 1942. I. 2138) vertretenen Struktur des *Chlorogenins* mit der *Digitogeninsäure* (II) oder *Digitoninsäure* (III) ident. sein müßte. Im direkten Vgl. wird bewiesen, daß I, II u. III nicht ident. sind. I u. II u. ihre Methylester unterscheiden sich in den FF., opt. Verh.; I ist stabil gegenüber Alkali, während II dadurch isomerisiert wird. Die Dimethylester u. Mg-Salze unterscheiden sich im Lösungsverh. in Methanol u. Ligroin. I u. III sind verschieden im F., opt. Verh., Krystallisationsfähigkeit, ihre Dimethylester unterscheiden sich in der Krystallisation. — Red. von I nach WOLFF-KISHNER ergibt *Gitogeninsäure*.

Versuche: *Chlorogenoninsäure* (I), C<sub>27</sub>H<sub>40</sub>O<sub>7</sub>,  $[\alpha]_{D}^{25} = -40,6^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{546}^{25} = -51,3^{\circ}$  (Dioxan); *Dimethylester*, F. 159,5–160,5°;  $[\alpha]_{D}^{25} = -45,1^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{546}^{25} = -54,0^{\circ}$  (Dioxan); Löslichkeit in Ligroin (60–70°) 0,0063 g/g Lösungsm. (25,8°), in Methanol 0,010 g/g Lösungsmittel. Mit 0,1 n-KOH Verseifung zu I. — *Digitogenin*, aus *Digitonin* durch Hydrolyse, F. 272° nach Umkrystallisieren aus Bzl. + wenig Methanol. Weitere Reinigung über das Triacetat u. durch mehrfache Krystallisation aus Bzl. u. Methanol, F. 289–293°. — *Digitogeninsäure* (II), C<sub>27</sub>H<sub>40</sub>O<sub>7</sub> · C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, aus *Digitogenin* durch Oxydation nach KILIANI u. MERCK (Ber. dtsh. chem. Ges. 34. [1901.] 3564) oder mit Chromtrioxyd in Eisessig. Krystalle aus Eisessig, F. 215,5–217,5°; *Dimethylester*, mit Diazomethan, F. 154,5 bis 159,5° nach Umkrystallisieren aus Ligroin (Kp. 60–70°). — *Digitoninsäure* (III), C<sub>27</sub>H<sub>40</sub>O<sub>7</sub>, entsteht aus II durch Erwärmen mit wss. Alkali auf dem Wasserbad. Beim Ansäuern bis zur Neutralität mit Phenolphthalein u. Zusatz von Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> fällt das Mg-Salz aus, das aus 95%ig. A. umkrystallisiert u. mit 1 n HNO<sub>3</sub> unter Ae. zersetzt wird, Krystalle aus verd. Essigsäure, F. 207–209°,  $[\alpha]_{D}^{25} = -85,7^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{546}^{25} = -103,9^{\circ}$  (Dioxan). *Dimethylester*, am besten durch Isomerisation von *Digitogenindimethylester* mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat, kryst. schlecht. — Red. von I im Bombenrohr in A. + wenig Na mit Hydrazinhydrat bei 200° (12 Stdn.) ergibt *Gitogeninsäure*, Krystalle aus Aceton, F. 244–47°,  $[\alpha]_{D}^{27} = -56,8^{\circ}$  (Aceton). Mit Diazomethan *Dimethylester*, reguläre Plättchen aus Ligroin (60–70°), F. 145,4–146°. (J. Amer. chem. Soc. 63. 2131–34. Aug. 1941. Stanford Univ., Dep. of Chem.) P. KARLSON. 3950

L. Ruzicka, Pl. A. Plattner und H. Heusser, *Über Steroide und Sexualhormone*. 108. Mitt.  $\Delta^{20,22}$ . 3  $\beta$ . 5. 6  $\beta$ . 21-Tetraoxyzynorallocholsäurelacton-(23→21). (107. vgl. PRELOG u. TAGMANN, C. 1945. II. 1339.) Während nach einer früheren Mitt. (C. 1945. I. 160) für die Herst. eines polyhydroxylierten Steroids, meist Bestandteil der natürlichen herzwirksamen Glykoside, die dreifach hydroxylierte Cholsäure als Ausgangsmaterial diente, haben Vf. nunmehr das fertige  $\Delta^{5,6,20,22}$ . 3  $\beta$ . 21-Dioxyzynorcholadiensäurelacton-(23→21) nachträglich hydroxyliert. Das Acetat (I) dieses Lactons wurde in absol. Chlf. bei –10° mit Benzopersäure versetzt u. 24 Stdn. bei dieser Temp. sich selbst überlassen. Hierbei wird die  $\Delta^{5,6}$ -Doppelbindung angegriffen, während diejenige der Lactonseitenkette sich vollständig reaktionsträge verhält. Aus Ae. krystallisieren gleichzeitig die beiden möglichen stereoisomeren 5.6-Oxyde aus. Das in größerer Menge entstandene  $\alpha$ -Oxydacetat II, das  $\Delta^{20,22}$ . 3  $\beta$ -Acetoxy-5.6-oxido-21-oxyallonorcholsäurelacton-(23→21), C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>, läßt sich aus dem Gemisch u. aus Essigester + Hexan in feinen Nadeln vom

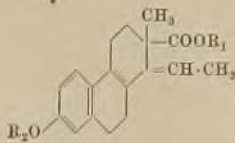
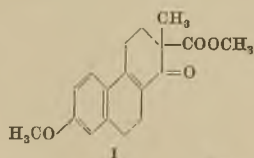




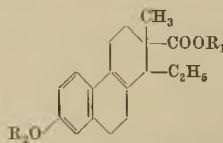
F. 202—203<sup>0</sup> abtrennen;  $[\alpha]_D^{25} = -64,4^0$  ( $c = 1,303$  in Chlf.). Aus den Mutterlaugen wird das  $\beta$ -Oxydacetat (III), das  $\Delta^{20.22.3}\beta$ -Acetoxy-5.6  $\beta$ -oxido-21-oxynorcholensäurelacton-(23→21), C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>, durch Chromatographieren an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Eluierung mit PAc. + Bzl. 1 : 3 nach Umkrystallisation aus Aceton + Hexan in feinen Blättchen vom F. 213,5 bis 215,5<sup>0</sup> gewonnen;  $[\alpha]_D^{25} = -17,5^0$  ( $c = 1,368$  in Chlf.). Bei der hydrolyt. Aufspaltung des Oxydringes mit Dioxan + W. durch 7tägiges Erhitzen im Einschlußrohr bei 155<sup>0</sup> entsteht aus II u. III ein u. dasselbe  $\Delta^{20.22.3}\beta$ -Acetoxy-5.6  $\beta$ -21-trioxyallocholensäurelacton-(23→21) (IV), C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>O<sub>8</sub>, chromatograph. an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. durch Eluierung mit Ae. bzw. Ae. + Aceton gereinigt, aus Methanol + W. u. Essigester + Hexan feine Nadeln vom F. u. Misch-F. 251,5—252<sup>0</sup>; aus dem  $\alpha$ -Oxyd  $[\alpha]_D^{22} = -37,2^0$ ;  $-36,2^0$  ( $c = 0,853$ ; 0,815 in Chlf.), aus dem  $\beta$ -Oxyd  $[\alpha]_D^{22} = -36,5^0$ ;  $-35,5^0$  ( $c = 0,813$ ; 0,961 in Chlf.). Die durch F. u. Misch-F. u. spezif. Drehung erwiesene Identität der beiden erhaltenen Präpp. wird weiter durch getrennte Überführung beider mittels Acetanhydrid in Pyridin (16 Stdn. bei Raumtemp.) in ein ident. 3.6-Diacetat V, das  $\Delta^{20.22.3}\beta\beta$ -Diacetoxy-5.21-dioxyallocholensäurelacton-(23→21), C<sub>27</sub>H<sub>38</sub>O<sub>7</sub>, bewiesen; aus Methanol + W., F. u. Misch-F. 237—238<sup>0</sup>; aus dem  $\alpha$ -Oxyd  $[\alpha]_D^{27} = -77,8^0$ ;  $-76,5^0$  ( $c = 0,659$ ; 0,909 in Chlf.), aus dem  $\beta$ -Oxyd  $[\alpha]_D^{27} = -77,3^0$ ;  $-75,5^0$  ( $c = 0,689$ ; 0,602 in Chlf.). Durch Verseifung von V mit 8%ig. methanol. HCl-Lsg. (18 Stdn. bei Raumtemp.) ließ sich das gesuchte dreifach hydroxylierte Lacton VI,  $\Delta^{20.22.3}\beta\beta$ -5.6  $\beta$ -21-Tetraoxynorallocholensäurelacton-(23→21), C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O, leicht erhalten; aus Methanol + W. Nadeln mit unscharfer Zers. bei 256—265<sup>0</sup>, aus Methanol + Essigester ohne Kristallwasser Rhomboeder, F. 255—259<sup>0</sup> (Zers.),  $[\alpha]_D^{25} = -27,6^0$  ( $c = 0,738$  in A.). Der LEGAL-Test aller Verb. ist positiv. (Helv. chim. Acta 27. 1883—87. 27/10. 1944. Zürich, Eidg. TH, Organ.-chem. Labor.) HERR. 4000

G. Anner und K. Miescher, Über Steroide. 55. Mitt. Hydrierungs- und Umlagerungsreaktionen in der Doisyinsäurereihe. Östrogene Carbonsäuren. XII. (54. vgl. Experientia [Basel] 2. [1946.] 409; X. vgl. ROMETSCH u. MIESCHER. C. 1946. I. 976.) Vff. berichten über Verss., höher hydrierte Stufen der Bisdehydrodoisyinsäuren (Vc) darzustellen. Die Zahl der Isomeren ist bei den Monodehydrodoisyinsäuren (IIIc) wegen der ringständigen 11.12-Doppelbindung nicht größer als bei Vc, dagegen 4mal höher bei den Octahydrophenanthrencarbonsäuren (IVb) infolge zweier neuer Asymmetriezentren. Zur Darst. von IIIc wurde aus dem Ketoester (I) mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgJ unter gleichzeitiger Dehydratisierung 1-Äthyliden-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester (IIa) hergestellt u. nach der Verseifung die freie Säure IIb zu zwei rac. Methoxyhexahydrophenanthrencarbonsäuren (IIIb) hydriert, deren eine wegen ihrer hohen östrogenen Wirksamkeit (Schwellenwert bei oraler Applikation an der Ratte 0,1  $\gamma$  nach E. Tschopp) mit  $\alpha$ , die andere, relativ wenig wirksame (>3  $\gamma$ ) mit  $\beta$  bezeichnet wurde. Beide IIIb wurden sowohl mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> in die Methoxymethylester (IIIa) als auch mit Pyridinhydrochlorid in die freien Oxyssäuren (IIIc) übergeführt. Katalyt. Hydrierung von IIIb ergab ein nicht kryst. Prod., wahrscheinlich ein Gemisch isomerer Octahydrophenanthrencarbonsäuren IVa, daneben, durch gleichzeitige Dehydrierung, in geringer Menge den Methyläther der rac.  $\alpha$ -Bisdehydrodoisyinsäure (Vb). Ätherspaltung von IVa lieferte im ALLEN-DOISY-Test sehr wirksame (evtl. durch Beimischung von Vc) amorphe Oxyssäuren IVb. — Einw. von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr auf I lieferte ein Gemisch, bestehend aus dem Carbinol VII, dem daraus durch Wasserabspaltung entstandenen Ester IIa u. den beiden rac.  $\alpha$ - u.  $\beta$ -7-Methylbisdehydrodoisyinsäuremethylestern (Va). Zur Ausschaltung der isomerisierenden Wrkg. des C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr wurde I mit Na-Acetylenid zur Äthynylverb. VI umgesetzt, u. diese katalyt. zu VII hydriert. Beim Verss., aus VII W. abzuspalten, trat stets teilweise Isomerisierung ein, wobei diese je nach den

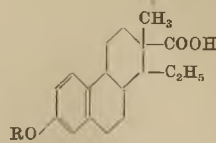
Versuchsbedingungen zur Haupttrk. werden kann. Beim Erwärmen von VII oder IIa in CHCl<sub>3</sub>-Lsg. mit einer Spur J<sub>2</sub> u. anschließender Verseifung wird ausschließlich  $\alpha$ -Vb erhalten. Alkalische Verseifung des Oxyesters IIc (aus IIa mit Pyridinhydrochlorid) liefert hauptsächlich  $\alpha$ -Ve. Die Bldg. von Bisdehydrodoisyinsäuren als Naphthalinderivv. ist gegenüber Monodehydrodoisyinsäurederivv. energet. stark bevorzugt.



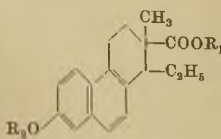
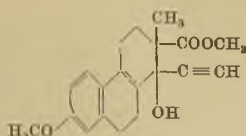
II a: R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>  
b: R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>  
c: R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> = H



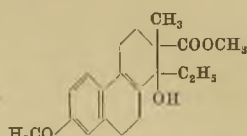
III a: R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>  
b: R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>  
c: R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H



IV a: R = CH<sub>3</sub>  
b: R = H

V a: R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>b: R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>c: R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H

VI



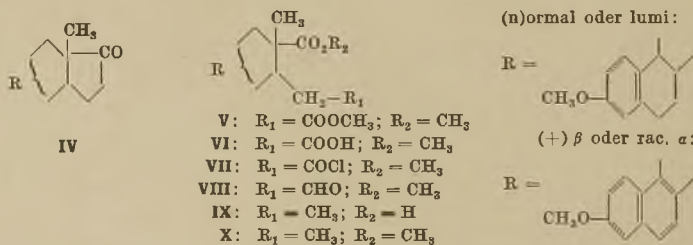
VII

Versuche: 1-Äthyliden-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester (IIa) C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>, aus 1-Keto-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester (I) mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgJ in Ae./Bzl., F. 146—147°. — 1-Äthyliden-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-2-carbonsäure (IIb), C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, aus IIa durch Verseifung mit KOH, F. 194—195°. — α- u. β-1-Äthyl-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-2-carbonsäuren (IIIb), C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, durch Hydrierung des Na-Salzes von IIb mit RUPE-Ni, α-IIIb: F. 168—170°; aus den Mutterlaugen von α-IIIb wurde β-IIIb erhalten, F. 171—173°. — Methyl ester von IIIb (IIIa), C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>, aus IIIb mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, α-IIIa, F. 75—77°; β-IIIa, Kp<sub>0,2</sub> 170°. — α- u. β-1-Äthyl-2-methyl-7-oxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-2-carbonsäuren (IIIc), C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, durch Spaltung von IIIb mit Pyridinhydrochlorid, α-IIIc, F. 184—186°; β-IIIc, F. 171—173°. — Katalyt. Hydrierung von α-IIIb lieferte den Methyläther der rac. α-Bisdehydrodoisynolsäuren (Vb) sowie ein öliges Säuregemisch (IVa), das nach Spaltung mit Pyridinhydrochlorid einen amorphen Rückstand, wahrscheinlich Oxysäuren ergab. — 1-Oxy-1-äthyl-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester (VII), C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>, aus I mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr in Ae.—Bzl., F. 91—92°; aus der Mutterlauge wurde noch eine Fraktion von IIa isoliert, außerdem der Methyläther des rac. β-Bisdehydrodoisynolsäuremethylesters (Va), der nach Verseifung mit KOH den Methyläther der rac. α-Bisdehydrodoisynolsäure (Vb) lieferte. — 1-Oxy-1-äthyl-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester (VI), C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, aus einer Aufschlammung von I in Ae. u. einer Na-Acetylenid-Lsg. in fl. NH<sub>3</sub> bei —70°, F. 116—118°. — Katalyt. Hydrierung von VI führte zu VII. — Vb aus IIa: Isomerisierung durch Kochen von IIa in CHCl<sub>3</sub> mit wenig J<sub>2</sub> ergab Va, das bei Verseifung mit KOH Vb lieferte. — Vb aus VII: durch Kochen von VII in CHCl<sub>3</sub> u. wenig J<sub>2</sub> u. anschließender Verseifung. — 1-Äthyliden-2-methyl-7-oxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester (IIc), C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, aus IIa mit Pyridinhydrochlorid, F. 196—198°; Verseifung von IIc mit KOH führte unter Umlagerung zur rac. α-Bisdehydrodoisynolsäure (Vc). (Helv. chim. Acta 29. 1889—95. 2/12. 1946. Basel, Forschungslabor. der Ciba-A. G.) SCHLOSSBERGER. 4000

J. Heer und K. Miescher, Über Steroide. 56. Mitt. Über Zusammenhänge der Verbindungen vom Doisynolsäuretypus mit den östrogenen Hormonen. Östrogene Carbonsäuren. XIII. (55. bzw. XII. vgl. vorst. Ref.) Aufspaltung des 5-Ringes von Östron (Ia) bzw. Equilenin (Ib) führt auf oxydativem Weg mit Hypojodit zu Dicarbonsäuren vom „Marrianolsäuretypus“ (II), während Kalischmelze hydrolyt. zu Monocarbonsäuren vom „Doisynolsäuretypus“ (III) spaltet. Die ster. Zuordnung der II-Verbb. erscheint im Sinne einer trans-Stellung der beiden Carboxyle an C<sub>1</sub> u. C<sub>2</sub>, bes. auch durch die Arbeit von BACHMANN (C. 1940, II. 1148), gesichert, dagegen erscheint sie bei den III-Verbb. fraglich. Doisynolsäure ist zwar, wie Ia, rechtsdrehend; aus Ib entstehen aber, infolge Umkehrung an einem der beiden Asymmetriezentren zwei diastereomere Monocarbonsäuren, die α-Bisdehydrodoisynolsäure (IIIa) u. die β-Säure, wobei die rechtsdrehende β-IIIa überraschenderweise wirkungslos ist, während die linksdrehende α-IIIa hochwirksam ist. Da bisher jedoch nur Stereoidhormone mit „trans-Stellung“ der Ringe C u. D Wirksamkeit zeigen, nicht aber solche mit „cis-Stellung“ (z. B. lumi-Östron u. lumi-Androsteron), ordnen Vff. die α-Säure bzgl. Carboxyl- u. Äthylgruppe ster. Ib, die β-Säure dem iso-Ib zu, u. bezeichnen α-IIIa als n. u. β-IIIa als iso-Verbindung. Sie versuchen, in vorliegender Arbeit eine Klärung der ster. Verhältnisse der III-Säuren durch deren Verknüpfung mit den ster. besser gesicherten II-Säuren herbeizuführen, wobei der Weg über die Verbb. IV—X, deren jede in 4 Formen, (n)ormal oder lumi bzw. (–)β oder rac. α, dargestellt wurde (Unterscheidung durch die Reste R u. die in der Formelreihe nicht zum Ausdruck kommenden ster. Verhältnisse), sich bes. bewährte. — 1. Überführung von (+)-Marrianolsäure in (+) Doisynolsäure: (+)7-Methylmarrianolsäuremonomethylester (VI-n) (aus dem Dimethylester V-n durch Halbverseifung) wurde mit Oxalylechlorid in das Säurechlorid VII-n übergeführt u. dieses nach der Meth. von ROSENMUND zum Aldehyd VIII-n reduziert. Red. von VIII-n ergab rohe (+)7-Methyldoisynolsäure (IX-n), deren Reinigung über den Methyl ester X-n er-



folgte Alkal. Verseifung u. Ätherspaltung führte, wie erwartet, zur rechtsdrehenden *Doisylnsäure* (III), die mit der aus **Ia** bzw. *Östradiol* gewonnenen Säure keine F.-Depression zeigte. — 2. Überführung von (+)β-Bisdehydromarrianolsäure in (+)β-Bisdehydrodoisylnsäure (iso): (+)β-7-Methylbisdehydromarrianolsäuremonomethylester (VIβ) (aus *Equileninmethyläther* IVβ) führte über das Säurechlorid VIIβ zum β-7-Methylbisdehydromarrianolsäurehalbdehyd (VIIIβ), der bei der Red. bemerkenswerterweise die physiol. unwirksame (+)Iso-7-methylbisdehydrodoisylnsäure (XIβ) lieferte. Reinigung erfolgte über ihren *Methylester* (Xβ), der mit dem *Atherester* von (+)β-IIIa-iso aus *Equilenin* keine F.-Depression ergab. Die freie (+)β-Säure Xβ war ident. mit der aus **Ib** durch Kalischmelze erhaltenen β-Säure. — 3. Überführung der rac. α-Bisdehydromarrianolsäure in rac. α-IIIa-n: Der von BACHMANN (l.c.) beschriebene rac. α-7-Methylbisdehydromarrianolsäuremonomethylester (VIα) wurde über das Säurechlorid (VIIα) in den rac. α-7-Methylbisdehydromarrianolsäurehalbdehyd (VIIIα) übergeführt, dessen Red. die rac. „normale“ 7-Methoxybisdehydrodoisylnsäure (IXα) ergab. *Methylester* (Xα) wie die freie Carbonsäure waren ident. mit den von HEER, BILLETTER u. MIESCHER auf anderem Wege (C. 1946. I. 960.) dargestellten rac. Verbindungen. — 4. Überführung von (-)lumi-Östron in (+)lumi-Marrianolsäure u. (+)lumi-Doisylnsäure: (-)lumi-Östron bzw. dessen *Methyläther* (IV-lumi) — in diesen Verb. cis-Stellung der Ringe C u. D — wurde nach BUTENANDT u. Mitarbeitern (C. 1941. II. 1745) gewonnen. IV-lumi wurde mit KOJ zur rechtsdrehenden *Dicarbonensäure* bzw. deren *Dimethylester* (V-lumi) aufgespalten, u. dieser über VI-lumi u. VH-lumi in den *Methylmarrianolsäurehalbdehyd* (VIII-lumi) übergeführt, dessen *Semicarbazon* bei Red. nach WOLFF-KISHNER unter gleichzeitiger Verseifung der Methoxygruppe die freie rechtsdrehende *lumi-Doisylnsäure* (IX-lumi), jedoch mit freier Oxygruppe lieferte. Sie zeigt im Östrustest an der kastrierten Ratte (nach E. Tschopp) einen Schwellenwert von 250 γ. — Es ergibt sich nun folgende Alternative: a) Wenn tatsächlich **Ia** u. **Ib** trans-Konfiguration der Ringe C u. D zukommt, so stehen die 1-Äthyl- u. die 2-Carboxylgruppe bei dem wirksamen „normalen“ α-IIIa zueinander in cis-, bei der unwirksamen „Isoform“ β-IIIa aber in trans-Stellung, oder b) es weist das wirksame α-IIIa die trans-, das β-IIIa aber die cis-Konfiguration auf; dann muß in **Ia** u. **Ib** die Verknüpfung der Ringe C u. D verschied. sein.



Versuche: 7-Methylmarrianolsäure-2-monomethylester (VI-n), C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>, aus 7-Methylmarrianolsäuredimethylester durch Verseifung mit KOH, als Öl: [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +61° ± 4°. — Säurechlorid von VI-n (VII-n), aus VII-n mit Oxalylchlorid in Benzol. — 7-Methylmarrianolsäure-1-halbaldehyd (VIII-n), C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>, durch Red. von VII-n nach ROSENMUND mit 10% ig. Pd-Tierkohle u. H<sub>2</sub> in Toluol u. anschließender Reinigung über die GIRARDT-Verb., als Öl: [α]<sub>D</sub><sup>21</sup> = +79° ± 4°; *Semicarbazon*, C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, F. 212—213°. — (+)-Methyldoisylnsäure (IX-n), C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>, durch Red. von VIII-n mit Na u. Hydrazinhydrat in Glykol, Veresterung der Rohsäure mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> u. anschließende Verseifung mit KOH, F. 195—196°, [α]<sub>D</sub><sup>21</sup> = +92° ± 4°; daraus mit Pyridinhydrochlorid freie *Doisylnsäure* (III), C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +96,5° ± 4°. — 2-Methyl-2-carbomethoxy-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-(1)-essigsäurechlorid (VIIβ), C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>Cl, aus β-7-Methylbisdehydromarrianolsäuremonomethylester (VIβ) mit Oxalylchlorid, F. 135—136°, [α]<sub>D</sub><sup>21</sup> = +99° ± 4°. — (+)7-Methylbisdehydromarrianolsäure-(1)-halbaldehyd (VIIIβ), aus VIIβ wie oben, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, F. 109—110°, [α]<sub>D</sub><sup>21</sup> = +62° ± 4°; *Semicarbazon*, C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, F. 189 bis 190° Zers. — (+)β-Bisdehydrodoisylnsäure (β-IIIa), C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, aus VIIIβ durch Red. wie oben u. anschließende Ätherspaltung mit Pyridinhydrochlorid, F. 256—258°, [α]<sub>D</sub><sup>21</sup> = +27° ± 4°; daraus durch Veresterung mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> u. nachfolgender Methylierung mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (+)β-7-Methylbisdehydrodoisylnsäuremethylester (IXβ), C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>, F. 99,5 bis 100°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +24°. — rac. α-7-Methylbisdehydromarrianolsäurehalbdehyd (VIIIα), aus α-7-Methylbisdehydromarrianolsäuremonomethylester (VIα) über das Säurechlorid VIIα, analog wie oben, als gefärbtes Harz; *Semicarbazon*, C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, F. 206—207°. — α-7-Me-

thylbisdehydrodoisynolsäuremethylester (X $\alpha$ ), C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>, aus VIII $\alpha$  wie oben u. anschließender Veresterung mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 75—76°; daraus durch Verseifung u. Ätherspaltung die freie  $\alpha$ -Bisdehydrodoisynolsäure ( $\alpha$ -IIIa), C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. — (+)lumi-7-Methylmarranolsäure-dimethylester (V-lumi), C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>, aus lumi-Östronmethylester mit KOJ in Methanol, F. 89—90°,  $[\alpha]_D^{22} = +75^{\circ} \pm 4^{\circ}$ . — (+)lumi-7-Methylmarranolsäure, C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>, aus V-lumi durch Verseifung mit KOH, F. 194—195°. — (+)lumi-7-Methylmarranolsäure-monomethylester (VI-lumi), C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>, aus V-lumi durch partielle Verseifung mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, F. 99—101°,  $[\alpha]_D^{22} = +74^{\circ} \pm 4^{\circ}$ . — (+)lumi-7-Methylmarranolsäurehalbdehyd (VII-lumi), C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>, aus VI-lumi über das Säurechlorid VII-lumi wie oben, F. 90,5 bis 91°,  $[\alpha]_D^{22} = +74^{\circ} \pm 4^{\circ}$ ; Semicarbazon, C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 171—173°. — (+)lumi-Doisynolsäure, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>, aus dem Semicarbazon von VIII-lumi durch Red. mit Na in Methanol, F. 152—154°,  $[\alpha]_D^{22} = +71^{\circ}, +68^{\circ}, +70^{\circ} \pm 4^{\circ}$ ; daraus mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> u. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (+)lumi-7-Methyldoisynolsäuremethylester (X-lumi), C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>,  $[\alpha]_D^{21} = +71^{\circ}, +69^{\circ}, \pm 4^{\circ}$ . (Helv. chim. Acta 29. 1895—1907. 2/12. 1946.) SCHLOSSBERGER. 4000

**C. R. Dawson und M. F. Mallette**, *Die Kupferproteine*. Der zusammenfassende Bericht behandelt die Hämocyane (Darst., chem. Zus., ihren Proteinanteil u. das Problem der prosthet. Gruppe); die Oxydasen Laccase, Tyrosinase-Polyphenol-oxydase, Ascorbinsäureoxydase; Hämocuprein, Hepatocuprein, Fe-Cu-Nucleoprotein, Milch-Cu-Protein, Cu im Virusprotein u. in cytoplasmatis. Granula verschied. Zellen; andere Metalle enthaltende Proteine wie Carboxylase, Arginase, Insulin, Kohlensäureanhydratase u. Uricase. (Advances Protein Chem. 2. 179—248. 1945. New York, Columbia Univ., Dep. of Chem.) HELLMANN. 4010

**Karl Meyer**, *Mucoide und Glykoproteine*. Nach einer Beschreibung der allg. Darstellungsmethoden für Mucopolysaccharide u. Mucoide sowie ihrer analyt. Meth. werden die Mucoide (Magenmucoide, gonadotrope Hormone, Ovomucoide, Seromucoide u. Seroglycoide, Submaxillarmucoide) u. die Glykoproteine (Serumalbumin u. -globulin, Eialbumin) im einzelnen besprochen. (Advances Protein Chem. 2. 249—75. 1945. New York, Columbia Univ., Coll. of Phys. and Surg.) HELLMANN. 4010

**Dexter French und John T. Esdall**, *Die Reaktionen von Formaldehyd mit Aminosäuren und Proteinen*. Nach einer Besprechung der allg. Eig. des Formaldehyds wird eine Übersicht gegeben über die Rkk. des Aldehyds mit den einfachen u. polyfunktionellen Aminosäuren u. verschied. Proteinen. (Advances Protein Chem. 2. 278—335. 1945. Boston, Mass., Harvard Med. School, Dep. of Phys. Chem.) HELLMANN. 4010

**Walter Haarmann**, *Über die Komplexaffinität von Schwermetallen und Eiweißstoffen* II. Mitt. *Über den Einfluß des Säuregrades auf die Ausflockung von Eiweißstoffen durch Silbersalze und die Silberbindung an Eiweißstoffe und organische N-haltige Verbindungen*. Unter Mitarbeit von **E. Frühauf-Heilmann**. (I. vgl. C. 1940. I. 1397.) Die vorliegenden als Beitrag zur Auswahl der Stoffe, die für die Behandlung von Schwermetallvergiftungen in Frage kommen können, durchgeführten Unters. ergaben, daß in ungepufferter Lsg. Serumglobulin, Hämoglobin u. Ovalbumin durch AgNO<sub>3</sub> am leichtesten niedergeschlagen werden, Serumalbumin viel schwerer (600fache AgNO<sub>3</sub>-Konz.); Gelatine wird nicht gefällt. Die Einw. des Säuregrades auf die untere Flockungsgrenze wurde bestimmt. Das Ag-Bindungsvermögen der Proteine u. Aminosäuren, das für die einzelnen Verb. sehr verschieden ist, steigt mit zunehmender Alkalisierung. Als Reagens für die Best. des an Protein u. Aminosäuren komplex gebundenen Ag diente K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Mit dieser Meth. wurde gefunden, daß z. B. bei Protargol u. Argonin die Ag-Sättigung noch nicht beendet ist, wohl aber bei Albargin. (Biochem. Z. 309. 13—31. 29/9. 1941. Münster, Univ., Pharmakol. Inst.) SCHWAIBOLD. 4010

**Walter Haarmann und E. Frühauf-Heilmann**, *Über die Komplexaffinität von Schwermetallen und Eiweißstoffen* III. Mitt. *Über die Beeinflussung der Silberwirkung auf diastatische Fermente durch organische N-haltige Verbindungen und andere Silberkomplexbildner*. (II. vgl. vorst. Ref.) Während die Inaktivierung der Pankreasdiastase durch AgNO<sub>3</sub> mittels Thiosulfat, Rhodanid, Cyanid, Thioharnstoff, Proteinen, Pepton u. Cystin aufgehoben werden kann, ist dies bei Malzdiastase nur durch einen Überschuß von Cyanid möglich (Bldg. des Komplexes [Ag(CN)<sub>3</sub>]). Zur Prüfung auf sehr fest komplex gebundenes Ag sind die Vergiftungserscheinungen bei der Malzdiastase geeignet, zur Unters. von weniger fest gebundenem Ag dagegen diejenigen bei der Pankreasdiastase. Die Bedeutung dieser Befunde für die Kenntnis der Konst. dieser Enzyme wird erörtert. (Biochem. Z. 309. 32—41. 29/9. 1941.) SCHWAIBOLD. 4010

**Walter Haarmann**, *Über die Komplexaffinität von Schwermetallen und Eiweißstoffen* IV. Mitt. *Über den Einfluß des Säuregrades und Natriumchlorids auf die Ausflockung von Eiweißstoffen durch Quecksilbersalze und die Quecksilberbindung an Eiweißstoffe*. (III. vgl. vorst. Ref.) Bei verschied. Serumproteinen wurden vergleichende Unters. mit angegebenen Versuchsmethoden durchgeführt. Es wurde gefunden, daß Umfang u. Art der Hg-Bindung



an Proteine vom Säuregrad der Proteinlsgg. abhängig sind. Proteinflockung u. chem. Bindung stehen in keinem Zusammenhang. Erstere beginnt erst auf der sauren Seite in unmittelbarer Nähe des isoelektr. Punktes der Proteine. Die Hg-Bindung ist hier noch sehr locker u. wird mit zunehmender Alkalisierung fester, wobei die Summe des fest u. locker gebundenen Hg konstant bleibt. Die Art der Bindung bei den verschied. pH-Werten wird gekennzeichnet. In Ggw. von Kalchlorid werden Proteine im sauren Bereich vom isoelektr. Punkt gerechnet ausgeflockt (Reaktionsform des Hg =  $[HgCl_2]^{+}$ ). Das Flockungsvermögen steigt mit zunehmender NaCl-Konz., während im alkal. Bereich das Auflösungsvermögen des NaCl für Proteinndd. mit der NaCl-Konz. zunimmt. Weitere Einzelheiten im Original. Es wird darauf hingewiesen, daß eine Proteinfällung im Organismus nicht stattfinden kann, wohl aber bei der per os erfolgten Hg-Vergiftung. Die demnach bei letzterer zu ergreifenden Maßnahmen werden erörtert (Zufuhr von Eiereiweiß, NaCl u. HCl zur Niederschlagung des Hg, Ausheberung). (Biochem. Z. 314. 1—17. 12/2. 1943.)

SCHWAIBOLD. 4010

**Walter Haarmann**, *Über die Komplexaaffinität von Schwermetallen und Eiweißstoffen*. V. Mitt. *Über die Quecksilberbindung an Nichteiweißstoffe und zugleich Beitrag zum Mechanismus der Takata-Reaktion*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Die Hg-Bindung durch verschied. Aminosäuren, Säureamide u. Amine u. der Einfl. dieser Stoffe u. a. nicht N-haltiger Stoffe auf die TAKATA-Rk. werden untersucht. Durch Aminosäuren, außer Cystin u. Histidin, durch Säureamide u. Harnstoff wird Hg nur locker gebunden (4 Äquivalente); durch Histidin werden dazu noch 4 Äquivalente fest gebunden, u. zwar mittels der N-Atome des Imidazolkerns, beim Cystin durch die S-Gruppen. Die Hg-Bindung an Protein ist erheblich fester als die an Proteinbausteine, bei ersterem offenbar bes. mittels der —NH·CO-Gruppen. Weitere Einzelheiten im Original. Die TAKATA-Rk. ist demnach eine Hg-Proteinflockungsrk. u. wird von den Nichtproteinen des Blutes unter physiol. Bedingungen nicht beeinflusst. Durch Zusatz von starken Hg-Komplexbildnern wird sie abgeschwächt. Durch Aceton werden mit Protein bindungsfähige Gruppen für das Hg gebildet. (Biochem. Z. 314. 18—33. 12/2. 1943.)

SCHWAIBOLD. 4010

**C. Montigel**, *Myosin und Kalium*. Myosin wurde nach GREENSTEIN u. EDSALL (vgl. C. 1941. I. 525) hergestellt, in dest. W. zu Fäden versponnen u. über Nacht bei 0° in der Spinnfl. stabilisieren gelassen. Nach mehrmaligem Waschen mit der doppelten Menge dest. W. auf der Zentrifuge wurden die Fäden im Vakuum bei 40° getrocknet, Trockengewicht bestimmt, verascht u. K-Geh. nach KRAMER u. TISDALL ermittelt. Nach 5 maligem Auswaschen war der Zustand des Eiweißes nicht verändert, denn die Fäden lösten sich in 0,5 mol. KCl oder EDSALL-Lsg., u. die Lsg. war noch strömungsdoppelbrechend. Denaturierung tritt erst bei längerem Waschen ein, damit wird aber auch der K-Geh. abnorm tief. K-Geh. nach 5 maligem Waschen im Mittel 0,62% der Trockensubstanz. Zusatz gewisser Reagenzien zu ungewaschenen Fäden erhöht Auswaschbarkeit des K, ohne daß dabei Denaturierung eintritt. Zu Fäden aus 10 cm<sup>3</sup> Myosinlsg. (1%) wurde nach 1 maligem Waschen mit dest. W. 1 cm<sup>3</sup> Zusatzlsg. gegeben, 10 Min. stehen gelassen u. 4 mal mit dest. W. auf Zentrifuge gewaschen: wss. Muskelextrakt, Acetylcholin, Cholin, ATP u. ADP machen K vom Myosin frei; z. B. wird durch 10  $\gamma$  Acetylcholin der K-Geh. von 0,74 auf 0,20% gesenkt. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 1. C 47—48. 1943. Bern, Univ., Physiol. Inst.)

HELLMANN. 4010

**Irwin A. Pearl**, *Conidendrin aus Western Hemlock-Sulfitablauge*. Durch Extraktion von Western Hemlock-Sulfitablauge mit Ae. werden weiße Krystalle von *Conidendrin* in einer Ausbeute von 0,6%, bezogen auf Holz, gewonnen. F. 238°; nach CO<sub>2</sub>-Abspaltung u. Wiedererstarren F. 255—256°. (J. org. Chemistry 10. 219—21. Mai 1945.)

SCHAACK. 4050

**F. E. Brauns**, *Das Vorkommen von Conidendrin in Western Hemlock (Tsuga heterophylla)*. Bei der Darst. von nativem Lignin (vgl. vorst. Ref.) fällt eine kryst. Substanz an, die als *Conidendrin*, das Lacton der 6-Methoxy-7-oxo-1-(3'-methoxy-4'-oxyphenyl)-2-oxymethyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin-3-carbonsäure, identifiziert wird. Ausbeute 0,15% (bezogen auf Holz). Das UV-Absorptionsspektr. zeigt große Ähnlichkeit mit dem des „nativen“ Lignins. (J. org. Chemistry 10. 216—18. Mai 1945. Appleton, Wis., Inst. of Paper Chem.)

SCHAACK. 4050

**F. E. Brauns**, *Die Natur des Western Hemlock-Lignins (Tsuga heterophylla)*. Zum Vergleich der Lignine von Western Hemlock u. Blac spruce (*Picea mariana*) werden aus beiden Holzarten Ligninpräparate nach verschied. Methoden hergestellt u. die Ausbeute, der Methoxylgeh. vor u. nach erschöpfender Methylierung mit Diazomethan u. die UV-Absorption bestimmt. Es wird in allen Fällen praktisch völlige Übereinstimmung gefunden. (J. org. Chemistry 10. 211—15. Mai 1945. Appleton, Wis., Inst. of Paper Chem.)

SCHAACK. 4050

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

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

S. W. Mensinkai, *Struktur und Verhalten von Chromosomen bei der somatischen Mitose*. (J. Roy. microscop. Soc. [3] 59. 82—112. Juni 1939. London, Univ., Kings Coll., Botany Dep.) BARZ. 4101

E. F. Burton, J. Hillier und A. Prebus, *Der Beitrag des Elektronenmikroskops für die Medizin*. 1. Mitt. *Beschreibung des Elektronenmikroskops*. Hinweis auf die Grenzen des Lichtmikroskops u. die Natur der Elektronen- u. Röntgenstrahlen. Die Teile des Licht- u. Elektronenmikroskops werden einander gegenübergestellt. Über die genaue Best. der Vergrößerungen des Elektronenmikroskops wird diskutiert. Es folgen Angaben über die Anwendungsmöglichkeiten des Elektronenmikroskops (Abb.). (Canad. med. Assoc. J. 42. 116—19. Febr. 1940. Toronto, Univ., Dep. of Phys.) V. BORRIES. 4102

C. E. Hall, M. A. Jakus und F. O. Schmitt, *Die Struktur von bestimmten Muskelfasern im elektronenmikroskopischen Bild mittels Benutzung von „Elektronenflecken“*. Die Muskelfasern gewisser Weichtiere liefern bei lichtmkr. Unterss. keine differenzierte Struktur. Mit dem Elektronenmikroskop gelingt es, eine solche nachzuweisen, wenn die Präpp. mit chem. Methoden (Behandlung mit Phosphorwolframsäure) vorbehandelt werden, wobei die Struktur durch Entstehung von sogenannten „Elektronenflecken“ geringerer Durchlässigkeit beobachtbar wird. Bei den Unterss. von *Venus mercenaria* wird auf diese Weise eine definierte Struktur sichtbar, die im einzelnen beschrieben wird. Die Unterschiede in den quantitativen Angaben über die genannte Struktur zwischen den hier beschriebenen elektronenmkr. Messungen u. älteren Unterss. mittels Röntgenstrahlen werden diskutiert u. durch den Schrumpfungsvorgang im Vakuum des Elektronenmikroskops erklärt. (J. appl. Physics 16. 459—65. Aug. 1945. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Dep. of Biol. and Biol. Engng.) REUSSE. 4102

Simone Laborde, *Neue Hypothesen zur Krebsentstehung*. Betrachtungen über die Annahme, eine Genmutation sei die Ursache der Krebsentstehung. (Presse méd. 50. 79—81. 24/1. 1942.) LANGECKER. 4160

L. M. Correa, *Die Rolle der Sonne bei der Entstehung des Krebses*. Unter Bezugnahme auf einen Artikel von GASQUET in „Les Nouvelles Therapeutiques“ vom 20/3. 1939 berichtet Vf. zusammenfassend über die Theorie von ROFFO über die Ätiologie des Krebses u. deren Beziehung zur Narbentheorie von LUMIÈRE. (Bol. Inst. Med. exp. Estud. Tratamiento Cáncer 16. 107—13. April 1939.) GOTTFRIED. 4160

A. H. Roffo und B. Luchetta, *Krebs und Sonne. Blutveränderungen bei Ratten mit bösartigen, durch ultraviolette Bestrahlung hervorgerufenen Geschwülsten*. Unterss. des Blutes von weißen Ratten, bei denen durch ultraviolette Bestrahlung bösartige Geschwülste hervorgerufen worden waren, ergaben für das zirkulierende Blut eine Reihe von Veränderungen, die, wenn auch nicht charakterist. für den neoplast. Vorgang, dennoch ein Symptomausdruck der Markstörung sind. Diese Störung ihrerseits ist die unmittelbare Erwidung des Knochenmarks auf den in Frage kommenden patholog. Vorgang. (Bol. Inst. Med. exp. Estud. Tratamiento Cáncer 16. 39—49. April 1939.) GOTTFRIED. 4160

L. A. Munro, *Schutzkolloide beim Krebs*. Es wurden die Schutzkolloide von 78 Krebsseren mit 70 Normal-Seren verglichen. Die Best. der Schutzkolloide erfolgte durch Zugabe von 0,075 ml Serum zu 5 ml Kongorot, Koagulierung durch Hinzufügung von Elektrolyten u. colorimetr. Best. des Rückstandes. Es wurden Durchschnittswerte von 9,26  $\gamma$ /ml bei Krebsseren u. 40,57  $\gamma$ /ml bei Normalseren erhalten. (J. phys. Chem. 48. 187—95. Juli 1944. Kingston, Ontario, Canada, Hendry-Coenell-Res. Found.) W. BROSER. 4160

A. H. Roffo, *Biologische Fernwirkung der Metalle*. Vf. berichtet über die biol. Wrkg. von Metallen auf die n. u. neoplast. Zelle. Experimentell wurde derart vorgegangen, daß kleine Stückchen der verschied. Metalle auf den Boden der Gewebekulturenbehälter gelegt wurden, in denen n. Fibroblasten des Embryoherzens von Huhn u. Ratte u. einem Spindelzellsarkom entnommene Fibroblasten gezüchtet wurden. Keine hemmende Wrkg. auf den n. Fibroblasten üben aus Al, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Cd, Sn, W, Au u. Pb. Hemmend wirken: Hg, La, Mg u. Be. — Al, Ni, Cu, Zn, Se, Cd, Sn u. Au üben keine, Be, Mg, Fe, Sb, La, W, Hg u. Pb dagegen eine stark hemmende Wrkg. auf den Fibroblasten des Spindelzellsarkoms aus. (Bol. Inst. Med. exp. Estud. Tratamiento Cáncer 16. 55—76. April 1939.) GOTTFRIED. 4160



E<sub>2</sub>. Enzymologie. Gärung.

**K.-H. Meewes**, *Neuere enzymatische Untersuchungen an technisch schädlichen Kleintierlebewesen.* (Zbl. Bakteriologie, Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 144. 135—40. 15/8. 1939. Kiel, Preuß. Vers.- u. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft.) BARZ. 4210

**Michael Leiner**, *Die Kohlensäureanhydratase hemmende und fördernde Stoffe im Säugtierblut.* Zusammenfassender Bericht (vgl. C. 1944. I. 1186). (Naturwiss. 32. 202—06. Juli/Sept. 1944.) HESSE. 4210

**David Glick**, *Spezifitätsstudien an Enzymen, welche die Ester von substituierten Aminoalkoholen und N-heterocyclischen Alkoholen spalten.* Unter der Bezeichnung Azolesterasen (vgl. auch C. 1943. I. 962) werden zusammengefaßt: Cholinesterase, Morphinesterase sowie gewisse Tropinesterasen (C. 1943. II. 1014) wie Atropinesterase, Cocainesterase u. Tropacocainesterase. Durch sie werden N-Alkoholester gespalten. Gemeinsam ist ihnen, daß die Ggw. bestimmter N-Gruppierungen, wie NH<sub>2</sub>-, substituierte NH<sub>2</sub>- sowie N-heterocycl. Struktur in der sauren Komponente des Esters diesen für die Enzyme unspaltbar macht. Dies wird in der jetzigen Mitt. gezeigt auch für Ester von Mono- u. Dialkylaminoalkoholen sowie von Piperidylalkoholen. — Neu hergestellte Verbb.:  $\beta$ -Diäthylaminoäthylbenzoathydrochlorid,  $\beta$ -Diäthylaminoäthyl-p-chlorbenzoathydrochlorid,  $\beta$ -Diäthylaminoäthylphenylacetathydrochlorid,  $\beta$ -Dimethylaminoäthylbenzoathydrochlorid. (J. Amer. chem. Soc. 64. 564—67. März 1942. Newark, N. J., Newark Beth Israel Hosp.) HESSE. 4210

**David Nachmansohn und Mortimer A. Rothenberg**, *Untersuchungen über Cholinesterase. I. Mitt. Über die Spezifität des Enzyms im Nervengewebe.* (Vgl. C. 1946. I. 361.) Läßt man eine Esterase auf verschied. Substrate einwirken, so erhält man ein Bild zur Unterscheidung der *Cholinesterase* (I) von den anderen Esterasen. I ist hauptsächlich daran zu erkennen, daß von ihr kein anderes Substrat in höherem Maße gespalten wird als *Acetylcholin*. *Propionylcholin* wird im gleichen Ausmaß oder weniger gespalten; *Butyrylcholin* wird weniger gespalten, gegebenenfalls überhaupt nicht; *Acetyl- $\beta$ -methylcholin* wird noch weniger gespalten, *Carbaminocholin* u. *Benzoylcholin* überhaupt nicht. — Die anderen Esterasen zeigen kein so einheitliches Bild; stets ist bei ihnen *Acetylcholin* nicht die am stärksten gespaltene Verbindung. — In den Nervengeweben findet sich I entweder ausschließlich oder vorherrschend. — Die Esterase des elektr. Gewebes von Fischen zeigt nach Reinigung keinen Unterschied gegenüber dem lediglich homogenisierten Gewebe. (J. biol. Chemistry 158. 653—62. Mai 1945. New York, Columbia Univ., Coll. of Physicians and Surgeons.) HESSE. 4210

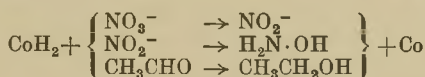
**Karl A. Youngstrom**, *Acetylcholinesterasekonzentration während der Entwicklung des menschlichen Foetus.* Es wurde die Konz. der *Acetylcholinesterase* (I) in verschied. Teilen des zentralen Nervensyst., in Skelettmuskeln u. in der Leber von Foeten verschied. Alters bestimmt. Ein deutliches Ansteigen der I in Verb. mit der funktionellen Entw. des neuro-motor. Mechanismus konnte festgestellt werden. In der Leber ist die I-Konz. am größten in jungen Foeten; sie sinkt mit steigendem Alter. (J. Neurophysiology 4. 473—77. Sept. 1941. Durham, N. C., Duke Univ., School of Med., Dep. of Anat.) GOTTFRIED. 4210

**P. From Hansen und Tage Jensen**, *Der Gehalt des Prostatasekrets an „saurer“ Phosphatase als Indicator für die Funktionskapazität der Drüse bei akuter und chronischer Prostatitis.* Unterss. über den Geh. an „saurer“ Phosphatase (I) im Prostatasekret als Kriterium der Funktionskapazität der Drüse bei n. Personen, bei Kranken mit einfacher Urethritis, akuter gonorrhöischer Urethritis u. mit Herpes genitalis ergaben, daß die chron. Prostatitis im Verlauf einfacher Urethritis nicht so harmlos ist, wie man es nach den Beschwerden annehmen möchte, sondern oftmals mit funktioneller Verschlechterung einhergeht. Eine I-Konz. im Prostatasekret unter 3300 E. ist sicher abnorm. 30% der Fälle von chron. Prostatitis mit mkr. abnormen Exprimat liegen unter 3300 E. Bei akuter Prostatitis ist die I-Bldg. immer herabgesetzt. Da die Rolle des Enzyms für das Ejaculat nicht bekannt ist, ist die Bedeutung der Befunde noch unklar. (Acta dermatovenerol. [Helsingfors] 27. 13—30. 1946. Kopenhagen, Rigshosp., Med. Dep. B and Dermato-Venerol. Dep.) LANGECKER. 4210

**Herman M. Kalckar**, *Enzymatische Synthese eines Nucleosids.* Bisher wurde angenommen, daß Purinnucleosidase die Nucleoside in Purin + Ribose (oder Desoxyribrose) spaltet. Vf. findet, daß nicht Ribose, sondern *l-Phosphoribose* entsteht. — Die *Inosin-nucleosidase* der Rattenleber erweist sich als Phosphorylase, welche die reversible Rk. katalysiert: Inosin + Hypoxanthinnucleosid + Phosphat  $\rightleftharpoons$  Hypoxanthin + Ribose-l-phosphat. Das Gleichgewicht liegt stark nach der Seite der Synthese. *Ribose-l-phosphat* wird als Ba-Salz isoliert. Bei Einw. von Nucleosidase + Hypoxanthin + Ribose-l-phosphat entstehen Inosin + anorgan. Phosphat, unter Umsatz von 70% des Purins bzw. von Ribose-l-phosphat. — Das hier wirksame Ferment wird als *Nucleosidphosphorylase* bezeichnet

in Analogie zur Polysaccharidphosphorylase von CORTI bzw. der Disaccharidphosphorylase von DOUDOROFF. (J. biol. Chemistry 158. 723—24. Mai 1945. New York, Public Health Res. Inst. of the City of New York.) HESSE. 4210

John C. Wirth und F. F. Nord, *Hauptsächliche Schritte im enzymatischen Abbau von Hexosen und Pentosen. Zusammenwirken von Dehydrierung und Gärung*. Ausführliche Angaben zu der C. 1942. I. 1267 referierten Arbeit, wonach Brenztraubensäure(I) als gemeinsame Schlüsselsubstanz bei der Vergärung von Hexosen u. Pentosen durch lebende Fusarien anzusehen ist. I wird in isolierbaren Mengen gebildet. Gleichzeitig wird in der Nährlsg. vorhandenes Nitrat zu Nitrit bzw. Hydroxylamin reduziert. Dagegen bleibt Ammonsulfat unangegriffen; in dessen Ggw. ist keine I isolierbar. Nitrit bewirkt reversible Hemmung der Carboxylase. Dies kann durch Vitamin B<sub>6</sub> in der Nährlsg. verhindert werden. Zusatz von Nicotinsäure erhöht die Ausbeute an I, möglicherweise durch Steigerung der Hydrierungen, welche für die Red. von Nitrat zu Nitrit verantwortlich sind. — Beim Wachstum der Fusarien wird mehr Carboxylase gebildet, wenn dies in Ggw. von Nitrat erfolgt, als in Ggw. von Ammonsulfat. — Acetaldehyd konnte bei Vergärung von Hexosen wie von Pentosen mittels Dimedon nicht abgefangen werden, solange noch Kohlenhydrat vorhanden war. Unter Berücksichtigung früherer Befunde (NORD, HOFSTETTER u. DAMANN, C. 1938. I. 1990) ergibt sich folgende Phasenfolge: C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> → C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> + CH<sub>2</sub>OH·CHO (?); C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> + Co (Cozymase) → CoH<sub>2</sub> + CH<sub>2</sub>:C(OH)·COOH ⇌ CH<sub>3</sub>·CO·COOH → CH<sub>3</sub>CHO + CO<sub>2</sub>.



Arch. Biochemistry 1. 143—63. 1943. New York, Fordham Univ., Dep. of Organ. Chem.) HESSE. 4270

F. F. Nord and C. H. Werkman, *Advances in Enzymology*. Vol. V. New York: Interscience Publishers. 1945. (VII + 268 S.) \$ 5.50.

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

Harold R. Curran, Fred R. Evans und Abraham Leviton, *Die sporicide Wirkung von Wasserstoffsperoxyd und die Anwendung kristallisierter Katalase zur Zerstörung des restlichen Peroxyds*. Die Beurteilung der germiciden Wrkg. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wird durch die Anwendung von kryst. Katalase zur Entfernung des nicht verwandten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sehr erleichtert. Zur Zerstörung aller Sporen ist sehr viel Zeit erforderlich, selbst bei Anwendung sehr großer Konz. an Peroxyd. Durch Peroxyd sterilisierte Milch hemmt das Wachstum von *Streptococcus lactis*, bedingt durch das hohe Redoxpotential der mit Peroxyd behandelten Milch. Äußeres Ansehen u. Geruch der sterilisierten Milch sind unverändert u. gleichen der ungekochten Milch. Nach längerem Stehen hat die sterilisierte Milch einen leichten Oxydationsgeschmack. (J. Bacteriol. 40. 423—34. Sept. 1940. U. S. Dep. of Agric., Bureau of Dairy Ind.) BAERTICH. 4320

Charles Hoffman, T. R. Schweitzer und Gaston Dalby, *Die Wirkung von Chlorsubstitution auf die fungistatischen Eigenschaften von Essig- und Propionsäure*. (Vgl. C. 1940. I. 3405.) *Monochloroessigsäure* ist deutlich weniger wirksam als Essigsäure; gleichartig, aber noch stärker ist der Unterschied zwischen  $\alpha$ -Chlorpropionsäure u. Propionsäure. Propionsäure u.  $\beta$ -Chlorpropionsäure sind gleich wirksam. (J. Amer. chem. Soc. 62. 988—89. 5/4. 1940. New York, Ward Baking Co.) SCHWABOLD. 4320

Alexander S. Wiener und Samuel Forer, *Ein menschliches Serum, das vier deutliche Isoagglutinine enthält*. Das beschriebene Serum stammt von einem Patienten, der hämolyt. Rkk. hatte, die als Folgeerscheinungen einer Transfusion eintraten. Er gehörte zur Gruppe 0 Type N. Das Serum enthielt Isoagglutinine in Addition zu Anti-A u. Anti-B. Da der Patient Rh-negativ war, konnte es möglich sein, daß Anti-Rh-Agglutinine in dem Serum vorhanden waren. Demgemäß wurde das Serum absorbiert mit gewaschenen Zellen A<sub>1</sub>MNRh u. BMNRh. Das absorbierte Serum gab dieselben Rkk. wie das Standard-Anti-Rh-Serum, wodurch bewiesen wurde, daß das Anti-Rh-Isoagglutinin vorhanden war. Außerdem war noch ein weiteres unbekanntes Isoagglutinin vorhanden, dessen Trennung von dem Anti-Rh-Isoagglutinin schwer war; die Trennung erfolgte auf Grund der Tatsache, daß der unbekannte Stoff nur in der Kälte akt. war, während das Anti-Rh-Isoagglutinin bei Körpertemp. reagierte. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 47. 215—18. Juni 1941. New York City, Office of the Chief Med. Examiner.) BAERTICH. 4370

John H. Dingle und Leah R. Seidman, *Arteigene Polysaccharide als Hauttest zur Beurteilung der Serumtherapie bei Influenzabacillusmeningitis*. Der von den Vff. angewandte



Test besteht in einer intracutanen Injektion von 0,1 ccm eines aus *H. influenza Type b*<sup>5</sup> isolierten Polysaccharides in 0,1 ccm physiol. NaCl-Lsg. (1:10000). Es zeigten sich positive unmittelbare Hautrkk. bei Patienten, die mit *Influenzabacillusmeningitis* behaftet waren, sowie bei n. Personen, die Anti-H. influenza-Kaninchenserum in genügenden Mengen erhalten hatten, um einen Überschuß an Antikörperkonz. im Blut zu erzeugen. In weiteren Unterss. soll der Test als klin. Meth. für die Serumtherapie ausgewertet werden. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 46. 34—36. Jan. 1941. Boston, Mass., Harvard med. School, Dep. of Bact. and Immunol.)  
BAERTICH. 4370

Harold A. Abramson, D. H. Moore und H. H. Gettner, *Eine elektrophoretisch homogene Verbindung aus Kreuzkraut, die Heufieber verursacht*. (Vgl. auch C. 1945. II. 258.) Aus den Extrakten von Blütenstaub der Kreuzkrautpflanze wurde eine ungefärbte Verb. erhalten, die sich im elektr. Feld bei pH 7,4 in Phosphatpuffer langsam bewegt. Neben dieser aus den Riesenpflanzen gewonnenen Verb., die die Bezeichnung USG trägt, wurde aus dem Zwergwuchs eine ähnliche Substanz (USD) isoliert. Diese beiden farblosen Verbb. waren in der Ultrazentrifuge monodispers u. hatten eine Sedimentationskonstante von  $1,5 \pm 0,2 \cdot 10^{-13}$ . Die USD-Verb. war stark hautaktiv (leichte Rk. auf den Spalttest mit einer Lsg. von 0,0003 mgN/cm<sup>3</sup>). Die Diffusionsgeschwindigkeit entspricht der eines Proteins, dem Serumalbumin. Sie beträgt bei 20°  $1,7 \pm 0,5 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup> pro Sekunde. Das Mol.-Gew. ergab sich zu ca. 5000; dieser hohe Wert läßt vermuten, daß die Substanz zu einer spezif. Gruppe allerg. Substanzen gehört, die mit einem niederen Mol.-Gewicht in dem Blütenstaub gefunden wurden. Die USG-Verb. gibt eine weiße Fällung mit Phosphorwolframsäure, zeigt Biuret- u. MILLON-Rk. u. ist beim Kochen nicht koagulierbar. Sie ist aber kein Eiweißkörper. Die getestete Lsg. enthielt 0,24 mgN/cm<sup>3</sup>. Die Substanzen erzeugen Heufieber u. können durch Elektrophorese in die Haut resorbiert werden. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 46. 153—55. Jan. 1941. New York City, Mount Sinai Hosp. u. Columbia Univ., Labor.)  
BAERTICH. 4372

C. Levaditi, *Molekularstruktur und Genese von Ultraviren*. Die intramol. Struktur von Ultraviren weist eine besondere Architektur der Bestandteile auf. Biol. wichtig sind die pathogene Wrkg. u. die Bldg. von Antigenen. Es existiert eine Geometrie der Molekularstruktur der Viren, deren relative Hinfälligkeit die biol. Modifikationen begründet. Die Anordnung der Aminosäuren u. der Aufbau der Nucleinsäuren sind für die Aktivität des Virus maßgebend. Gegenüber höher organisierten Zellen liegt eine einfache unvollständige intramol. Struktur vor, die zur Symbiose gezwungen ist u. keine Enzyme aufweist. Ultraviren werden als Erzeuger spezif. Nucleoproteide aufgefaßt, deren Synth. aus Trümmern n. Zellnucleoproteide vor sich geht. Das Virus stellt dabei den inakt. Apoenzymen der Zelle spezif. Coenzyme zur Verfügung. (Presse méd. 51. 618—19. 13/11. 1943. Paris.)  
LANGHECKER. 4374

Thomas F. Anderson, M. Delbruck und M. Demerec, *Morphologische Studien über bakterielle Viren*. Je nach der Zuordnung zu serolog. Gruppen zeigen die Bakteriophagen verschied. Größen des Kopfes u. verschied. sichtbare Fortsätze. Einige Bakteriophagen scheinen so klein zu sein, daß es schwer ist, sie zu identifizieren. Es besteht eine gute Übereinstimmung zwischen morpholog. u. serolog. Einordnung. Auch die Bakterien, die für diese Viren akt. waren, sind elektronenmkr. untersucht worden u. es wird festgestellt, daß die Klassifikation in serolog. u. morpholog. Gruppen wenig zu tun hat mit der Aktivität der Bakterien für Bakteriophagen. (J. appl. Physics 16. 264. April 1945. Philadelphia, Pa., Univ. of Pennsylvania, Eldridge Reeves Johnson Found. for Med. Phys.; Nashville, Tenn., Vanderbilt Univ.; Cold Spring Harbour, N. Y., Carnegie Inst. of Washington, Dep. of Gen.)  
V. BORRIES. 4374

B. Kassanis, *Ein Salat und Löwenzahn befallendes Virus*. Eine in letzter Zeit in England häufige Erkrankung von Salatpflanzen, die unter Braunfärbung u. Kräuselung der Blätter einhergeht, erwies sich als durch ein Virus hervorgerufen, das auch die bekannten am Löwenzahn vorkommenden chlorot. Ringe u. Flecken hervorruft. Die Erscheinungen beginnen 14 Tage nach der Infektion. Als Überträger kommen *Myzus Ornatus* u. *M. pseudo-solani*, nicht aber *M. persicae* in Frage. Die Läuse werden erst nach 3std. Fütterung an den infizierten Pflanzen infektiös bzw. die Zahl der infektiösen Tiere steigt mit zunehmender Fütterungszeit. Selbst nach 3tägiger Fütterung verlieren die Tiere ihre Infektiosität innerhalb einer Stunde. Für das Virus wird der Name „*dandelion yellow mosaic virus*“ vorgeschlagen. (Nature [London] 154. 16. 1/7. 1944. Harpenden, Herts., Rothamsted Exp. Stat.)  
JUNKMANN. 4374

H. Haardiek, G. A. Kausche und H. Ruska, *Elektronenmikroskopische Bestimmung der Konzentration von Tabakmosaikviruslösungen*. Zur Best. der Konz. von Tabakmosaikviruslsgg. wurden feinste Nebeltröpfchen von zerstäubten Viruslsgg. im elektr. Feld niederschlagen u. elektronenmkr. zur Darst. gebracht. Aus Fleckgröße der aufgetrockneten

Tropfenchen u. Stäbchenlänge der im Tropfen enthaltenen Virusteilchen wird die Konz. der Viruslg. berechnet. (Naturwiss. 32. 226—28. Juli/Sept. 1944. Berlin-Dahlem, Biol. Reichsanstalt, u. Berlin-Spandau, Siemens & Halske A. G., Labor. für Übermikroskopie.)  
GOTTFRIED. 4374

**H. Kalmus und B. Kassanis, Reduktion der Empfindlichkeit von Bohnen für Tabaknekrosevirus durch Kohlendioxyd.** Einw. einer Atmosphäre mit 30—60% CO<sub>2</sub> durch 15 bis 150 Min. red. die Empfänglichkeit von Bohnen für das Virus mit zunehmender Dauer der Exposition stärker. Dabei ist es gleichgültig, ob die Testimpfung unmittelbar vor oder nach der CO<sub>2</sub>-Exposition durchgeführt wird. Nach Verbringen in reine Luft bildet sich die verminderte Empfänglichkeit in 4 Stdn. zurück. Eine 4 Stdn. nach der Impfung erfolgende Einw. von CO<sub>2</sub> vermindert den Erfolg der Impfung nicht. Das Virus selbst wird in gesätt. CO<sub>2</sub>-Lsg. nicht inaktiviert, anscheinend wird nur seine Bindung in der Pflanze unterdrückt. Dafür dürften Änderungen im Zellstoffwechsel verantwortlich sein. (Nature [London] 154. 641—42. 18/11. 1944. London, Univ., Coll., Dep. of Biometry.)  
JUNKMANN. 4374

**Werner Leemann, Die Cadmium-Reaktion nach Wunderly und Wuhmann im Blutsrum vom Pferd.** Eine einfache Schnellmethode f. d. Praxis zur Prüfung d. Kolloidstabilität d. Serums. Zürich: Leemann. 1946. (50 S.) 8° Vet.-med. F., Diss.

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

**Aksel Tovborg Jensen und Eva Møller, Röntgenographische Untersuchung der Eigenschaften von Zahnschmelz.** Es wurde die Frage untersucht, ob das im Zahnschmelz nachweisbare CaCO<sub>3</sub> in dem Apatitgitter eingebaut ist. Es konnte nachgewiesen werden, daß das CaCO<sub>3</sub> nicht als kristallines Carbonat in dem Apatit vorkommt; es ist wahrscheinlich adsorptiv auf der Oberfläche der koll. Apatitpartikel gebunden. Diese Annahme findet eine Bestätigung durch röntgenograph. Unters., in welchen die Dimensionen des Apatits des Zahnschmelzes als ident. befunden werden mit denen des Hydroxylapatits. (Acta odontol. scand. 6. 7—18. Dez. 1944. Kopenhagen.)  
GOTTFRIED. 4525

**Sidney Weinhouse und John I. Brewer, Cyclische Veränderungen bei den Fetten des Corpus luteum.** Der Geh. des menschlichen Corpus luteum an freiem Cholesterin bleibt in allen Entwicklungsstadien dieses Organes etwa gleich, derjenige an Cholesterinestern bleibt gleich oder nimmt etwas ab mit zunehmender Aktivität (niedrigste Werte während der Schwangerschaft), während bei der Rückbildg. der Geh. auf das 5fache erhöht wird. Mit fortschreitendem Alter des Organes nimmt dessen Geh. an Phosphatiden zu. Der Glyceridgeh. schwankt nicht erheblich. Die cycl. Veränderungen der Phosphatide sind nicht durch solche der Lecithin-, Cephalin- u. Sphingomyelinanteile begleitet. (J. biol. Chemistry 143. 617—23. Mai 1942. Chicago, Univ., Dep. Pathol.)  
SCHWAIBOLD. 4559

**Walter Hohlweg, Über die Wirksamkeit von Östradiolbenzoat und Diäthylstilböstroldipropionat im Uteruswachstumstest.** Vergleichende Verss. mit Östradiolbenzoat (I) = Progynon B, Diäthylstilböstroldipropionat (II) = Cyren B u. Östradioldipropionat (III) = Progynon d—p. Nach Injektion von 1  $\gamma$  in 0,2 ccm Öl an juvenile ca. 100 g schwere kastrierte weibliche Ratten wurden in Gruppen von je 50 Tieren Eintritt u. Verlauf des Östrus u. das Verh. des Uterusgewichts studiert. Letzteres steigt nach I rascher als nach II u. III. Das maximale Uterusgewicht wird nach I nach 96 Stdn. mit 175,6 mg, nach II mit 179,4 mg nach 72 Stdn. u. nach III mit 219 mg nach 96 Stdn. erreicht. Die Wrkg. klingt nach I rascher ab als nach II u. hier wiederum rascher als nach III. Der Östrus tritt nach I nach 48 Stdn., nach II nach 72 Stdn. u. noch etwas später nach III ein. Vgl. der Uterusgewichte nach einmaliger Injektion von I u. II in von 0,8—0,1  $\gamma$  abgestuften Dosen ergibt Verdreifachung nach 0,4  $\gamma$  II, die in der gleichen Zeit auch schon durch 0,1  $\gamma$  I erreicht wird (nach 3 Tagen). Nach 3mal täglicher Behandlung durch 6 Tage mit einer Gesamtdosis von 18  $\gamma$  Östradiol (Progynon-Tropfen) war das Uterusgewicht nach 8 Tagen 91,6 mg, nach gleicher Behandlung mit 18  $\gamma$  II 85,1 mg u. nach stomachaler Gabe von 18  $\gamma$  II 83,3 mg. Die Verss. zeigen, daß im Gegensatz zu der Auffassung von HUF (vgl. C. 1942. II. 1704) zu verschied. Zeitpunkten nach der Injektion unter Verwendung des Uterusgewichts als Kriterium wechselnde Relationen der Wirkungsstärke von I u. II erhalten werden. (Zbl. Gynäkol. 67. 1354—58. 11/9. 1943. Berlin, Schering A. G.)  
JUNKMANN. 4559

**Seymour Wimpfheimer und Louis Portnoy, Behandlung der Menopause mit kleinen Dosen Stilböstrol.** Orale Dosen von 1 mg Stilböstrol oder weniger täglich erwiesen sich als gutes Mittel zur Linderung der Symptome der Menopause. (New York State J. Med. 41. 1554—57. 1/8. 1941.)  
GOTTFRIED. 4559

**A. Brindeau, Sind Follikulin und seine Derivate Abortiva?** Diskussion über experimentelle u. klin. Arbeiten. Follikulin kann nicht als Abortivum bei der Frau gelten, obgleich es trotzdem möglich ist, daß bei bes. disponierten Personen dadurch ein Spontan-



abort herbeigeführt wird. (Ann. Méd. légale, Criminol., Police sci., Méd. soc., Toxicol. 22. 210—12. Dez. 1942.) LANGECKER. 4559

H. Simonnet und Claude Bécélère, *Biologischer Wert und Bedeutung der Bestimmung von gonadotropen Hormonen, Follikulin und Pregnanol im Harn*. Zur Best. der gonadotropen Hormone wird Harn im Augenblick der Ovulation benutzt. Die Best. erfolgt am infantilen Uterus der Maus an je 4 Tieren mit Harnextrakten entsprechend 10, 20, 50 u. 100 ccm. Eine Einheit ist die kleinste Extraktmenge, die in 100 Stdn. bei Mäusen von 7—9 g die Bldg. des Vaginialschlauches u. die Uterusentw. auslöst. Bei n. menstruierenden Frauen liegt der Wert bei 10 Einheiten. Man kann nur Übersekretionen erfassen. Nach der Menopause liegt der Wert bei 30—250 Einheiten. Follikulin bzw. Östrogene werden im Harn 1 Woche nach der Ovulation bestimmt (ALLEN-DOISY-Test). Um diese Zeit beträgt die Ausscheidung 200—500 Einheiten. Nach der Menopause sind die Werte zwischen 50—100 oder unter 50. Bei menstruierenden Frauen sind Werte unter 150 u. über 50 Einheiten als patholog. anzusehen. Das der Gelbkörpersekretion entstammende Pregnanol findet sich im Harn bes. in der Luteinisierungsphase, 5—7 Tage vor der Regel zu ca. 2 mg = 2 Einheiten. Werte unter 1 bzw. über 3 mg sind selten. Die patholog. Variationen der Hormonausscheidung sind größer als die Fehler der Bestimmungsmethoden, u. daher ergibt sich für dieselben eine hohe prakt. u. biol. Bedeutung. (Presse méd. 51. 91—92. 27/2. 1943.) LANGECKER. 4559

J. Douglas Robertson, *Calcium- und Phosphoruntersuchungen bei Thyreotoxikose und nach subtotaler Thyreoidektomie*. Unterss. bei 14 derartigen Fällen vor der Behandlung mit Jod oder anderer Art sowie nach subtotaler Thyreoidektomie ergaben, daß bei akuter unbehandelter Thyreotoxikose Hypocalcämie u. Hypophosphatämie bestehen. Bei Vermeidung jeder Schädigung der Parathyreoidea wird durch subtotale Thyreoidektomie eine Erhöhung des Spiegels des Ca u. anorgan. P im Serum auf n. Werte herbeigeführt; das Auftreten einer vorübergehenden Abnahme des Serum-Ca ohne klin. Tetanieerscheinungen sind wahrscheinlich auf eine Traumatisierung der Parathyreoidea oder eine Störung deren Blutversorgung zurückzuführen. Der Ca-Verlust bei Thyreotoxikose ist von stark u. erfordert eine entsprechende Zufuhr von Ca. (Lancet 241. 129—30. 2/8. 1941.) SCHWAIBOLD. 4562

Aage Lachmann, *Hypoparathyreoidismus in Dänemark. Eine klinische Untersuchung*. Neben allg. Ausführungen u. Besprechung des Schrifttums wird über eingehende Unterss. an 148 Patienten mit tox. Kropf u. 40 Patienten mit nichttox. Kropf berichtet (Veränderung des Ca-Spiegels im Serum nach Thyreoidektomie, Häufigkeit u. Art des postoperativen Hypoparathyreoidismus, Pathogenese, Prophylaxe, Symptomatologie, klin. Bild u. Verlauf, Prognose). Es wird u. a. festgestellt, daß eine Prädisposition für parathyreoide Insuffizienz bei derartigen Patienten offenbar nicht besteht. In gleicher Weise wird die idiopath. Tetanie behandelt (48 Fälle aus dem Schrifttum, 22 eigene Fälle). Hinsichtlich der Therapie wird festgestellt, daß Ca-Präpp., D-Präpp., Parathyreoidea-hormon usw. u. Kombinationen dieser Stoffe bis zu einem gewissen Grade wirksam sind (Hebung des Ca-Spiegels), aber für Dauerbehandlung nicht ausreichen. Sehr gute Resultate wurden mit Dihydrotachysterin (A. T. 10) erhalten. (Acta med. scand., Suppl. 121. 9—269. 1941. Kopenhagen, Rigshosp., Surg. Dep.) SCHWAIBOLD. 4562

G. Mouriquand, J. Coisnard und V. Edel, *Hormone und Vitamine. Über den Antagonismus Thyroxin-Vitamin B<sub>1</sub>*. Schilddrüsenstoffe senken bei der Taube rasch die vestibuläre Chronaxie sowohl beim n. Tier als auch bei Vitamin-B<sub>1</sub>-Mangel (von 22—24  $\sigma$  auf 3, 2, 1  $\sigma$ ). Tauben unter Thyroxineinfl. zeigen trotz sinkender Chronaxie keinerlei Gesundheitsstörungen, sind aber, wenn sie großen Flugbeanspruchungen ausgesetzt werden, gefährdet. Aneurin zeigt hinsichtlich Chronaxie die gegenteilige Wirkung. 12 Tage hindurch 1 cg Aneurin subcutan erhöht die Chronaxie auf 55  $\sigma$ . Die durch Thyroxin herabgesetzte Chronaxie wird durch Aneurinzufuhr wieder erhöht. Es steigert auch die Belastbarkeit im Flugversuch. Daher wird bei Asthenikern u. Hyperthyreotikern bei intensiver Muskelbeanspruchung die antagonist. Beziehung zwischen Thyroxin u. Aneurin ausgenutzt werden können. (Presse méd. 51. 617. 13/11. 1943. Lyon.) LANGECKER. 4562

F. Leuthardt und B. Glasson, *Über den Einfluß des Aneurins auf die Harnstoffsynthese*. Nach Verss. der Vff. (vgl. C. 1943. I. 1489) ist die Harnstoffsynth. in der Leber mit dem Stoffwechsel der Brenztraubensäure verknüpft. Es wird angenommen, daß der 1. Schritt bei der Fixierung der CO<sub>2</sub> in der Anlagerung von CO<sub>2</sub> an die Brenztraubensäure besteht (Rk. von WOOD u. WEBERMAN, deren Coferment nach KRÖERS das Vitamin B<sub>1</sub> ist). Da der Verbrauch von Pyruvat in der Leber der B<sub>1</sub>-avitaminot. Taube durch Aneurinzusatz stark gesteigert wird, wurden Vff. dazu geführt, den Einfl. des Aneurins (I) auf die Harnstoffsynth. zu untersuchen. An B<sub>1</sub>-avitaminot. Ratten wurde die Harnstoffbildung aus NH<sub>4</sub>Cl u. aus Glutamin mit u. ohne Zusatz von Brenztraubensäure untersucht (Schnittmethode).

Die Ansätze enthielten 5,25 Millimol/1NH<sub>3</sub> oder Glutamin u. 200  $\gamma$  I pro 3,2 cm<sup>3</sup> Ansatz. Konz. des Pyruvats 0,01 mol. Die Wrkg. des I bleibt unverändert bis herab zu 20  $\gamma$ . Die Verss. ergaben, daß die Harnstoffsynth. durch I gesteigert wird, u. zwar ist der Effekt von der gleichen Größenordnung wie die meisten Wirkungen des I am isolierten Säugtiertgewebe (BARRON u. Mitarbeiter, C. 1943. I. 2213). Beim n. Tier (Ratte u. Meerschweinchen) hat I keinen Einfl. auf die Harnstoffbildung. — Die Rk. von WOOD u. WERKMAN ist also als Teilrk. der Harnstoffsynth. anzusehen. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 1. C 45—46. 1943. Genf, Univ., Physiol.-chem. Inst.) HELLMANN. 4587

**F. Leuthardt und B. Glasson, Einfluß des Aneurins auf die Harnstoffsynthese.** (Vgl. vorst. Ref.) *Aneurin* begünstigt die Harnstoffsynth. in Leberschnitten von Ratten mit Vitamin B<sub>1</sub>-Mangel. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 1. 221—27. Genf, Univ., Physiol. Inst.) HELLMANN. 4587

**F. Leuthardt und B. Glasson, Über die Rolle der Brenztraubensäure bei der Harnstoffsynthese.** (Vgl. vorst. Ref.) Der Einfl. folgender N-freier Atmungssubstrate auf die Synth. des Harnstoffs (I) in der Leber wird verglichen: *Pyruvat* (II), *Oxalacetat* (III), *Lactat*,  *$\alpha$ -Ketoglutarat*, *Fumarat*, *l-Malat*. Gewebeschnittmeth.; Versuchstier: Meerschweinchen u. Ratte. II u. III rufen die stärkste Steigerung hervor. In Ggw. von II ist die Bldg. von I in Hydrogencarbonat-Milieu höher als in Phosphat-Milieu. Die Geschwindigkeit wird gleichzeitig durch die Konz. des Hydrogencarbonats u. des II bestimmt. III bewirkt in Phosphat- u. Hydrogencarbonat-Milieu (Meerschweinchen) eine stärkere Steigerung der Synth. als II. Die I-Synth. aus *Glutamin* ist von II u. a. Atmungssubstraten unabhängig, ist dagegen im Hydrogencarbonat-Milieu höher als in Phosphat. Bei der B<sub>1</sub>-avitaminot. Ratte bewirkt *Aneurin* eine Erhöhung der Harnstoffbldg. in Ggw. von II, nicht aber von III. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 2. 549—67. 1944. Genf, Univ., Physiol.-chem. Inst.) HELLMANN. 4587

**William D. Robinson, Daniel Melnick und Henry Field jr., Die Ausscheidung von Thiamin im Harn bei klinischen Fällen und der Wert derartiger Analysen bei der Diagnose von Thiaminmangel.** (Vgl. MELNICK, C. 1940. I. 2181.) In Unterss. an 75 Personen wurde gefunden, daß die Höhe der Thiaminausscheidung im Harn eine Feststellung der Thiaminversorgung ermöglicht. Bei Personen mit vorausgegangener guter Ernährung u. Thiaminversorgung wurden 90  $\gamma$  (männlich) bzw. 60  $\gamma$  (weiblich) oder mehr innerhalb 24 Stdn. ausgeschieden, bei solchen mit unzureichender Versorgung 66 bzw. 43  $\gamma$  oder weniger; erstere schieden >7,5% einer Belastungsdosis von 5 mg wieder aus, letztere <7%. Bei 3 Fällen mit „alkoh. Beriberi“ war die Ausscheidung sehr gering. Die Hälfte der Patienten mit klin. Mangelerscheinungen anderer Art wies erniedrigte Thiaminausscheidung auf, ebenso 6 von 7 Fällen mit Herzdekompensation, dagegen 6 Fälle mit reguliertem Diabetes u. 6 Fälle mit Hyperthyreoidismus n. Werte. (J. clin. Invest. 19. 399—408. März 1940. Ann Arbor, Univ., Med. School, Dep. Intern. Med.) SCHWABOLD. 4587

**F. J. Neuwahl, Wirkung von Nicotinsäure auf den Kohlenhydratstoffwechsel.** Bei der Behandlung von Herz- u. Gefäßerkrankungen mit intravenösen Injektionen von *Nicotinsäure* (I) auftretende Schüttelfröste veranlassen Unterss. des Kohlenhydratstoffwechsels mit I u. wegen der Gefäßwirkungen von I, bes. mit *Nicotinsäureamid* (II), das diese Gefäßwirkungen nicht besitzt. Intramuskuläre Injektion von 300—400 mg II führt bei gesunden Versuchspersonen zu einer erheblichen Blutzuckersenkung von 3 Stdn. Dauer mit einem Maximum 1½ Stdn. nach der Injektion. Nach intravenöser Injektion von 250 mg II sinkt der Blutzucker auf 50 mg-% ab. Die arteriovenöse Blutzuckerdiffferenz steigt nach intravenöser Injektion von 400 mg II deutlich an. Die Wrkg. von 2 Einheiten *Insulin* intravenös wird durch gleichzeitige Gabe von 60 mg II erheblich verstärkt. Bes. deutlich war diese Wrkg. von II, wenn die II-Injektion der *Insulin*-Injektion 30 Min. voranging. Latenz der *Insulin*-Wrkg. wird verkürzt, die der Blutzuckersenkung meist vorangehende leichte Blutzuckersteigerung fehlt nach II. Erhöhung der Dosen von II führt zum Verschwinden der arteriovenösen Blutzuckerdiffferenz bzw. zu ihrer Umkehrung. Auch oral (0,5 g) ist II blutzuckersenkend wirksam. Behandlung von Diabetikern mit II führt zu mehr oder weniger ausgeprägter Besserung der Kohlenhydrattoleranz (12 Fälle). Die Wrkg. von II wird mit seiner Bedeutung als Coenzym bei verschied. Fermentrkk. in Zusammenhang gebracht. (Lancet 245. 348—51. 18/9. 1943. Rochdale, Law Nursing Home.) JUNKMANN. 4587

**Juuso Kivimäki, Über die C-Vitaminlage beim finnischen Volke.** Unterss. über den Vitamin C-Geh. einer größeren Anzahl von Personen aus verschied. Berufen ergaben, daß der Vitamin C-Bedarf des finn. Volkes im großen u. ganzen genügend befriedigt wird. (Acta odontol. scand. 2. 53—61. Juni 1940. Helsinki, Univ., Odontolog. Inst.) GOTTFRIED. 4587

**R. Sacrez, Der Einfluß der Ascorbinsäure auf die Diurese.** Beobachtungen an n. ernährten Kindern, an Vitamin C-Mangelkindern u. an kranken Kindern (Lipoidnephrose,



Pleuritis, Ikterus) ergaben keinen eindeutigen Beweis, daß Vitamin C-Gaben per os u. Injektionen von Vitamin C eine wirksame Diurese bei Ödemen hervorrufen. Die auf-tretenden Wirkungen sind schwach u. nur vorübergehend. (Arch. franç. Pédiatrie 1. 126 bis 131. 1943. Strasbourg, Clinique infantile.)  
BARZ. 4587

**E. Frommel, J. Piquet, C. L. Cuénod, M. Loutfi und J. Aron,** *Die Opiumalkaloide, untersucht im Rahmen der „medikamentösen C-Hypovitaminose“.* I. Mitt. Beschreibung der Methodik für die Best. in dieser u. allen folgenden Mitteilungen. Versuchstier: Meerschweinchen. Best. der Ascorbinsäure durch Titration nach der Meth. von TILLMANNs mittels 2,6-Dichlorphenolindophenol. — 0,20 g/kg *Morphinhydrochlorid* wurde einmal an 8 Meerschweinchen injiziert, worauf Lungen, Milz, Gehirn, Nieren u. Herz eine vorübergehende Hypovitaminose erlitten, die nach 24 Stdn. behoben war; lediglich die Nebennieren zeigten in den ersten 4 Stdn. Hypervitaminose. Wird dieselbe Dosis täglich weiter gegeben, so bieten alle Organe das Bild einer progressiven Hypovitaminose. *Papaverin* hat im 24 Stdn.-Vers. die gleiche Wrkg. wie Morphin, nur mit dem Unterschied, daß keine Hypervitaminose der Nebennieren auftritt. — Einmalige Injektion von 0,08 g/kg *Kodeinphosphat* bei 7 Tieren verursacht keine nennenswerte Hypovitaminose; zu Beginn des Vers. erfahren fast alle Organe eine Steigerung ihres Vitamin C-Geh. (Mobilisierung). Vff. weisen auf den Synergismus zwischen C-Hypovitaminose u. Hemmung der *Cholinesterase* hin. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 3. 83—90. 1945. Genf, Univ., Therapeut. Inst.)  
HELLMANN. 4587

**E. Frommel, J. Piquet und M. Loutfi,** *Die Barbitursäurederivate, untersucht im Rahmen der „medikamentösen C-Hypovitaminose“.* II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Einmalige intramuskuläre Injektion von 0,10 g/kg Na-Salz des *Veronal*s verursacht bei Meerschweinchen nach 4 Stdn. in den Nebennieren, Lungen u. der Leber eine mittlere Hypovitaminose, während in Gehirn, Niere, Milz u. Herz der *Ascorbinsäure*-Geh. etwa n. bleibt. Die gleiche Dosis vom Na-Salz des *Luminal*s bewirkt in Leber u. Lungen Hypovitaminose, während in den anderen Organen nach 3 Stdn. Hypervitaminose herrscht, bes. in den Nebennieren. Der auffallendste Unterschied zwischen *Veronal* u. *Luminal* liegt darin, daß die *Veronal*-hypovitaminose im Gegensatz zu der des *Luminal*s progressiv ist. Intramuskuläre Injektion von 0,6 cm<sup>3</sup>/kg *Somnifen* (*Veronal* u. *Numal*, 1:1) verursacht eine Hypovitaminose der Organe, deren Kurvenbild demjenigen nach *Luminal*gabe sehr ähnelt. Injektion von 0,4 cm<sup>3</sup>/kg einer 10%ig. Lsg. von *Narconumal* verursacht Hypervitaminose der Nebennieren u. Hypovitaminose in Niere, Leber, Herz u. Lunge, während Gehirn u. Milz unbeeinflusst bleiben. 0,2 cm<sup>3</sup>/kg *Cibalgin* (enthält pro cm<sup>3</sup> 0,03 g Dial, 0,11 g Aminopyrin u. 0,28 g eines Urethans) wurden einmal täglich 3 Tage lang injiziert; dabei zeigten Herz u. Milz nach einem Tage Hypervitaminose, alle anderen Organe Hypovitaminose; nach 3 Tagen waren nur Milz u. Nebennieren hypervitaminot., nach 4 Tagen alle Organe bis auf die Milz in Hypovitaminose. Vff. schließen aus diesen Experimenten, daß die Ascorbinsäure keine fixierte Substanz sei, sondern eine zirkulierende wie die Hormone. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 3. 391—98. 1945.)  
HELLMANN. 4587

**E. Frommel, J. Piquet, C. L. Cuénod und M. Loutfi,** *Die Antithermica-Anästhetica, untersucht im Rahmen der „medikamentösen C-Hypovitaminose“ beim Meerschweinchen.* III. Mitt. (II. vgl. vorst. Ref.) *Anilin*, *Acetanilid*, *Antipyrin* u. *Aminopyrin* verursachen bei hoher Dosierung beim Meerschweinchen eine C-Hypovitaminose der großen Organe. Die Beziehungen des *Vitamins C* zur *Cholinesterase* zeigen sich in einer Verminderung der Aktivität dieses Fermentes unter der Wrkg. von Antipyrin. Wenn diese experimentellen Befunde auch beim Menschen gemacht werden sollten, muß ein Mißbrauch dieser Medikamente mindestens eine Resistenzminderung der Patienten verursachen, weshalb Vff. die gleichzeitige Verabfolgung von Vitamin C anempfehlen. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 3. 399—403. 1945.)  
HELLMANN. 4587

**E. Frommel, J. Piquet, C. L. Cuénod und M. Loutfi,** *Die Sulfamide und die Cupreingruppe, untersucht im Rahmen der „medikamentösen C-Hypovitaminose“ beim Meerschweinchen.* IV. Mitt. (III. vgl. vorst. Ref.) Die Sulfonamide *Albucid*, *Irgamid* u. *Cibazol* verursachen im 7 Tage-Vers. an Meerschweinchen bei täglicher Injektion von 0,5 g/kg bei allen großen Organen eine beträchtliche Hypovitaminose, die nach einer Woche zu Senkungen der Vitamin C-Gehh. um 50% führt; lediglich das Gehirn wird verhältnismäßig schwach betroffen. Aus der Cupreingruppe wurden im 24 Stdn.-Vers. nach einmaliger Injektion die Wirkungen von 0,20 g/kg *Chininhydrochlorid*, 0,10 g/kg *Chinidinsulfat* u. 0,05 g/kg *Optochin* geprüft; ihr Einfl. auf den Ascorbinsäuregeh. der verschied. Organe ist nicht gleichartig. *Optochin* bewirkt nach 90 Min. in allen Organen Hypervitaminose, die bei einigen auch noch bei *Chinin* gefunden wird, aber wesentlich schwächer, bei *Chinin* gar nicht. *Chinin* verursacht in allen Organen einen Abfall des Vitamin C-Geh., der nach 6 Stdn. sein Minimum erreicht hat. Sowohl bei *Chinin* als auch *Chinin* haben die Neben-

nieren nach 24 Stdn. den geringsten Ascorbinsäuregehalt. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 3. 425—30. 1945.) HELLMANN. 4587

E. Frommel, J. Piquet, C. L. Cuénod und M. Loutfi, *Die vagotrope Medikation, untersucht im Rahmen der „medikamentösen C-Hypovitaminose“*. V. Mitt. (IV. vgl. vorst. Ref.) Tägliche Injektionen von 0,25 mg/kg *Atropinsulfat* verursachen bei Meerschweinchen geringe Hypovitaminose in Milz, Leber, Gehirn, Herz, Lunge u. Nebennieren nach 4 Tagen. Einmalige Injektion von 0,03 g/kg *Scopolaminhydrobromid* hat im 24 Stdn.-Vers. ebenfalls in allen Organen leichte Hypovitaminose zur Folge; auch hier erreichen die Nebennieren den tiefsten Wert, allerdings nur vorübergehend. *Pilocarpinhydrochlorid* bewirkt mit einmaliger Injektion von 0,05 g/kg starke Hypovitaminose aller Organe, wobei die Leber u. die Nebennieren am stärksten betroffen werden. Tägliche Injektionen von 0,02 g/kg *Acetylcholinhydrochlorid* über 3 Tage lösen nur bei den Nebennieren eine außerordentlich starke Hypervitaminose aus, wogegen alle anderen Organe nach leichter Hypervitaminose eine Hypovitaminose mittlerer Intensität zeigen. 0,01 mg/kg *Doryl (Carbamoylcholin)*, einmal injiziert, wirkt auf die Nebennieren ganz ähnlich wie Acetylcholin; die anderen Organe erfahren eine geringe vorübergehende Hypovitaminose. Einmalige Injektion von 0,2 mg/kg *Prostigmin* macht nach 4 Stdn. sämtliche Organe, mit Ausnahme der Milz, hypervitaminot.; das Bild ist hier im 4 Stdn.-Vers. ähnlich wie bei Acetylcholin nach 24 Stunden. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 3. 431—35. 1945.) HELLMANN. 4587

E. Frommel, J. Piquet, C. L. Cuénod und M. Loutfi, *Nicotin, Yohimbin und Ergotaminatartrat, untersucht im Rahmen der „medikamentösen C-Hypovitaminose“*. VI. Mitt. (V. vgl. vorst. Ref.) Nach einer einmaligen Injektion von 2 cm<sup>3</sup> einer 1%ig. Lsg. von *Nicotin (MERCK)* bleibt bei Meerschweinchen nur der Ascorbinsäuregeh. des Gehirns annähernd n., derjenige von Nieren, Lungen, Herz u. Leber ist schwach erhöht, während Milz u. bes. die Nebennieren starke Hypervitaminose zeigen (nach 4 Stdn. 260% über dem Normalwert). Intramuskuläre Injektion von 0,0005 g/kg *Ergotaminatartrat* verursacht nur bei den Nebennieren eine passagere Hypervitaminose, bei allen anderen genannten Organen Hypovitaminose. Injektion von 0,02 g/kg *Yohimbinhydrochlorid* hat in allen Organen Hypovitaminose zur Folge. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 3. 613—15. 1945.) HELLMANN. 4587

E. Frommel, J. Piquet, C. L. Cuénod und M. Loutfi, *Arsen, untersucht im Rahmen der „medikamentösen C-Hypovitaminose“*. VII. Mitt. (VI. vgl. vorst. Ref.) Intramuskuläre Injektionen von täglich 6 mg/kg *NaAsO<sub>2</sub>* haben bei Meerschweinchen eine Hypovitaminose aller großen Organe zur Folge. Am stärksten ist nach 6 Tagen die Leber betroffen, dann folgen Nebennieren, Nieren, Herz, Lungen, Milz u. Gehirn. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 3. 617—19. 1945.) HELLMANN. 4587

Paul R. Cannon, *Zusammenhänge zwischen Eiweißstoffwechsel und Antikörperproduktion sowie Infektionsresistenz*. Zusammenfassender Bericht über Einfl. der Nahrung auf die Synth. der Serumproteine, chem. Zus. n. Serumglobuline u. der Antikörperserumglobuline, elektrophoret. Analyse. Bedeutung des  $\gamma$ -Globulins für die Antikörperbildung, sowie Eigg. der Antikörper. (*Advances Protein Chem.* 2. 135—54. 1945. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Path.) HELLMANN. 4596

M. Polonovski, P. Boulanger und Cl. Oudar, *Das Schicksal der  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -Aminosäuren nach Zufuhr in den Verdauungskanal beim Hund*. Nach den vorliegenden Versuchsergebnissen verhält sich der Organismus des Hundes gegenüber derartigen Verbb. wie gegenüber den opt. Antipoden der natürlichen Aminosäuren; der Ersatz des letzten H durch eine Methylgruppe macht diese Verbb. für den Organismus prakt. unverwertbar. (*C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées* 128. 604—06. 1938.) SCHWAIBOLD. 4596

Raymond Borchers, Clarence P. Berg und Newton E. Withman, *Tryptophanstoffwechsel. X. dl. Die Wirkung der Verfütterung von l(-), dl- und d(+)-Tryptophan, d(-) und dl- $\beta$ -3-Indolylmilchsäure,  $\beta$ -3-Indolylbrenztraubensäure und l(-)-Kynurenin auf die Speicherung von Leberglykogen und die Ausscheidung von Kynurensäure, Kynurenin und Gesamtketonkörpern im Harn*. Durch Fütterungsverss. an Ratten wurde geprüft, ob Verabfolgung von *Tryptophan* an hungernde, n. oder zwecks Erhöhung der Ketonurie mit *Na-Butyrat* gefütterte Tiere die Ausscheidung der *Ketonkörper* bzw. die Bldg. von *Leberglykogen* beeinflusst. Die Wrkg. des *l-Tryptophan* wurde mit derjenigen des *d- u. dl-Tryptophans*, der *Indolylbrenztraubensäure*, *dl- u. d-Indolylmilchsäure* u. des *l-Kynurens* verglichen, einschließlich der Ausscheidung von *Kynurensäure* u. *Kynurenin*. — M e t h o d i k : Kynurensäure wurde durch Ansäuern des Harns mit Schwefelsäure bis zur Kongoröte gefällt. „Kynurenin“ (alle Substanzen, die als *Mercurisulfat-Komplex* aus Harn nach vorheriger Entfernung von Kynurensäure, Aceton u. Acetessigsäure gefällt werden) wurde aus einem Teil des Kynurensäurefiltrats, nach Entfernen der Ketonkörper als Aceton durch Kochen mit Säure, als *HgSO<sub>4</sub>-Komplex* gefällt. Entsprechende Fällungen



bekannter Mengen ergaben, daß 1 mg Komplex 0,23 mg Kynurenin entspricht. Gesamtketonkörper nach VAN SLYKE. Verabfolgung der Testsubstanz stomachal. Ergebnisse: Bei Ratten, die nach 24std. Hungern 0,6 g l-, dl- oder d-Tryptophan täglich erhielten, schien die Ausscheidung der Gesamtketonkörper leicht erhöht gegenüber den Kontrolltieren, was aber wahrscheinlich Verunreinigungen im Aceton-HgSO<sub>4</sub>-Komplex zuzuschreiben ist. Entsprechende Tryptophangaben verringerten die Ketonkörperausscheidung bei den mit Na-Butyrat gefütterten Tieren deutlich. Denselben Effekt bewirkt l-Kynurenin u. Indolylbrenztraubensäure, während d- u. dl-Indolylmilchsäure viel schwächeren Einfl. ausüben. Verfütterung mol. Mengen Ammonchlorid senkte die Ketonkörperausscheidung bei den mit Na-Butyrat gefütterten Ratten ebenfalls, so daß die Annahme berechtigt erscheint, daß NH<sub>3</sub>-Abspaltung u. Harnstoffbdg. aus den getesteten Verbb. teilweise für ihren senkenden Einfl. in der Ketonkörperausscheidung verantwortlich ist. Da aber die Senkung durch Indolylbrenztraubensäure, die nur den Indol-N enthält, ca. ebenso groß ist wie die durch Tryptophan (mit Indol- u. Amino-N) u. durch Kynurenin (mit 2 Amino-N) verursachte, müssen noch andere Faktoren mit hineinspielen. — Substanzen, die die Ausscheidung von Ketonkörpern verringern, produzieren im allg. Glykogen. Aber bei Ratten, die nach 48std. Hungern 0,3 g dl- oder d-Tryptophan oder äquivalente Mengen an dl-Indolylmilchsäure, Indolylbrenztraubensäure bzw. l-Kynurenin 4, 8 12 bzw. 20 Stdn. lang mit 4std. Abstand erhielten, wurden keine Anzeichen für Speicherung von Leberglykogen bemerkt. Das würde bedeuten, daß die Wrkg. dieser Substanzen auf die Körperausscheidung bei mit Na-Butyrat gefütterten Ratten nicht auf ihrer Umwandlung in Glucose oder einem glykogenbildenden Zwischenprodukt beruhen kann. — l-Tryptophan u. l-Kynurenin verursachen ungefähr gleiche Ausscheidung von Kynurensäure u. „Kynurenin“, deren Mengen allerdings nur ca.  $\frac{1}{4}$  der verfütterten Säuren entsprechen. Die gleichzeitige Senkung der Ketonkörperausscheidung beweist, daß der Stoffwechsel des l-Kynurensäure nicht auf seine Umwandlung in Kynurensäure beschränkt ist. dl-Tryptophan produzierte wenig Kynurensäure, d-Tryptophan anscheinend gar keine. Von der verfütterten Indolylmilchsäure wurde etwas mehr als die Hälfte wieder ausgeschieden; gleichzeitige Senkung der Ketonkörperausscheidung läßt auf Verdauung des Restanteils schließen. Indolylbrenztraubensäure wurde umgewandelt in Kynurensäure (anscheinend leichter als für Kaninchen berichtet), aber weniger glatt als l-Tryptophan. (J. biol. Chemistry 145. 657—66. Okt. 1942.) HELLMANN. 4596

**P. L. Pavcek** und **H. M. Baum**, *Die Beziehungen von Cystin zu Achromotrichie*. Aus den Vers. der Vff. ist ersichtlich, daß bei einer 18%ig. Caseindiät durch Zusatz von 75 mg Cystin u. 200  $\gamma$  Pantoensäure pro Tag die nutritive Achromotrichie herabgesetzt werden kann. Die Verabreichung der Caseindiät ohne Cystin genügt nicht. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 47. 271—72. Juni 1941. St. Louis, Mo., Anheuser Busch, Biol. Labor.) BAERTICH. 4596

**K. Takeda**, **K. Temma**, **K. Kubo** und **R. Arizuka**, *Die Bildung von Harnstoff in der foetalen Leber, Niere und Placenta in jedem Monat der Schwangerschaft*. Die Harnstoffbdg. beginnt in diesen Organen plötzlich im 5. Monat u. bleibt bis zum letzten Stadium der Schwangerschaft bestehen. Auch Arginase, die als Faktor bei der Harnstoffbdg. angesehen wird, nimmt plötzlich vom 5. oder 6. Monat an zu. Da die Zellen der foetalen Leber erst mit Fortschreiten der Schwangerschaft differenzieren, hängt die Harnstoffbdg. auch mit der Funktion der Zellen zusammen. Das Verhältnis der Harnstoffbdg. in Leber u. Niere ist wie 2:1. Die Arginasewirksamkeit in der foetalen Leber u. Niere wird durch verschied. oxydierende u. reduzierende Stoffe aktiviert, vor allem durch Mangansulfat, bes. in den frühen Stadien der Schwangerschaft. Bei Schwangerschaftstoxämie ist die Bldg. von Harnstoff u. Arginase in den foetalen Organen normal. (Jap. J. Obstetr. Gynecol. 24. 16—17. April 1941. [nach engl. Auszug ref.]. Osaka, Univ., Gynecol. and Obstetric. Inst.) SCHWAIBOLD. 4596

**M. Leyritz**, *Die Ausscheidung des Harnstoffs auf Grund des Standes des Säure-Basen-Gleichgewichts*. Unters. an einer größeren Anzahl von Patienten ergaben, daß die Harnstoffausscheidung weniger von dem Geh. des Blutes als vom Zustand des Säure-Basen-Gleichgewichts abhängt. Bei Acidose ist die Ausscheidung viel stärker als bei Alkalose; die geringe Konz. bei letzterer wird durch das größere Vol. der Diurese nicht aufgewogen. (Bull. Acad. Méd. 124. ([3.] 105.) 533—41. Mai 1941.) SCHWAIBOLD. 4596

**A. Szent-Györgyi**, *Über die Chemie des Muskels*. Vf. konnte die physiol. Funktion des Muskels mit Bestandteilen des Muskels in vitro wiederholen. Diese in-vitro-Kontraktion ist der Muskelkontraktion in vieler Hinsicht ähnlich. Die Analyse zeigte, daß bei dieser Kontraktion drei Bestandteile des Muskelsaftes tätig sind: das Adenosintriphosphat (ATP), das K u. das Mg. Die fermentative Tätigkeit, d. h. die Fähigkeit, Phosphorsäure von ATP abzuspalten, ist an das Myosin gebunden. Das Myosin ist aber nur unter den Umständen akt., unter denen es assoziiert. Vf. hält es für verfrüht, eine neue Theorie

der Kontraktion aufzustellen, bes. da noch eine Reihe von Fragen ungeklärt ist, wie die, ob die ATP-Spaltung bzw. die Spaltungsenergie zur Kontraktion oder zur Relaxation nötig ist u. wie diese Energie in den Prozeß eingreift. (Schweiz. med. Wschr. 73. 1217—18. 24/9. 1943. Szegedin, Univ., Inst. für med. Chem.) BAERTICH. 4597

**F. Verzár**, *Modell zu einer Theorie der Muskelkontraktion*. An 3 Abb. wird ein Modell zur Kontraktionstheorie des Verf. (vgl. Theorie der Muskelkontraktion, Basel 1943) erläutert. Das Modell zeigt das Zerfallen des *Myosin-Glykogen-K-Symplexes* durch das Herausschleudern des K als Folge des Reizes, die dadurch bedingte Verkürzung des Myosinfadens, die gleichzeitige Ingangsetzung des Glykogenzerfalls, die Rückbeförderung von K durch einen Teilprozeß der Kohlenhydratrestitution, der ganz am Anfang dieser verläuft, u. die bedeutend langsamere Restitution von  $\frac{4}{5}$  des Glykogens durch die Energie der Oxydation von  $\frac{1}{5}$  der entstandenen Milchsäure (Helv. physiol. pharmacol. Acta 1. C 8—10. 1943. Basel, Univ., Physiol. Inst.) HELLMANN. 4597

**E. Lehnartz**, *Über die Bestimmung des Kreatins im Muskel mit der Dinitrobenzotatmethode*. Die störenden Nachteile dieser Meth. werden aufgezeigt (Unbeständigkeit der rotviolettten Reaktionsfarbe, starke Färbung der Dinitrobenzotatlösung). Eine weitgehende Beseitigung beider Störungen wurde durch Pufferung des Reaktionsgemisches mittels Na-Acetat erzielt. Die Anwendung des Verf. zur Best. des Kreatins im Muskel wird beschrieben. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 271. 265—74. 2/12. 1941. Münster, Univ., Physiol.-chem. Inst.) SCHWAIBOLD. 4597

**E. Lehnartz und Ruth Jensen**, *Über die Herkunft des Muskelkreatins*. I. Mitt. (Vgl. vorst. Ref.) Durch vergleichende Verss. wurde festgestellt, daß in Frostmuskelbrei Arginin in Kreatin umgewandelt wird (pH-Optimum 6,6—7,0). Diese Umwandlung erfolgt nur bei Anwendung eines Phosphatpuffers; durch Pufferung mit Borat, Veronal oder Glykokoll wird sie verhindert. Hinweise für das Bestehen einer Umwandlung von Glykokoll in Kreatin wurden nicht erhalten. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 271. 275—88. 2/12. 1941.) SCHWAIBOLD. 4597

**Fritz Menne**, *Über die Herkunft des Muskelkreatins*. II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) In weiteren Verss. wurde festgestellt, daß durch Frostmuskelbrei aus Histidin Kreatin gebildet werden kann; eine Bldg. von Kreatinin wurde nicht beobachtet. Als optimale Versuchsbedingungen erwiesen sich Phosphatpuffer von neutraler Rk. u. Anaerobiose. Bei Temp. von 20 u. 35° hört die Umwandlung nach 3 Stdn. auf. Am meisten Kreatin wird unter aeroben u. anaeroben Bedingungen bei Zusatz von 20 mg Histidin zu 0,5 g Muskel gebildet. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 273. 103—04. 18/3. 1942. Münster, Univ., Physiol.-chem. Inst.) SCHWAIBOLD. 4597

**F. Menne**, *Über die Herkunft des Muskelkreatins*. III. Mitt. (II. vgl. vorst. Ref.) In weiteren Unterss. wurde festgestellt, daß die Kreatinbldg. aus Arginin im Muskelbrei durch anaerobe Versuchsbedingungen nicht gefördert u. durch O<sub>2</sub>-Durchströmung verringert wird. Aus Glykocyamin u. Cholin werden merkbare Mengen Kreatin gebildet, nicht jedoch aus Adenin. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 273. 269—76. 20/5. 1942.) SCHWAIBOLD. 4597

**Johannes Robert Paczowsky**, Die Beeinflussung von Serumtryptasen und weißem Blutbild durch wiederholte mittlere Blutverluste und Reizkörperbehandlung mit Novoprotein und Trypsin. (15 gez. Bl. m. 5 Taf.) 4° (Maschinenschr.) Münster, Med. F., Diss. v. 3/4. 1946.

**Dietrich Staehelin**, Untersuchungen über die selektive Glucose-Resorption nach Adrenalectomie. Basel: Kreis. 1946. (38 S. m. graph. Darst.) 8° Basel, Med. F., Diss. v. 21/12. 1945.

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

**Henry Corsi**, *Therapeutische Anwendung von Thorium X*. Thorium X sendet vorwiegend  $\alpha$ -Strahlen aus. Es eignet sich in Form von Pinselungen mit Legg. in Amylacetat oder A. zur Behandlung bestimmter Hauterkrankungen. Gute Erfolge wurden erzielt bei Alopecia areata u. Psoriasis. Erfolgversprechende Ergebnisse hatte die Behandlung von Nageltrichophytien u. licheninfizierten Ekzemen. Auch bestimmte Formen von Naevus flammeus sprachen gut an, während Capillarnaevi im allg. u. cavernöse Naevi unbeeinflusst blieben. (Lancet 245. 346—48. 18/9. 1943. London, St. Bartolomew's Hosp. and St. John's Hosp.) JUNKMANN. 4604

**H. Herrmann, Sylvia G. Moses und J. S. Friedenwald**, *Der Einfluß von Pantocainhydrochlorid und Chlorbutanol auf Atmung und Glykolyse der Hornhaut*. Es wurden Hornhautpräpp. vom Rind in Ringerphosphatlg. (pH 7,5) verwendet. Pantocain (I) u. Chlorbutanol (II), lösl. Pentobarbital, Phenacain [ $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 = N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ ], Butyn, Atropin u. Cocain hemmen in verschiedenem Grade die Sauerstoffaufnahme der Rinderhornhaut. Ephedrin u. Äthylcarbammat (Äthylurethan) sind ohne Wirkung. Ein sauerstoffaktivierendes Syst., vermutlich Cytochromoxydase, u. die anaerobe Glykolyse



der Hornhaut werden prakt. von I u. II nicht beeinflusst. Die aerobe Anhäufung von Milchsäure jedoch wird durch I u. II sehr gesteigert. (Arch. Ophthalmology 28. 652—60. Okt. 1942. Baltimore, John Hopkins Hospital.) BARZ. 4608

**John Auer und Hugo Krueger**, *Akute Ödemerscheinungen des Pankreas, der Gallenblase und des Magens nach Injektionen von Histamin*. Da die bei akuter Serumanaphylaxie ausgeprägten Ödemerscheinungen in den Unterleibsorganen des Hundes feststellbar waren, erschien es wünschenswert, die Wrkg. von Histamin in dieser Richtung zu untersuchen. Bei 14 Hunden traten nach Injektion einer 0,1%ig. Lsg. von Histaminhydrochlorid in die Jugularvene 6 mal Ödeme des Pankreas, 14 mal der Gallenblase u. 7 mal des Magens auf; sie unterschieden sich grundlegend von denen der Serumanaphylaxie. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 46. 75—78. Jan. 1941. St. Louis, Mo., Univ., School of Med., Dep. of Pharmacol.) BAERTICH. 4608

**A. M. E. Duguid und R. St. A. Heathcote**, *Die pharmakologische Wirkung von Methylphenylpiperidincarbonsäureäthylester*. Vff. beschreiben die Wrkg. des Äthylesters der 1-Methyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäure (*Dolantal*) auf Erythrocyten, Paramaecium, isoliertes Herz u. Eingeweide, gestreckten Muskel, Blutdruck, Respiration u. Eingeweide des intakten Tieres. Die Toxizität ist gering; LD 50 bei der Maus subcutan 150 mg/kg, intravenös 60 mg/kg. Beim Kaninchen intravenös 30 mg/kg. Es ist nicht hämolyt. u. hat keinen Einfl. auf Einzeller. Ferner wirkt es depressiv auf alle Muskelgewebe, antagonisiert die Wrkg. des Acetylcholins auf Herz u. Eingeweide, jedoch geringer als Atropin, u. die Wrkg. des Histamins auf Eingeweide, stärker als Papaverin. Es zeigt antispasmod. Eigg., erniedrigt den Blutdruck, vermindert die Respiration u. kann subcutan, intramuskulär u. intravenös gegeben werden. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 13. 318—31. Okt./Dez. 1940. Cardiff, Welsh National School of Med., Pharmacol. Dep.) KORTE. 4608

**H. Bruce Collier und Della A. Allen**, *Die hämolytische Wirkung von Phenothiazinderivaten*. (Vgl. auch C. 1945. I. 787.) Photoelektrometr. Best. der Hämolysegeschwindigkeit an Erythrocyten von Pferd u. Schaf unter dem Einfl. von Saponin oder *Lyssolecithin*. Beide Hämolysen werden beim Pferd durch *Phenothiazon*, *Thiazin-8-methylsulfoniumperchlorat* u. durch das K-Salz des Ausscheidungsprod. (*Leukophenothiazonschwefelsäure*) stark beschleunigt, während Schaferythrocyten ziemlich unempfindlich sind. Die anti-hämolyt. Wrkg. von Serumzusätzen wirkte sich auch in Ggw. der untersuchten Stoffe aus. Auch die Hämolyse durch *gallensaure Salze* wurde beim Pferd durch *Phenothiazon*, wenn auch nur schwach, beschleunigt. Eine Verstärkung der Wrkg. des *Phenothiazons* durch Lichteinfl. war nicht nachweisbar. Es wird diskutiert, ob die beim Pferd im Gegensatz zu dem Verh. anderer Tierarten als Nebenwrkg. nach *Phenothiazin* beobachtete Hämolyt. Anämie vielleicht auf die Beschleunigung der Hämolyse durch verschied. Hämolytine durch die Stoffwechselprodd. des *Phenothiazins* zurückzuführen ist. (Canad. J. Res., Sect. D 20. 283—90. Okt. 1942. Montreal, McGill Univ., Inst. of Parasitology.) JUNKMANN. 4608

**Roberto Jacovacci**, *Therapie der Tertiana benigna mit Acridinverbindungen*. Beschreibung der Ergebnisse, die bei 24 Primär- u. 55 Recidivmalariafällen durch Gaben von „*Italchina*“ (2-Oxymethyl-6-chlor-9- $\alpha$ -diäthylamino- $\delta$ -pentylaminoacridin-Dihydrochlorid) (I) erzielt wurden. Die nach Verwendung von I beobachtete Seltenheit des Recidiv (13 Fälle) wird hervorgehoben u. die Grundlage der vermutlichen Wrkg. von I wird erklärt. (Riv. Malariologia 20. 294—300. Juli/Aug. 1941.) BARZ. 4616

**Charry**, *Betrachtungen über die Behandlung offener Kriegerfrakturen mit Phenol*. Bei Kriegerverletzten mit offenen Frakturen wurde die Behandlung mit *Phenol* durchgeführt u. gleichzeitig das Verh. der roten u. weißen Blutkörperchen verfolgt. Dabei wurden in Fällen großer infizierter Gelenkwunden bei schlechtem Allgemeinzustand trotz schwerster Anämie, die Bluttransfusionen erforderte, nahezu n. Werte für die Polynucleären gefunden. Bei 11 Verletzten lagen die Werte der polynucleären Neutrophilen zwischen 40—46% u. in 3 Fällen darunter. (Ann. Méd. légale, Criminol., Police sci., Méd. soc., Toxicol. 23. 45—47. März/April 1943.) LANGECKER. 4619

**Kr. Gudaitis**, *Die Sulfonamide und ihre therapeutische Bedeutung*. Überblick an Hand von 47 Literaturangaben. (Lietuviškoji Med. 25. 66—90. Febr. 1944.) BARZ. 4619

**Alvise Peresson**, *Über Sulfonamidverbindungen bei Munderkrankungen*. Bericht über die Wirksamkeit der Verbb. bei den spezif. Formen von Mundschleimhauterkrankungen, bes. von *Tibatin* u. *Marfanil*. Empfohlen wird die lokale Anwendung. (Giorn. Med. militare 91. 207—12. März 1943. Iccici, Infermeria presidiaria.) ROTHMANN. 4619

**Gyd. Antanina Kaminskiené**, *Sulfidinbehandlung der Lungenentzündung bei Säuglingen*. 177 Fälle von Bronchopneumonie (Kinder bis 15 Monate). Bei 100 mit *Sulfidin* (2-p-Aminobenzolsulfonamidopyridin) behandelten Fällen betrug die Mortalität 25%, in 77 Fällen ohne Sulfidinbehandlung 37%. Rachitis erhöhte die Mortalität. Sulfidin

drückte das Fieber binnen 1—5 Tagen in 66% der Fälle. Gegen Komplikationen (Otitis, Pleuraexsudat) war Sulfidin wirkungslos. Die üblichen Gaben von 0,1 g pro kg Körpergewicht u. pro Tag, auf 6 gleiche Gaben verteilt u. 4stündlich in 1%ig. HCl verabreicht, wurden von den Kindern ausnahmslos gut vertragen. (Lietuviškoji Med. 23. 790—99. 1942.)

BARZ. 4619

Morris Fogel, *Die Behandlung von Pneumonie mit Sulfapyridin*. 44 Fälle, durchschnittliche Gesamtgabe in unkomplizierten Fällen 20,95 g, in komplizierten Fällen 30,1 g, 4 Todesfälle. (New York State J. Med. 41. 122—25. 15/1. 1941. Brooklyn.)

BARZ. 4619

Edward S. Rogers, David D. Rutstein und Alexander D. Langmuir, *Die spezifische Behandlung der Pneumonie unter besonderer Berücksichtigung der Chemotherapie und des Antipneumokokkenserums*. Überblick über die Anwendung von Sulfapyridin u. Sulfathiazol u. der Serumtherapie. Dosierung, Kontraindikation, tox. Nebenwirkungen. (New York State J. Med. 41. 111—17. 15/1. 1941. Londonville u. Albany, N. Y.)

BARZ. 4619

Ralph L. Dourmashkin und Morris Worton, *Anurie infolge vollständiger doppelseitiger Ureterverstopfung durch Konkreme als Folge der Verwendung von Sulfapyridin gegen Pneumonie*. Bericht über einen Fall von Anurie, der durch vollständigen Verschluss der beiden Ureter durch Konkreme entstand. Der Patient hatte nur 6,5 g Sulfapyridin gegen Pneumonie erhalten. Durch Kathetern gelang die völlige Wiederherstellung. Sulfapyridin neigt sehr zur Bldg. von Acetylsulfapyridin-Konkrementen, die sich in den Harnwegen ablagern. Hämaturie ist kein Beweis für eine durch Sulfapyridin entstandene tox. Nephritis, sondern ist die Folge von Geweberissen in den Harnwegen. (New York State J. Med. 41. 146—49. 15/1. 1941. New York City.)

BARZ. 4619

R. J. V. Pulvertaft, *Lokalbehandlung von Kriegsverletzungen mit Penicillin*. Kurzer Bericht über die Lokalbehandlung von Kriegsverletzungen mit Penicillin, Na u. Ca. 15 Fälle werden im Detail wiedergegeben. Die Resultate waren vorzüglich. Grampositive Keime einschließend Clostridien, Staphylokokken, Streptokokken u. Corynebakterien verschwanden rasch aus den Wunden, während gramnegative unbeeinflusst blieben. Einbringen des Penicillinpulvers in Hirnabszesse hatte keine nachteiligen Folgen. Auch mit steril filtrierten Kulturfiltraten von Penicillium notatum lassen sich Erfolge erzielen. Ein App. zur kontinuierlichen Berieselung von Wunden unter gleichzeitiger Absaugung des Wundsekretes wird beschrieben. (Lancet 245. 341—46. 18/9. 1943. RAMC, Central Pathol. Labor.)

JUNKMANN. 4619

Charles Aubertin, *Behandlung der Insuffizienz des linken Ventrikels mit C-Digilanid*. 30 Kranke mit Insuffizienz des linken Ventrikels bei regelmäßigem Puls auf der Basis einer luet. Aortitis oder rheumat. Aorteninsuffizienz erhielten 5 intravenöse Injektionen von C-Digilanid (I) (die erste 2 ccm = 0,4 mg, die 4 anderen 4 ccm = 0,8 mg) u. zeigten eine sehr beachtliche u. schnelle Besserung. I bewirkt eine langanhaltende Diurese, die 10—12 Tage nach der Kur forbesteht, die Lungenstauung schwindet, ebenso die Leberschwellung, ähnlich wie bei der Digitaliswrkg. auf totale Asystolie. Auch bei der chron. Linksinsuffizienz tritt eine diuret. Wrkg. auf, Dyspnoe u. Anfälle von cardialem Asthma schwinden, die Cyanose bleibt unbeeinflusst. Die Schlagfolge wird verlangsamt, der Aortendruck sinkt. Extrasystolen schwinden, Leber- u. Herzvol. nehmen ab. Im Vgl. mit Ouabain ist letzteres in gewissen Fällen überlegen, in manchen Fällen hat I dank seiner starken verlangsamennden u. diuret. Eigg. eine stärkere Wirkung. Es empfiehlt sich daher eine alternierende Anwendung von Ouabain u. I. (Presse méd. 51. 29—30. 30/1. 1943. Paris.)

LANGECKER. 4623

Octav Costachel, *Der Einfluß des Histidins auf das Säure-Basengleichgewicht bei Magengeschwüren*. Bei Kranken mit Magengeschwüren steigt nach Coffeingaben die Blutacidität (Absinken der Alkalireserve). Da bei Gesunden die Alkalireserve sich nur wenig ändert, nimmt man an, daß bei Magengeschwüren die Erzeugung der Magensäure schwankt. Bei Gesunden erreicht man die Alkalisierung des Harns (auf pH 8) mit 5 g NaHCO<sub>3</sub>, bei Uleuskranken überhaupt nicht, auch dann nicht, wenn keine Hyperacidität des Magensaftes vorliegt. — Nach 20 Histidininjektionen (zu 5 cm<sup>3</sup>, 4%ig. Lsg.) erreicht man diese Harnalkalisierung auch bei Kranken mit Magengeschwüren. Vf. schließt darauf, daß das Histidin nicht nur analget. wirkt, sondern daß es den Mineralstoffwechsel wieder normalisiert, wodurch sich die Magensaftsekretion vermindert. (Rev. méd. chirurg. 53. 268—76. 1942.)

BARZ. 4628

Aricescu Constantin und Stoinescu Mircea, *Die Behandlung der nervösen Komplikationen des Alkoholismus mit Strychnin*. Man behandelt alle durch Alkoholismus bedingten nervösen Komplikationen, selbst die im Anfangsstadium befindlichen Geistesstörungen des Alkoholismus nach einer sehr wirksamen Meth. durch längere Zeit verabreichte, anfangs hohe Strychningaben, die dann stufenweise gesteigert u. langsam herabgesetzt



werden. Bzgl. der nervösen u. psych. Störungen des Alkoholismus ist die Behandlung erfolgreich, nach Ansicht der Vff. ist aber eine dauernde Entwöhnung von Alkohol nicht mit Sicherheit gewährleistet. (Miscarea med. română (Acta med. rom.) 15. 423—28. Aug. 1942. Arad, Spitalul Central.) BARZ. 4628

**Ph. Pagniez**, *Behandlung des Delirium tremens mit Magnesiumsulfatinjektionen*. Vf. berichtet über Verss., die **Delmas-Marsalet, Lafon** u. **Faure** (J. Med. Bordeaux Sud-Ouest, [1942]) zur Behandlung des Delirium tremens angestellt haben. Sie empfehlen, morgens u. abends 10 ccm 15% ig. sterile MgSO<sub>4</sub>-Lsg. langsam zu injizieren. Die Behandlung dauert 2—10 Tage. Bei 45, davon 23 schweren Fällen sprachen 86% gut an. (Besserung des Allgemeinzustandes, Besserung der Diurese, Verminderung der Azotämie, Schwinden der Halluzinationen). Die Autoren nehmen eine Beeinflussung des Gehirndemens an. (Presse méd. 50. 456. 11/7. 1942) LANGECKER. 4628

**Salvatore de Simone** und **Edoardo Zanettini**, *Über eine neue Methode der Heilung von Scabies*. Es wird die Verwendung einer 10<sup>0</sup>/<sub>100</sub> ig. Chlorlsg. hierfür empfohlen. (Giorn. Med. militare 91. 213—18. März 1943.) ROTHMANN. 4628

**C. H. Flodén**, *Prüfungsergebnisse einer Krätzebehandlung mit einmaliger Anwendung, die in der poliklinischen Abteilung für Dermatologie und Venerologie des Militärspitals gewonnen wurden*. Nach Xanthocabin (einem Diäthylzanthogenpräp.) wurde an 206 Fällen bei einmaliger Anwendung in 40% der Fälle eine Hautreizung beobachtet, was auf den hohen Vaselingeht. bezogen wird, der andererseits den Vorteil eines besseren Hautkontaktes gewährt, was den günstigen Erfolg von 91% Heilungen erklärt. *Tenurid*, ein Tetraäthylthiuramdisulfid, zeigte geringere Hautreizung, führte jedoch nur in 68% von 233 Fällen zur Heilung. *Thiosan*, ein Tetraäthylthiurammonosulfidpräp., führte in 62% von 192 Fällen zur Heilung u. in 31% zu Hautschäden. (Acta dermato-venereol. [Helsingfors] 27. 76—78. 1946.) LANGECKER. 4628

**Ch. Paul, F. Coste, E. Peyre** und **L. Truffert**, *Über eine Reihe von Vergiftungen mit Natriumnitrit*. Nach dem Genuß von Suppe kam es bei mehreren Kindern zu Vergiftungserscheinungen wie Dyspnoe, Cyanose u. Asphyxie (Tod bei einem 2jährigen Kind). Die älteren Kinder erholten sich unter O<sub>2</sub>-Versorgung rasch. Das zur Suppe verwendete Salz (3 Proben) enthielt neben NaCl 93%, 32% u. 2,5% NaNO<sub>2</sub>. In den Eingeweiden des verstorbenen Kindes sowie in den Ausscheidungen der überlebenden konnte Nitrit nachgewiesen werden. Methämoglobin ließ sich im Blut nicht feststellen. (Ann. Méd. légale, Criminol., Police sci., Méd. soc., Toxicol. 22. 161—66. Juli/Okt. 1942.) LANGECKER. 4650

**H. Griffon, L. Dérobert** und **J.-J. Gillon**, *Drei neue Methylalkoholvergiftungen*. Beschreibung von 3 akuten Vergiftungen durch Genuß von Methylalkohol, von denen eine tödlich ausging. (Ann. Méd. légale, Criminol., Police sci., Méd. soc., Toxicol. 22. 152. Mai/Juni 1942.) LANGECKER. 4650

**Louis Truffert**, *Die schwere Alkoholvergiftung*. I. Mitt. *Allgemeine Untersuchungen*. Die Gründe für die Widersprüche hinsichtlich der Beziehungen zwischen Alkoholämie u. Grad der Vergiftung sind: die Verwechslung zwischen volumetr. u. gravimetr. Angaben, die in einer Tabelle klargestellt werden; bei den Bestimmungsmethoden werden alle flüchtigen reduzierenden Verb. erfaßt. Zwischen Tierverss. u. Beobachtungen am Menschen bestehen bes. infolge der Gewöhnung große Differenzen. Fäulnisprozesse führen zur Entstehung flüchtiger reduzierender Verb. einerseits u. andererseits zum Verschwinden von Alkohol. Urotropin bzw. Formaldehyd, Ae., Aceton u. Somnifen beeinflussen die Bestimmung. Ingesta verzögern die Aufnahme. Es werden die Beziehungen zwischen Alkoholämie u. den einzelnen Vergiftungsstadien ausführlich dargestellt u. mit Zahlen belegt, ferner die Verteilung des A. in den Organen, Liquor, Harn, Speichel, Eingeweiden u. Ausatemluft besprochen u. neben der Darst. der bekannten Blutbestimmungsmeth. eine solche für die Best. in der Ausatemluft entwickelt. (Ann. Méd. légale, Criminol., Police sci., Méd. soc., Toxicol. 21. 1—26. Okt. 1941.) LANGECKER. 4650

**Louis Truffert**, *Die schwere Alkoholvergiftung*. II. Mitt. *Einfluß kleiner Alkoholgaben auf psychotechnische Prüfungen*. (I. vgl. vorst. Ref.) An 3 aufeinanderfolgenden Tagen wurden psychotechn. Verss. (Reaktions- u. Erholungszeit, verteilte Aufmerksamkeit, Aufnahmegeschwindigkeit, Koordination der Handbewegungen u. dynamometr. Kraft) durchgeführt. Als Vergleichszahlen dienten die Werte des 3. Tages vor der Alkoholaufnahme. Die Sättigung des Organismus wurde durch Alkoholbestimmungen in Blut u. Speichel geführt. Es wurden 0,5 u. 1,0 g A. je kg verabreicht. Bei den meisten Personen hat eine schwache Alkoholgabe einen ungünstigen Einfl. auf bestimmte Reflexe, die bei Mengen von 0,5 g/kg immer auftreten. Die Empfindlichkeit der Personen spielt eine große Rolle. Bei einem Blutalkoholgehalt von 0,5—2,0<sup>0</sup>/<sub>100</sub> sind klin. u. psychotechn. Unters. angezeigt. (Ann. Méd. légale, Criminol., Police sci., Méd. soc., Toxicol. 21. 73—81. Dez. 1941.) LANGECKER. 4650

**C. Zosin**, *Betrachtungen über zwei Vergiftungsfälle mit Bleitetraäthyl*. 2 Fälle (10 Jahre, 32 Jahre) von akuter Vergiftung mit Bleitetraäthyl, das eingeatmet wurde. Infolge der Lipoidlöslichkeit des Bleitetraäthyls zeigten sich in dem einen Fall bereits wenige Stdn. nach der Einatmung deutliche psychomotor. Störungen, die erst nach 6 Wochen verschwanden. Im 2. Fall traten die ersten Vergiftungssymptome (psych. Störungen) erst nach 20—25 Tagen auf. (Rev. méd. chirurg. 53. 466—74. 1942.) BARZ. 4650

**O. Noetzel**, *Tödliche Vergiftung mit Äthylenchlorid*. Die Vergiftung erfolgte nach Genuß des Haarpflegemittels „Frikol“, wie die Unters. eindeutig ergab. Das Frikol enthielt laut Analyse überwiegend Äthylenchlorid, das bei innerer Anwendung nur bis zu einer täglichen Maximaldosis von höchstens 3.0 g verträglich ist. Nach dem angewandten Verf. waren noch 5 mg Äthylenchlorid nachweisbar. Nach anfänglichem Erbrechen, Durchfall u. tiefer Bewußtlosigkeit trat der Tod nach ca. 6 Stdn. ein. (Chemiker-Ztg. 68. 146—47. 16/8. 1944. Breslau, Städt. Chem. Unters.-Amt.) BARZ. 4650

**René Henry (de Joinville-le-Pont)**, *Schwere Trichloräthylenvergiftung durch versehentliche perorale Aufnahme*. Aus einem Glas, in welchem sich das Metallreinigungsmittel „Trichlor“ befand, wurde versehentlich ein Schluck Trichloräthylen genommen. Es entwickelte sich nach 8 Stdn. ein Lungenödem, u. nach 14 Stdn. kam es zu corticalen u. bulbären Reizerscheinungen. Die Ausatemluft roch lange Zeit nach Trichloräthylen. In der Behandlung erwiesen sich Bicarbonatinjektionen als vorteilhaft (0,15 g NaHCO<sub>3</sub> u. 0,1 g NaCl je 20 cm<sup>3</sup>). (Ann. Méd. légale, Criminol., Police sci., Méd. soc., Toxicol. 24. 23—25. Jan./Febr. 1944.) LANGECKER. 4650

**Merville, A. Marchand-Alphant und M. Marchand-Alphant**, *Tödliche Vergiftung durch Trichloräthylen*. (Vgl. vorst. Ref.) Todesfall nach Einatmung von Trichloräthylen (I) durch tox. Asphyxie. I wirkte als Anästheticum. Der Tod erfolgte durch mechan. bedingte Asphyxie. (Ann. Méd. légale, Criminol., Police sci., Méd. soc., Toxicol. 23. 167—70. Nov./Dez. 1943.) LANGECKER. 4650

**E. Rothlin**, *Ergebnisse tiereperimenteller Untersuchungen über den Vergiftungsverlauf nach Phosgen und Yperit*. Vf. hat versucht, das Vergiftungsbild durch Phosgen (I) u. Yperit (II) differenzierend zu charakterisieren. Verschieden verhalten sich der zeitliche Ablauf der Vergiftung, die Auswirkungen der lokalen u. Resorptionserscheinungen, die nicht nur für II, sondern auch für I bestehen. Gemeinsam ist die lähmende u. schädigende Wrkg. auf die Gefäße, bes. auf die Capillaren, wodurch Hyperämie u. Stase sowie Blutungen u. Ödeme entstehen. I ist mit der Wirkungsweise eines Pharmakons zu vergleichen, das das krit. Maximum relativ rasch erreicht u. über den Ausgang der Vergiftung entscheidet. Trotz Brüskierung des Gesamtorganismus, bes. der Lungen u. somit indirekt des Kreislaufs, klingt aber die Wrkg., sei es infolge rascher Zerstörung oder Ausscheidung, relativ schnell ab. Die Wrkg. des reinen I hat mehr reversiblen Charakter. Die Wrkg. des II gleicht mehr jener gewisser giftiger anorgan. Körper, wie As, Pb u. Hg, deren Verlauf sich schleichend u. intensiver gestaltet. Charakteristisch ist das Auftreten von zwei krit. Phasen, in denen die Todesfälle auftreten; konform damit verlaufen ausgesprochene Magen- u. Magen-Darm-Veränderungen neben den starken Schädigungen durch Resorptionswrkg., wobei die Lunge oft unerwartet geringe Veränderungen aufweist. II hat eine ausgesprochene Tendenz zu irreversiblen Schädigungen. (Schweiz. med. Wschr. 73. 1205—10. 24/9. 1943. Basel, Sandoz A.-G., Pharmakol. Labor.) BAERTICH. 4650

**R. S. Aitken**, *Wirkungen einer Exposition gegen Senfgas durch Unfall*. Kurzer klin. Bericht über die Folgen einer längeren Exposition (6—8 Stdn.) gegen relativ niedrige Konz. von Senfgas mit den üblichen Erscheinungen (Erbrechen, Reizwrkgg. an Haut u. Schleimhäuten ohne nachfolgende Infektionen u. schwerere Komplikationen). (Lancet 245. 602—03. 13/11. 1943. Aberdeen, Univ., and Royal Infirmary.) JUNKMANN. 4650

**James W. Jordon, Frank A. Dolce und Earl D. Osborne**, *Dermatitis der Hausfrauenhände. Rolle der Seife für ihre Ätiologie und Methode zu ihrer Verhütung*. Vielfach werden Dermatitis der Hände, bes. von Hausfrauen, durch den Gebrauch von Seifen hervorgerufen. Die Seifendermatitis ist meist vesikulär, meist an den Streckseiten der Finger lokalisiert, sie neigt zu Besserungen bei warmer Witterung u. schwankt im Verlauf je nach der Intensität der Einw. der betreffenden Seifen. Verwechslung mit Dermatomykosen ist möglich. Verhütung u. Behandlung ist durch Tragen von Baumwollhandschuhen u. darüber Gummihandschuhen während der Hausarbeiten u. durch indifferente Umschläge u. Salbenbehandlung möglich. Die Verhütungsmaßnahmen werden jedoch auf die Dauer als lästig empfunden. Die Verwendung verschied. Alkylsulfonate u. Arylalkylsulfonate als Seifenersatz sowie deren Vorzüge u. Nachteile werden besprochen. (J. Amer. med. Assoc. 115. 1001—06. 21/9. 1940. Buffalo, Univ., School of Med., Dep. of Dermatol. and Syphilol.) JUNKMANN. 4650



**Y. Pêcher**, *Einige aktuelle Probleme der Lungensilicose*. Das in die Lungenalveolen eingedrungene Si führt zu einer Veränderung der mit Staub beladenen Histiocyten, die sich an Stelle der Lymphstase anhäufen; hier kommt es nach Umwandlung in koll. Si zu einer sklerosierenden Wirkung. Si begünstigt die tuberkulöse Infektion u. drückt ihr einen besonderen Verlauf auf. Durch Makrophagenmobilisierung erleichtert es die Bacillenausbreitung u. steigert die lokale Virulenz. In der Prophylaxe sind staubverhütende Maßnahmen wichtig. Man hat auch empfohlen, andere Staubarten, bes. Al inhalieren zu lassen, die die Si-Teile umhüllen. Alle für Tuberkulose anfälligen Individuen u. solche mit chron. Lungenprozessen sollen aus Si-Betrieben entfernt werden. (Presse méd. 50. 246—49. 4/7. 3. 1942.) **LANGHECKER. 4671**

**Dervillée**, *Gewerbliche Vergiftungen durch Bleiarsenat*. Überblick über Quellen der Pb-Arsenat-Vergiftung, ihre Ätiologie u. Symptomatologie. (Progr. méd. 69. 741—42. 747. 18/10. 1941.) **BARZ. 4671**

**Rudolf Meyer**, Über den Einfluß alkalischer Lösungen auf die menschliche Haut. (12 gez. Bl. m. eingekl. graph. Darst.) 4<sup>o</sup> (Maschinenschr.) Leipzig, Med.F., Diss. v. 8/8. 1946.

**Ottomar Reichelt**, Beiträge zur Kenntnis der Sulfonamidnebenwirkungen. (36 gez. Bl.) 4<sup>o</sup> (Maschinenschr.) Halle, Med.F., Diss. v. 24/4. 1946.

**Agnes Reichert**, Trichloräthylenvergiftung. (42 gez. Bl.) 4<sup>o</sup> Münster, Med.F., Diss. v. 16/1. 1946.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**Tide Water Associated Oil Co.**, Bayonne, N. J., übert. von: **Charles C. Winding**, Ithaca, N. Y., V. St. A., *Adsorbierendes Magnesiumsilicat*. Aus einer wss. Alkalisilicatlg. wird durch Zusatz einer CaCl<sub>2</sub>-Lsg. Ca-Silicat gefällt, welches bei 300—600<sup>o</sup> getrocknet u. dann auf die gewünschte Teilchengröße gemahlen wird. Das Mahlgut wird zwecks Austauschtes der Ca-Ionen gegen Mg-Ionen mit einer wss. Mg-Salz-Lsg. ausgelaugt. Das erhaltene Mg-Silicat dient als Entfärbungsmittel beim Perkolieren. (A. P. 2 364 015 vom 10/1. 1942, ausg. 28/11. 1944.) **HOFFMANN. 4791**

**Knoll Akt.-Ges. Chemische Fabriken**, Deutschland, *Extraktion ohne Zerstörung organischer Substanz*. Pflanzliche oder tier. Stoffe extrahiert man vorteilhaft bei Temp. unter 30<sup>o</sup> mit fl. SO<sub>2</sub>. Man extrahiert 100 (g) Rhizoma Curcumae in Pulverform mit PaE. u. versetzt dann die so entfettete Droge mit 350 cm<sup>3</sup> fl. SO<sub>2</sub>. Nach mehrmaligem Schütteln läßt man ca. 3/4 Stde. stehen u. filtriert durch ein Faltenfilter. Die erste Extraktion ergibt nach dem Verdampfen unter vermindertem Druck 7,6, die zweite 0,2 u. die dritte 0,05 eines braunen, trockenen, leicht pulverisierbaren Extraktes, der unter dem Mikroskop kristalline Struktur zeigt. — Die Extraktion der folgenden, gegebenenfalls einer geeigneten Vorbehandlung unterworfenen Substanzen mit fl. SO<sub>2</sub> ist beschrieben: Kaffee; Herba Ephedrae; Herba Nicotianae; Rhizoma Rhei; Flores Chamonillae; Cortex Chinae; Flores Pyrethri insecticidi; Fructus Cardamomi; Rhizoma Zingiberis; Rhizoma Fridia; Herba Santa; Folia Menthae Piperitae; Rückstand von eingedampftem u. sauer hydrolysiertem viel Östrin enthaltendem Stutenharn (ca. 80% der wirksamen Gesamtsbstanz ist im Extraktionsrückstand enthalten); Leberöl mit einem hohen Geh. an Vitamin A; Pericarpium aurantii; Trockenhefe. (F. P. 906 251 vom 2/8. 1944, ausg. 28/12. 1945. D. Prior. 28/5. 1943.) **ROICK. 4791**

**I. Ubbertus Cozijnsen**, Holland, *Bereitung von Präparaten aus Heidelbeeren (Fructus myrtilli)*. Man trennt zunächst den Fruchtsaft ab, vorzugsweise durch Auspressen der frischen Beeren, u. trocknet den Preßkuchen, z. B. mit trockener u. warmer Luft. Dieser kann zur Herst. von Extrakten verwendet werden. — *Heil-, Nahrungsmittel usw.* (F. P. 902 063 vom 21/2. 1944, ausg. 17/8. 1945.) **DONLE. 4791**

**I. R. Geigy Akt.-Ges.**, Schweiz, *Herstellung von basischen Estern von  $\alpha$ -substituierten Aralkylalkoholen*, dad. gek., daß man in  $\alpha$ -Stellung durch mindestens einen KW-stoff-Rest substituierte Aralkylalkohole oder ihre funktionellen Derivv. nach an sich üblichen Methoden in N-disubstituierte Aminoalkylester überführt. Z. B. kann man die Ester  $\alpha$ -substituierter Benzylalkohole, wie die Halogenide, mit Salzen von N-disubstituierten aliphat. Aminosäuren oder die Ester von aliphat. Aminosäuren mit  $\alpha$ -substituierten Benzylalkoholen oder die Metallverb. von  $\alpha$ -substituierten Benzylalkoholen mit bas. substituierten aliphat. Säuren umsetzen. Weiter können die Aralkylalkohole mit Carbonsäuren, die an Stelle der gewünschten Aminogruppe einen austauschbaren Substituenten enthalten, umgesetzt u. in die Reaktionsprodd. die Aminogruppen eingeführt werden. Es ist auch möglich, zunächst prim. oder sek. Aminogruppen einzuführen u. diese zu tert. Gruppen weiter zu substituieren, usw. — Z. B. erhitzt man ein Gemisch von 12 (Teilen)  $\beta$ -diäthylaminopropionsaurem Ag u. 10  $\alpha$ -Brom-n-butylbenzol in 100 A. 6 Stdn. am Rückfluß, dampft im Vakuum ein, löst den Rückstand in verd. HCl, extrahiert mit Ae., filtriert die wss. Lsg., kühlt sie, macht sie mit KOH alkal., nimmt die freigesetzte Base in Ae. auf

u. destilliert. Kp.<sub>12</sub> 170—171°. — Aus *n*-Propyl-*p*-methylphenylcarbinol (I) u.  $\beta$ -Brompropionsäurechlorid (II) in Ae. u. in Ggw. von Pyridin  $\beta$ -Brompropionsäure-*n*-propyl-*p*-methylphenylcarbinolester, Kp.<sub>0,2</sub> 117—122°. Hieraus mit Diäthylamin (III) eine Base vom Kp.<sub>0,1</sub> 121—128°. I, Kp.<sub>12</sub> 110—116°, wird durch Einw. von *p*-Toluyaldehyd auf *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>MgBr gewonnen. — Aus II u. *n*-Propyl-3,4-dimethylphenylcarbinol  $\beta$ -Brompropionsäure-*n*-propyl-3,4-dimethylphenylcarbinolester (IV), Kp.<sub>0,1</sub> 127—129°; hieraus mit III eine Base vom Kp.<sub>0,05</sub> 125—128°. Man kann auch IV zunächst mit NH<sub>3</sub> umsetzen u. das Prod. dann äthylieren, gegebenenfalls bis zur quaternären Verbindung. — Aus II u. *n*-Propyl- $\alpha$ -naphthylcarbinol  $\beta$ -Brompropionsäure-*n*-propyl- $\alpha$ -naphthylcarbinolester, Kp.<sub>0,1</sub> 155—162°; hieraus mit III eine Base vom Kp.<sub>0,1</sub> 167—171°. — Aus II u. *n*-Propyl-*p*-chlorphenylcarbinol  $\beta$ -Brompropionsäure-*n*-propyl-*p*-chlorphenylcarbinolester, Kp.<sub>0,1</sub> 121—124°. Mit III eine Base vom Kp.<sub>0,1</sub> 121—124°. Analoge Prodd. mit Dimethyl-, Dipropyl- u. Dibutylamin. — Aus II u. Isobutylphenylcarbinol (V) ein Prod., das mit III eine Base vom Kp.<sub>0,9</sub> 138—140° ergibt. Mit Dimethylamin ein analoges Prod., Kp.<sub>1,2</sub> 138—140°. — Aus V u. Chloracetylchlorid Chloressigsäureisobutylphenylcarbinolester, Kp.<sub>12</sub> 145—148°; hieraus mit III eine Base vom Kp.<sub>12</sub> 162—164°. — Aus Isobutyl-3,4-dimethylphenylcarbinol (VI) u. II ein Prod., das mit III zu einer Base vom Kp.<sub>0,15</sub> 140—142° umgesetzt wird. VI vom Kp.<sub>12</sub> 125—134° aus äquimol. Mengen 3,4-Dimethylbenzaldehyd u. Isobutyl-MgBr. — Aus *n*-Butyl-3,4-dimethylphenylcarbinol in analoger Weise  $\beta$ -Brompropionsäureester von *n*-Butyl-3,4-dimethylphenylcarbinol, Kp.<sub>0,3</sub> 141—143°, dann der entsprechende  $\beta$ -Diäthylaminopropionsäureester, Kp.<sub>0,1</sub> 132—136°. — Aus Cyclohexylphenylcarbinol u. II  $\beta$ -Brompropionsäureester von Cyclohexylphenylcarbinol, Kp.<sub>0,1</sub> 139—142°; dann mit III eine Base, Kp.<sub>0,03</sub> 151—156° (Hydrochlorid, F. 192—194°). — In entsprechender Weise wird der  $\beta$ -Diäthylaminopropionsäureester, Kp.<sub>0,1</sub> 131—135°, von Cyclohexyl-*p*-methylphenylcarbinol, Kp.<sub>0,2</sub> 165°, gewonnen, das aus *p*-Toluyaldehyd u. Cyclohexyl-MgBr entsteht. — Die Prodd. haben eine ähnliche antispasmod. Wrkg. wie Atropin, bes. auf die glatte Eingeweidemusculatur, ferner eine papaverinartige sowie eine anästhesierende u. zum Teil auch baktericide Wirkung. (F. P. 898 246 vom 22/9. 1943, ausg. 13/4. 1945. Schw. Prior. 23/9. 1942.) DONLE. 4807

I. R. Geigy Akt.-Ges., Schweiz, Basische Ester aliphatischer tertiärer Carbonsäuren, farblose Öle, die in an sich üblicher Weise hergestellt werden können, besitzen eine dem Atropin oder Papaverin vergleichbare neurotrope Wirksamkeit. — Man erhitzt 9 (Teile) Methyl-di-*n*-propyleessigsäurechlorid unter Rühren mit 6-Diäthylaminoäthanol (I) auf 180°, gibt W. zu der klaren u. gelbbraunen Lsg., äthert die wss. Lsg. mehrere Male aus, setzt die Base mit konz. NH<sub>3</sub> in Freiheit, nimmt in Ae. auf, wäscht mit W., trocknet u. dest. das Lösungsm. ab. In ähnlicher Weise wie der erhaltene Di-äthylaminoäthanoles-ter (Kp.<sub>11</sub> 133—136°) der Methyl-di-*n*-propyleessigsäure (II) können weitere Ester mit den folgenden Kpp. hergestellt werden aus II u.: Dimethylaminoäthanol, Kp.<sub>11</sub> 115—118°; Dimethylaminopropanol (III), Kp.<sub>11</sub> 129—132°; Diäthylaminopropanol (IV), Kp.<sub>11</sub> 147 bis 150°; Piperidinoäthanol, Kp.<sub>11</sub> 155—157°; Piperidinopropanol, Kp.<sub>11</sub> 168—174°; *m*-Dimethylaminocyclohexanol, Kp.<sub>0,1</sub> 148—152°. — Man erhitzt 24 Stdn. unter Rühren 16 Methyläthyl-*n*-butyleessigsäure (IVa) mit 14  $\beta$ -Chloräthyläthylamin u. 20 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 250 Raumteilen trockenem Äthylacetat (a) zum Sieden, läßt erkalten, filtriert das KCl ab, wäscht mit a, extrahiert die vereinigten a-Lsgg. mit verd. HCl, extrahiert dann die saure Lsg. mit Ae., macht die Base mit einer K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. frei, äthert aus, trocknet u. treibt den Ae. ab. In ähnlicher Weise wie der so erhaltene Ester, Kp.<sub>11</sub> 137—139°, erhält man weitere Diäthylaminoäthanoles-ter mit den folgenden Kpp. aus den Säuren: Äthyl-di-*n*-propyleessigsäure, Kp.<sub>11</sub> 143—145°; Methyl-di-isobutyleessigsäure (V), Kp.<sub>11</sub> 150—151°; Methyl-*n*-propyl-*n*-butyleessigsäure (VI), Kp.<sub>12</sub> 147—148°; Dimethyl-*n*-amyleessigsäure, Kp.<sub>11</sub> 129—132°; Dimethyl-*n*-propyleessigsäure, Kp.<sub>11</sub> 115—117°; Diäthylallyleessigsäure, Kp.<sub>11</sub> 132—137°; Methyl-*n*-butylisobutyleessigsäure (VII), Kp.<sub>11</sub> 150—153°; Äthyliden-*n*-butyleessigsäure, Kp.<sub>11</sub> 139—142°; Diäthyl-*n*-butyleessigsäure (VIII), Kp.<sub>0,2</sub> 106—107°. — In Ggw. von Pyridin setzt man 35 des Säurechlorids der VIII mit 17 Äthylchlorhydrin um, schüttelt mit Ae. u. W., trocknet die äther. Lsg., treibt den Ae. ab, fraktioniert den Rückstand im Vakuum u. setzt 20 des so erhaltenen  $\beta$ -Chloräthylesters des VIII mit 14 Pyridin um. Man schüttelt das Gemisch mit W. u. Ae., trocknet die äther. Lsg. u. treibt den Ae. ab. In ähnlicher Weise wie den so erhaltenen Rückstand, Kp.<sub>11</sub> 146—149°, erhält man weitere Piperidinoäthanoles-ter mit den folgenden Kpp. aus den Säuren: V, Kp.<sub>12</sub> 170 bis 174°; VII, Kp.<sub>12</sub> 170—172°; VI, Kp.<sub>11</sub> 165—167°. — Aus dem Säurechlorid der V u. III erhält man den Dimethylaminopropanolester der V, Kp.<sub>13</sub> 146—149°, einen Ester mit dem Kp.<sub>12</sub> 160—162° aus dem Chlorid der VI u. aus IV u. einen Ester, Kp.<sub>0,1</sub> 162—165°, aus dem Chlorid der IVa u. aus *m*-Methyläthylaminocyclohexanol. (F. P. 906 284 vom 3/8. 1944, ausg. 28/12. 1945. Schw. Prior. 4/8. 1943.) ROICK. 4807

Charles Pfizer & Co., Brooklyn, übert. von: Jaspar H. Kane, Garden City, und William Staebner, Jackson Heights, N. Y., V. St. A., Abführmittel. Die Präpp. bestehen



aus trocknen Mischungen oder Lsgg. von *Alkali-, Erdalkali- oder Mg-Fumarat, Fumarsäure* u. einem lösl., ungiftigen Bicarbonat. Beispiel für eine Dosis: 6,8 g *Dinatriumfumarat*, 1,7 g *Fumarsäure*, 2,5 g *Na-Bicarbonat*. Wirksamer als die Alkali- sind die Erdalkali-fumarate; da sie weniger wasserlösl. sind, verarbeitet man sie in einer Kolloidmühle u. emulgiert sie in Öl. Eine Lsg. enthält z. B. in 200 ccm W. 9 g Mg-Fumarat, 1 g Fumarsäure, 1,2 g NaHCO<sub>3</sub>, 34 ccm Sirup U. S. Pharmacop. u. 0,1 ccm Citronenöl. (A. P. 2 363 108 vom 16/10. 1941, ausg. 21/11. 1944.) KALIX. 4807

**Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Sulfonamidderivaten.** Man läßt auf 2 Mol einer prim. Aminoverb. der Formel R·NH<sub>2</sub> (in der R einen gegebenenfalls substituierten u. an N über CO, OCO, NHCO oder SO<sub>2</sub> gebundenen KW-stoff-Rest, bes. den Rest einer Arylsulfonsäure, die in 4-Stellung zur SO<sub>2</sub>-Gruppe einen in eine NH<sub>2</sub>-Gruppe überführbaren Substituenten trägt, bedeutet) 3 Mol eines Aldehyds in Ggw. von Halogenwasserstoff einwirken, kondensiert die Reaktionsprodd. mit NH<sub>3</sub>, einem prim. Amin oder einer Verb. NH<sub>2</sub>·R u. reduziert allenfalls die Reaktionsprodukte; die Ausgangsstoffe werden dabei derart gewählt, daß das Endprod. mindestens einen Arylsulfonsäurerest aufweist, der in 4-Stellung zur SO<sub>2</sub>-Gruppe eine Aminogruppe oder einen in eine solche Gruppe überführbaren Rest trägt. Anstatt von Verb. NH<sub>2</sub>·R u. Aldehyden kann man auch von Alkylen- oder Alkyldendiaminen, die an den N-Atomen durch gleiche oder verschied. Reste R u. durch Halogenalkylgruppen substituiert sind, ausgehen, sie mit NH<sub>3</sub>, prim. Aminen oder Verb. NH<sub>2</sub>·R umsetzen u., wenn nötig, in den Endprodd. die NH<sub>2</sub>-Gruppen entwickeln. Für die Wahl der Ausgangsstoffe gilt das oben Gesagte. — Die Verb. sind Derivv. von Hexahydro-1.3.5-triazin, in denen Reste R über CO, OCO, NHCO oder SO<sub>2</sub> an N gebunden sind. — Als Verb. NH<sub>2</sub>·R kommen Carbonsäureamide, Carbaminsäureester, Harnstoffe, die an einem N-Atom durch KW-stoffreste substituiert sind, Sulfonsäureamide der aliph., cycloaliph., arom. Reihe in Betracht; die KW-stoff-Reste können Substituenten, z. B. löslichmachende Gruppen, Heteroatome u. Heteroatomgruppen, enthalten. Genannt sind die *Amide von Essig-, Butter-, Palmitin-, Naphthen-, Benzoesäure, Alkylbenzoesäuren; Carbaminsäureäthyl- u. octylester; Octylharnstoff; Amide von Butan-, Octadecan-, Benzol-, 4-Nitrobenzolsulfonsäure; Benzolsulfonsäureamide, die in p-Stellung eine Acylamino- oder Azomethingruppe enthalten*. Bes. geeignet sind *niedrige aliph. Aldehyde, ferner Benzaldehyd usw.*; Verb., die in der 1. Reaktionsphase entstehen können, sind *N,N'-Diacetyl-N,N'-dichlormethyl-, N,N'-Dicarbäthoxy-N,N'-dichlormethyl-, N,N'-Dibutylsulfo-N,N'-dichlormethyl-, N,N'-Di(4-nitrobenzolsulfo)-N,N'-dichlormethylmethyldiamin, N,N'-Dicarbäthoxy-N,N'-dichloräthylidenäthylendiamin* usw.; bei der Kondensation mit NH<sub>3</sub> usw. werden sie in der 2. Phase in Triazinderivv. übergeführt. — Z. B. leitet man in eine Suspension aus 356 (Teilen) *Carbaminsäureäthylester*, 190 *Trioxymethylen* (II) u. 800 Bzl. bei höchstens 40° HCl-Gas ein,

scheidet das Reaktionswasser ab u. isoliert durch Dest. des Lösungsm. 500 eines klaren, gelben Öls der nebenst. Zus. I. Nun erhitzt man 95 I unter Verrühren mit 65 *p-Nitrobenzolsulfonamid* (III) u. 200 Xylol, erhöht die Temp. im Maß der HCl-Entw., läßt einige Zeit sieden, kühlt ab u. isoliert das *krystallin. Prod.* vom F. 139—140°. Durch Red. der NO<sub>2</sub>-Gruppe gelangt man zu einer *NH<sub>2</sub>-Verb.* vom F. 195—196°. Diese Verb. auch durch Kondensation von *N,N'-Dicarbäthoxymethyldiamin*, II u. HCl in Bzl., Umsetzung des Prod. mit III u. Reduktion. — II u. III werden mit HCl zu einer festen *Dichlormethylverb.* umgesetzt, diese mit NH<sub>3</sub>-Gas behandelt u. das *Prod.* zur *NH<sub>2</sub>-Verb.* reduziert. — *Chemotherapeutica; Zwischenprodd. für die Herst. von Parasiten- u. Insektenbekämpfungsmitteln.* (F. P. 895 222 vom 4/6. 1943, ausg. 18/1. 1945. D. Prior. 23/5. 1942.) DONLE. 4807

**I. R. Geigy S. A., Schweiz, Herstellung von Salzen des N<sub>1</sub>-Dimethylacryl-p-aminobenzolsulfonamids.** Von dem Amid werden 254 (Teile) in absol. A. gelöst, u. in die warme Lsg. wird eine filtrierte Lsg. von 30 Na in 500 Volumenteilen absol. A. unter kräftigem Rühren eingetragen. Dabei scheidet sich das Na-Salz in Form eines weißen Pulvers sofort aus. Man läßt unter Rühren erkalten, filtriert, wäscht mit absol. A. u. trocknet unter Vakuum bei 60°. Man erhält 265 Teile des *Na-Salzes*. — Mit Kalkmilch wird in einer wss. Suspension des Sulfonamids das *Ca-Salz* hergestellt. — In einem weiteren Beispiel ist die Herst. des *Diphenylaminsalzes* beschrieben. (F. P. 894 030 vom 15/4. 1943, ausg. 12/12. 1944. Schw. Prior. 16/4. 1942.) F. MÜLLER. 4807

**I. R. Geigy S. A., Schweiz, Herstellung von Salzen des N<sub>1</sub>-(3.4-Dimethylbenzoyl)-p-aminobenzolsulfonamids.** Eine Suspension von 50 (Teilen) des Amids in 200 doppelt dest. W. wird langsam mit einer reinen verd. wss. NaOH versetzt, bis die Lsg. gegen Phenolphthalein neutral ist. Man kühlt einige Zeit auf 10° ab u. filtriert. Nach dem Durchleiten des Filtrats durch eine Schicht Tierkohle wird die Lsg. im Vakuum konzentriert. Das

*Na-Salz* wird daraus mit NaCl-Lsg. ausgesalzen. — Ebenso wird das *Morpholinsalz* des Sulfonamids hergestellt. F. 175—176°. (F. P. 894 031 vom 15/4. 1943, *ausg.* 12/12. 1944. Schwz. Prior. 16/4. 1942.)

F. MÜLLER. 4807

**Resinous Products & Chemical Co.**, übert. von: **Herman A. Bruson** und **Thomas W. Riene**, Akron, O., V. St. A., *Herstellung von aromatischen  $\beta$ -cyanäthyl- und  $\omega$ -methyl-substituierten Sulfonamiden*. Die neuen Verb. haben die allg. Formel  $\text{ArC(R)(CH}_2\text{.CH}_2\text{.CN)SO}_2\text{NH}_2$  oder  $\text{ArC(CH}_2\text{CH}_2\text{CN)}_2\text{(SO}_2\text{NH}_2)$ , worin R ein H-Atom, eine Alkyl- oder Arylgruppe u. Ar eine Phenyl-, Naphthyl-, Diphenyl- oder Phenanthrylgruppe bedeuten, die gegebenenfalls mit Halogenatomen,  $\text{NO}_2$ -, Alkyl-, Aryl-, Acyl-, Alkoxy- oder Alkylaminogruppen substituiert sein kann. Sie werden durch Rkk. von aromat.  $\omega$ -Methylsulfonamiden mit Acrylonitrilen in Ggw. von 0,5—10% eines alkal. Kondensationsmittels, wie KOH, NaOH,  $\text{NaNH}_2$  oder anderer stark alkal. reagierender Oxyde, Hydroxyde oder Amine, dargestellt. Man arbeitet dabei in einem inerten Lösungs- oder Suspensionsmittel, wie Bzl., Dioxan u. tert. Butylalkohol. Die Reaktionsprodd. werden als Zwischenprodd. für die Herst. von Pharmazeutis u. Weichmachern verwendet. Man gibt z. B. zu einer Lsg. von 17,1 g  $\omega$ -Tolualsulfonamid u. 3 g 40%ig. Trimethylbenzylammonium in 50 g Dioxan 10,6 g Acrylonitril, rührt 24 Stdn. bei n. Temp., gibt dann das gleiche Vol. Äthylenchlorid hinzu, neutralisiert mit HCl u. trocknet den Nd. im Vakuum bei 90°. (A. P. 2349 405 vom 4/1. 1943, *ausg.* 23/5. 1944.)

KALIX. 4807

**Fabryka Chemiczno-Farmaceutyczna „Geo“**, S. A., Polen, *Herstellung leicht wasserlöslicher Derivate von p-Aminobenzolsulfonamid (I)* durch Kondensation mit eine freie Aldehydgruppe enthaltenden Zuckern, wie *Glucose (II)*, *Galaktose*, *Milchzucker (III)* usw., in Ggw. eines Lösungsm., wie A., W. u. bes. Glycerin. Die Zucker können im Überschuß verwendet werden; die Prodd. haben glucosidartige Struktur. — Z. B. werden 20 g I u. 44 g II mit 500 cm<sup>3</sup> A. 3 Stdn. am Rückfluß zum Sieden erhitzt, das Gemisch filtriert, aus dem Filtrat die Hälfte des A. verjagt, das *Prod. der Zus.  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CHOH})_4 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$*  in der Kälte ausgefällt. F. ca. 192° (aus A.). — Weitere Beispiele für die Herst. des *Galaktosids von I*; sowie des *Lactosids (mit III) von I*. (F. P. 897 686 vom 7/4. 1939, *ausg.* 28/3. 1945.)

DONLE. 4807

**Schering Akt.-Ges.**, Deutschland, *Sulfonamidderivate*. Man führt 2-Aminopyrimidin (I) zuerst in eine Benzylidenverb. über, kondensiert diese Verb. mit der in Frage kommenden Sulfonsäure oder einem reaktionsfähigen Deriv. dieser Säure, bes. dem Sulfochlorid, hydrolysiert u. macht die Aminogruppe in p-Stellung zur Sulfonamidgruppe frei. — Man erhält durch diese Arbeitsweise unmittelbar aus rohem I in guter Ausbeute therapeut. verwertbare Sulfonamide. — 9,5 (g) rohes I u. 6,1 Salicylaldehyd erhitzt man gelinde auf dem Wasserbad, saugt den erhaltenen Krystallbrei der Benzylidenverb. von I ab, wäscht ihn mit Ae. u. kryst. ihn aus A. um. Man verteilt dann die Krystalle in Pyridin, versetzt mit 30 p-Acetylamino-benzolsulfochlorid, erhitzt 2 Stdn. auf dem Wasserbad bei 60°, bis man einen dicken Krystallbrei erhalten hat, gießt dann nach dem Erkalten in W., läßt 1 Stde. bei 50° stehen, saugt ab, wäscht mit W., löst in einem leichten Überschuß von 10%ig. NaOH, erwärmt 1 Stde. auf dem Wasserbad, saugt ab, u. versetzt mit Essigsäure bis zur sauren Rk. u. saugt das ausgefallene *p-Aminophenylsulfonamidopyrimidin (II)* ab. Man erhält so II farblos u. in sehr guter Ausbeute. (F. P. 52 489 vom 28/9. 1942, *ausg.* 16/4. 1945. D. Prior. 29/9. 1941. **Zusatz zu F. P. 873 472; C. 1943. II. 342.**)

ROICK. 4807

**Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc** (Erfinder: **Charles Prevost**), Frankreich (Seine), *Herstellung von 2-Amino-4-methylpyrimidin (I)*. *Butin-1-ol-3 (II)*, das durch Kondensation von *Acetylen* mit *Acetaldehyd* gewonnen wird, wird zu *Butin-1-on-3 (III)* oxydiert u. dieses, vorzugsweise in schwefelsaurem Medium, mit einem *Guanidinsalz* kondensiert: Man läßt z. B. 35 g II in eine Lsg. von 50 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 100 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. 400 ccm W. langsam trocknen, wobei man die Temp. auf 20° hält, behandelt das Gemisch mit Wasserdampf, säuert das Destillat schwach an u. fraktioniert es. Aus dem bei 74° übergehenden azeotrop. Gemisch von 65% III u. 35% W. wird reines III vom Kp. 85° gewonnen. Unbeständige Verb., die sich, mitunter explosionsartig, rasch polymerisiert u. eine physiol. Wrkg. hat, die der des Acroleins ähnelt. In 200 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (40%ig.) werden 20 g *Guanidinnitrat* gelöst. Dann gibt man bei 30° 12 g des azeotrop. III-W.-Gemisches zu, erwärmt 3 Stdn. auf 50°, behandelt nach dem Abkühlen mit Ae., macht mit NaOH alkal., filtriert, extrahiert mit Ae. u. verdampft den Äther. *2-Amino-4-methylpyrimidin*, F. 158°. — Ein weiteres Beispiel für die Verwendung von *Guanidinsulfat*. — Zwischenprod. für die Herst. von *p-Aminobenzolsulfamido-2-methyl-4-pyrimidin*. (F. P. 913 986 vom 26/5. 1944, *ausg.* 25/9. 1946.)

DONLE. 4807

**Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc** (Erfinder: **Maurice Louis Auguste Fluchaire** und **Georges Louis Albert Bost**), Frankreich, *Herstellung von 2-(p-Aminobenzolsulfonamido)-pyrimidin (I)*. Benzolsulfonylguanidine, die in p-Stellung eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe



oder einen in eine solche überführbaren Substituenten enthalten, werden mit 3-Halogen-2-propen-1-alen, ihren Acetalen oder den Derivv. ihrer Enolformen umgesetzt u. der p-Substituent gegebenenfalls in eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe umgewandelt. Die Rk. wird vorzugsweise in Ggw. von Kondensationsmitteln, wie Alkalimetallen oder -alkoholaten, Mineralsäuren, Säureanhydriden, N-Basen u. gegebenenfalls von Lösungsmitteln vorgenommen. — Z. B. löst man 9,2 (Teile) Na in 250 A., gibt unter Rühren 25,6 p-Acetylamino-benzolsulfonylguanidin zu, erhitzt zum Sieden, versetzt innerhalb 10 Min. mit 11  $\beta$ -Chloracrolein, vertreibt nach 4 Stdn. den A. mit Wasserdampf, filtriert u. neutralisiert mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , p-Acetylamino-benzolsulfonamidopyrimidin; hieraus durch Abspaltung der Acetylgruppe I, F. 260° (F. P. 14 323 vom 13/4. 1945, ausg. 4/10. 1946.)

DONLE. 4807

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Herstellung von 6-(p-Aminobenzolsulfonamido)-2,4-dimethylpyrimidin (I).** Man erhält I in guter Ausbeute, wenn man mindestens 2 Mol 6-Amino-2,4-dimethylpyrimidin (II) mit 1 Mol eines Benzolsulfonsäurehalogenids, das in p-Stellung einen in eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe überführbaren Substituenten enthält, kondensiert u. dann diesen Substituenten in eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe umwandelt. — Aus 246 (Teilen) II u. 225 p-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid durch Erhitzen in Dioxan auf 95–100° 6-(p-Nitrobenzolsulfonamido)-2,4-dimethylpyrimidin, F. 188–189°, das mit Fe u. HCl zu I, F. 236,5–237°, red. werden kann. — Diese Verb. auch durch Kondensation von II mit Acetylamino-benzolsulfonsäurechlorid u. Verseifung des Produktes. (F. P. 905 573 vom 30/6. 1944, ausg. 7/12. 1945. Schwz. Prior. 4/11. 1943.)

DONLE. 4807

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Schweiz, Neue p-Aminobenzolsulfonamidderivate.** Chemotherapeut. wirksame p-Aminobenzolsulfonamide, die in der Sulfonamidgruppe durch einen mehrere Heteroatome enthaltenden heterocycl. Rest substituiert sind, bes. 2-(p-Aminobenzolsulfonamido)-thiazole, setzt man mit Salzen der Glyoxylsäure (I), der freien I oder Verbb. um, die in I oder ihre Salze umgewandelt werden können, u. führt die so erhaltenen Verbb. gegebenenfalls in die in W. lösl. Salze der entstandenen Carbonsäuren über. — Man erhält p-Aminobenzolsulfonamidderivv., die in Form ihrer Salze in W. lösl. sind u., parenteral verabreicht, eine gute Wrkg. zeigen. — Man löst 12,5 (g) glyoxylsaurer Na in 80  $\text{cm}^3$  W., erhitzt die Lsg. auf ca. 80°, versetzt unter Rühren mit 25 2-(p-Aminobenzolsulfonamido)-thiazol (II), filtriert, nachdem II in kurzer Zeit in Lsg. gegangen ist, von etwa vorhandenen Verunreinigungen ab, gießt die Lsg. unter Rühren in A., filtriert das in Form eines weißen Pulvers ausgefallene Kondensationsprod., wäscht mit A. u. Ae. u. trocknet bei 100°. Durch Umsetzen der erhaltenen Verb. mit  $\text{CaCl}_2$  erhält man das entsprechende Ca-Salz, das sich weniger leicht in kaltem W. löst als die Na-Verb. (III), aber gut genug in warmem W. lösl. ist. — Löst man 11 75% ig. I in 80  $\text{cm}^3$  W., neutralisiert mit  $\text{NaHCO}_3$  u. versetzt allmählich in der Wärme mit 28 2-(p-Aminobenzolsulfonamido)-5-äthylthiodiazol, so erhält man ein weißes Pulver, dessen Löslichkeit in W. etwas weniger gut ist als die von III. Verwendet man an Stelle von  $\text{NaHCO}_3$  zur Neutralisation eine organ. Base, z. B. Aminoäthanol, so erhält man als Endprod. das entsprechende Salz. An Stelle von I kann man Dibromessigsäure verwenden. — Versetzt man ein Gemisch von 6,2 68% ig. I u. 50  $\text{cm}^3$  absol. A. in der Wärme mit 7,2 II, so erhält man in kurzer

Zeit eine klare Lösung. Durch Ausfällen mit Ae. erhält man ein leichtes gelbliches Pulver der Zus. IV, leicht löslich in  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg., Zers. bei 210–220°. In ähnlicher Weise erhält man ein leicht u. klar in  $\text{NaHCO}_3$  lösl. Kondensationsprod. aus I u. 6-(p-Aminobenzolsulfonamido)-2,4-dimethylpyrimidin. — Löst man 25 II in 250  $\text{cm}^3$  warmem Eisessig u. versetzt diese Lsg. mit einer warmen Lsg. von 15 des

Äthylesters des Semiacetals von I, so erhält man nach dem Erkalten 28 einer Verb. der wahrscheinlichen Zus. V, wird bei Temp. über 150°

immer dunkler u. schm. bei Temp. bis 300° nicht. Zur Verseifung der Estergruppe löst man 6 V in 30  $\text{cm}^3$  2nNaOH, läßt 20 Stdn. bei 20° stehen, neutralisiert mit 20  $\text{cm}^3$  2nHCl, filtriert, fällt mit A. u. erhält eine Verb., die in ihren Eigg. III entspricht. (F. P. 899 301 vom 29/10. 1943, ausg. 28/5. 1945. Schwz. Prior. 14/4. 1939 u. 7/6. 1943.)

ROICK. 4807

**White Laboratories Inc., Newark, N. J., übert. von: Charles L. Barthen, Manhasset, N. Y., Joel B. Peterson, Summit, N. J., und Leslie A. McClintock, Worcester, Mass., V. St. A., Sterilisierung von pharmazeutischen Präparaten.** Pulverförmige Pharmazeutika in Verpackungen aus Celluloseestern oder anderem synthet. Material, das für Dämpfe von organ. Lösungsmitteln durchlässig, darin aber nicht lösl. ist, werden mit Lsgg. von

Antiseptica in leichtflüchtigen organ. Lösungsmitteln getränkt, in denen Präpp. u. Verpackungsmaterial unlösl. sind. Dann wird die Ampulle, das Röhrchen oder der Beutel verschlossen, u. man läßt das Lösungsm. bei n. Temp. durch die Wände der Verpackung hindurch verdunsten, was im allg. einige Stdn. erfordert. Man gibt z. B. zu 10 (Teilen) unsterilisiertem *Sulfanilamid* in einem ebenfalls unsterilisierten Röhrchen aus Celluloseacetat eine Lsg. von 0,012 *Tetrabrom-o-kresol* oder *Thyrothricin* in Bzl. u. verschließt. Die Hauptmenge des Bzl. ist bereits nach 15 Min. durch die Wände des Röhrchens hindurch verdunstet. Analog dazu wird *Sulfathiazol* in Nitrocellulosepackungen mit Lsgg. von *2-Chlor-4-phenylphenol* in Toluol sterilisiert. Das Verf. ist hauptsächlich für die Sterilisierung von Sulfaverbb. ausgearbeitet, da diese, obwohl selbst Desinfektionsmittel, keine tox. Wirkungen gegen *Cl. tetani* u. a. sporenbildende Organismen besitzen; es ist jedoch auch für die Sterilisierung von Hormonpräpp., Verbandstoffen in Cellophanbeuteln usw. anwendbar. Die angewandten Mengen von Desinfektionsmitteln sind beim inneren Gebrauch unschädlich. (A. P. 2 386 157 vom 4/3. 1943, ausg. 2/10. 1945.) KALIX. 4807

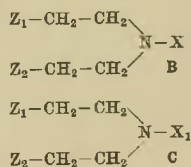
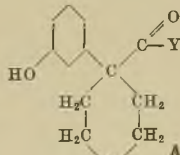
**Smith, Kline & French Laboratories**, Philadelphia, übert. von: **Rudolf H. Blythe**, Llanerch, Pa., V. St. A., *Sulfonamidpräparat*. Das Sulfonamid wird mit einem auf die Nasenschleimhäute adstringierend wirkenden Mittel, z. B. Cocain, kombiniert, so daß ein Präp. entsteht, das gegen Laryngitis, Pharyngitis, Entzündung der oberen Atemwege usw. wirksam ist. Zu diesem Zwecke stellt man z. B. eine wss. Lsg. von 5% Sulfathiazol, 1% 1-(p-Oxyphenyl)-2-aminopropan-HBr, 0,1% Gelatine, 0,45% NaCl, 0,002% Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> u. 0,298% H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> her. Hierzu kann auch jedes andere Sulfonamid verwendet werden, das einen organ. Substituenten, ein freies H-Atom am N<sub>1</sub> u. eine freie p-Aminogruppe besitzt; auch aus Gemischen von Sulfonamiden, z. B. von Sulfathiazol, Sulfadiazin u. Sulfapyridin, können solche kombinierte Präpp. hergestellt werden. Man dispergiert sie in W., Ölen oder Gelen mit 1—10% Sulfonamid u. 0,1—5% Cocain usw. (A. P. 2 369 711 vom 17/3. 1942, ausg. 20/2. 1945.) KALIX. 4807

**John B. Stribling**, Rotan, Texas, V. St. A., *Heilmittel für Hornhautentzündungen bei Tieren*, bes. für *Keratitis*, auch „pink eye“ genannt, die durch Pollen von blühenden Gräsern verursacht werden, stellen *Sulfathiazolpräpp.* mit verschied. Zusätzen dar. Ein solches Präp. enthält z. B. 20 g *Na-Sulfathiazolhydrat* MERCK (= *Na-Sulfanilylaminothiazolhydrat*) (I), 1 g *Sulfanilamid*, 1 g *Sulfathiazol*, 1 g *Neoprontosil* WINTHROP, ein Azosulfonamid von der Zus. *Di-Na-sulfamidophenyl-2-azo-7-acetylamino-1-oxynaphthalin-3,6-disulfonat* u. 20 g feinpulveriger Kohle als Lichtschutzmittel für das kranke Auge; oder: 40% I, 50% C, 5% Neoprontosil, 2% Sulfathiazol, 0,5% Kalomel u. 0,5% Aspirin. Die Präpp. werden in Pulverform an mehreren Tagen hintereinander auf das Auge gebracht. (A. P. 2 364 563 vom 25/9. 1941, ausg. 5/12. 1944.) KALIX. 4807

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Pyrimidinabkömmlinge*. Mercaptane werden an Pyrimidine angelagert, die in 4.5- oder 5.6-Stellung eine Doppelbindung enthalten. Z. B. erhitzt man 216,5 mg 2,4-Dioxypyrimidin-6-carbonsäureäthylester mit 1,225 g Benzylmercaptan in Ggw. von 34,5 mg Piperidin 3 Stdn. auf dem Wasserbad. Es entsteht 2,4-Dioxy-5-benzylmercaptodihydropyrimidin-6-carbonsäureäthylester (F. 153<sup>a</sup>), aus dem durch Verseifen die *freie Säure* (F. 193,6<sup>a</sup>) erhalten wird. Zwischenprod. zur Herst. von Heilmitteln. (F. P. 899 836 vom 17/11. 1943, ausg. 12/6. 1945. D. Prior. 24/10. 1942.)

NOUVEL. 4807

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von Verbindungen der 1-Alkyl-4-(m-oxyphenyl)-piperidinreihe*, die der nebenst. allg. Formel **A** entsprechen, in der X einen niedrigen Alkylrest u. Y einen niedrigen Alkylrest oder eine Alkoxygruppe mit niedrigem Alkylrest bedeuten, dad. gek., daß man m-Alkoxybenzylcyanide mit Aminen der Zus. **B**, wobei Z<sub>1</sub> u. Z<sub>2</sub> für Halogenatome stehen, in Ggw. von halogenwasserstoffabspalten den Mitteln kondensiert, die erhaltenen Nitrile in entsprechende Ester verwandelt oder mit Organo-Mg-Verbb. umsetzt u. die intermediär auftretenden Ketimidverbb. mit verd. Säuren zers. u. in jedem Falle die Alkoxygruppe in eine Oxygruppe überführt. Man kann auch von Aminen **C** (X<sub>1</sub> = Aralkylrest) ausgehen, die Nitrile wie oben behandeln u. am N-Atom, nachdem man den Aralkylrest abgespalten hat, einen niedrigen Alkylrest einführen. — Z. B. rührt man in einem Gemisch von 147 (Teilen) *m-Methoxybenzylcyanid* (II) 156 *Methyl-di-(β-chlor-äthyl)-amin* u. 350 Toluol bei 40—45° 80 NaNH<sub>2</sub> ein, erhitzt 1 Stde. auf 100—105°, gibt W. zu, trennt von NaCl ab, extrahiert die Toluollsg. mit verd. HCl, fällt durch Übersättigung mit NaOH die Base, extrahiert sie mit Ae., trocknet u. dest. sie unter vermindertem Druck. 1-Methyl-4-(m-methoxyphenyl)-piperidin-4-carbonsäurenitril (I), Kp.<sub>2</sub> 155°, Kp.<sub>9</sub> 190°, F. 44°. 230 dieses Nitrils werden mit 600 HBr





(66%ig.) 2 Stdn. auf 80—130° erhitzt, mit W. u. NH<sub>3</sub> versetzt. *1-Methyl-4-(m-oxyphenyl)-piperidin-4-carbonsäure*, F. oberhalb 295°. Durch Behandlung mit A. in Ggw. von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gewinnt man *1-Methyl-4-(m-oxyphenyl)-piperidin-4-carbonsäureäthylester*; *Hydrochlorid* (V), F. 173—174°; *Hydrobromid* (III), F. 199—200°. — I kann auch zur *1-Methyl-4-(m-methoxyphenyl)-piperidin-4-carbonsäure*, F. 280° (Zers.), verseift werden. *Äthylester*, Kp.<sub>6</sub> 188—195°. — Man gibt zu 230 I u. 330 Toluol eine Lsg. von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr (aus 36 Mg u. 165 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br in 700 Ae. hergestellt), läßt 1 Stde. am Rückfluß sieden, verjagt den Ae., hält 1 Stde. bei Wasserbadtemp., zers. mit Eis, macht mit HCl stark kongosauer, trennt die wss. Schicht ab, kocht sie kurz auf, kühlt sie ab, übersättigt sie mit NH<sub>3</sub>. *1-Methyl-4-(m-methoxyphenyl)-4-(äthylketo)-piperidin*, Kp.<sub>6</sub> 184—185°; *Hydrochlorid*, F. 214—215°. Mit HBr durch 1std. Erhitzen am Rückfluß *1-Methyl-4-(m-oxyphenyl)-4-(äthylketo)-piperidin*, F. 156—157°; *Hydrochlorid*, F. 201—202°. — Aus I u. CH<sub>3</sub>MgBr bzw. C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>MgBr in analoger Weise *1-Methyl-4-(m-methoxyphenyl)-4-(methylketo)-piperidin*, Kp.<sub>6</sub> 182 bis 184°; *Hydrochlorid*, F. 202°, bzw. *1-Methyl-4-(m-methoxyphenyl)-4-(propylketo)-piperidin*, Kp.<sub>17</sub> 214—215°; *Hydrochlorid*, F. 155—156°. Durch Entalkylierung dieser Verb. gelangt man zu *1-Methyl-4-(m-oxyphenyl)-4-(methylketo)-piperidin*, F. 158—159°; *Hydrochlorid*, F. 220—221°, u. zu *1-Methyl-4-(m-oxyphenyl)-4-(propylketo)-piperidin*, F. 117—118°; *Hydrobromid*, F. 166—167°. — Aus II u. Di-(β-chloräthyl)-benzylamin *1-Benzyl-4-(m-methoxyphenyl)-piperidin-4-carbonsäurenitril*; *Hydrochlorid* (IV), F. 251°. Hieraus durch Erhitzen mit 85%ig. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> *1-Benzyl-4-(m-methoxyphenyl)-piperidin-4-carbonsäure* (Zers. bei 266°). Umsetzung mit alkoh. HCl führt zu *1-Benzyl-4-(m-methoxyphenyl)-piperidin-4-carbonsäureäthylesterhydrochlorid*, F. ca. 200°. Behandlung dieser Verb. mit H<sub>2</sub> in alkoh. Lsg. u. in Ggw. von Pd bei 40° führt unter Aufnahme von 2 Atomen H zur Abspaltung der Benzylgruppe. Nach Zufügung von 1 Mol Formaldehyd u. Aufnahme zweier weiterer H-Atome gelangt man zu *1-Methyl-4-(m-methoxyphenyl)-piperidin-4-carbonsäureäthylesterhydrochlorid*, F. 176—177°. Hieraus mit HBr die Verb. III, F. 199—200°. — Aus IV mit 60%ig. HBr *1-Benzyl-4-(m-oxyphenyl)-piperidin-4-carbonsäure* (Zers. bei 295°); *Hydrobromid*; *Äthylester*, F. 152—153° (*Hydrochlorid*, Zers. bei 238—239°). Hydrierung mit Formaldehyd in Ggw. von Pd führt zu V. — Aus IV u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr *1-Benzyl-4-(m-methoxyphenyl)-4-(äthylketo)-piperidinhydrochlorid*, F. 169—170°, dann mit HBr *1-Benzyl-4-(m-oxyphenyl)-4-(äthylketo)-piperidin*, F. 97°; *Hydrochlorid*, F. 227—228°. Durch Hydrierung Abspaltung des Benzylrestes, dann mit Formaldehyd Methylierung zu *1-Methyl-4-(m-oxyphenyl)-4-(äthylketo)-piperidinhydrochlorid*, F. 201—202°. — Die Prodd. haben stark anagel. Wrkg. u. können auch als Farbstoffzwischenprodd. verwendet werden. (F. P. 897 453 vom 23/8. 1943, ausg. 22/3. 1945. D. Prior. 18/5. 1942.) DONLE. 4807

**Knoll A. G., Gemischtfabriken, Deutschland, Strychninpräparate.** Die Löslichkeit von *Strychninoxid* in fetten Ölen kann durch Zusatz höherer Fettsäuren erheblich verbessert werden, ohne daß dadurch die therapeut. Wirksamkeit des Präp. irgendwie beeinflusst wird. Zu ihrer Herst. erwärmt man z. B. 2 g *Strychninoxid* mit 6 g *Ölsäure* u. 2 ccm A., bis sich eine klare Lsg. gebildet hat, gibt 200 ccm *Sesamöl* zu u. verteilt den A. im Vakuum. In der gleichen Weise wird ein Prod. aus 0,8 g *Strychninoxid*, 4 g *Stearinsäure*, 1 ccm A. u. 100 ccm *Olivenöl* oder 4 g *Strychninoxid*, 20 g *Ölsäure* u. 100 ccm *Weizenkeimöl* gewonnen. (F. P. 898 950 vom 14/8. 1943, ausg. 11/5. 1945. D. Prior. 18/9. 1942.)

KALIX. 4807

**Asta Akt.-Ges., Chemische Fabrik, Deutschland, Strychninoxid (I).** Nach der Einw. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf *Strychnin* wird der Überschuß des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durch Erhitzen mit Metallen oder Metalloxyden zerstört, worauf eine Säure zugesetzt wird, um beim Auskrystallisieren des I die Nebenprodd. in Lsg. zu halten. Z. B. erwärmt man 100 g *Strychnin* mit 1000 ccm 3%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf 80°, bis alles gelöst ist, versetzt bei 90° allmählich mit Pt oder MnO<sub>2</sub>, bis die O<sub>2</sub>-Entw. aufgehört hat, entfärbt mit Tierkohle, fügt zu dem Filtrat 10 ccm *Essigsäure* oder *Ameisensäure* u. kühlt ab. Das auskrystallisierende I (F. 213—214°) wird in 90—95%ig. Ausbeute erhalten. Zwischenprodukt. (F. P. 899 747 vom 13/11. 1943, ausg. 8/6. 1945. D. Prior. 13/11. 1942.)

NOUVEL. 4807

**Asta Akt.-Ges. Chemische Fabrik, Deutschland, N-Oxystrychninsäure (I).** *Strychninoxid* (vgl. F. P. 899 747; vorst. Ref.) wird mit wss. oder alkohol. Alkali- oder Erdalkalidihydroxyd auf Temp. nicht über 100° erhitzt, worauf die gebildete I durch Ansäuern zweckmäßig bei p<sub>H</sub> 5, zur Abscheidung gebracht wird. Sie entspricht der Formel C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Z. B. erwärmt man 35 g *Strychninoxid* mit 8 g NaOH u. 350 g W. auf 50—90°, bis alles gelöst ist, u. dann noch 20 Min., kühlt ab, entfärbt u. säuert bis zum p<sub>H</sub> 5 an. Man erhält I (F. 232°) in 85%ig. Ausbeute. Statt NaOH können KOH oder Ba(OH)<sub>2</sub> benutzt werden. Arzneimittel u. Zwischenprodukt. (F. P. 899 748 vom 13/11. 1943, ausg. 8/6. 1945. D. Prior. 13/11. 1942 u. 17/9. 1943.)

NOUVEL. 4807

**Asta Akt.-Ges. Chemische Fabrik, Deutschland, Strychninsäure (I).** *N-Oxystrychninsäure* (II) (vgl. F. P. 899 748; vorst. Ref.) wird in alkal. Medium red., worauf I durch

Zusatz eines sauren Mittels abgeschieden wird. Z. B. löst man 36,8 g II in Alkali, versetzt mit einer wss. Lsg. von 25 g Na-Hydrosulfit u. fügt nach 1—2 Stdn.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  hinzu. Man erhält I in 85%ig. Ausbeute. Statt von fertiger II auszugehen, kann man auch bei der Herst. von II vor dem Ansäuern die Red., z. B. mit  $\text{FeSO}_4$ , vornehmen. I entspricht der Formel  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_3$ . (F. P. 899 749 vom 13/11. 1943, ausg. 8/6. 1945. D. Prior. 13/11. 1942.)

NOUVEL. 4807

## G. Analyse. Laboratorium.

Earl A. Gulbransen, *Eine Vakuummikrowaage zur Untersuchung chemischer Reaktionen auf Metallen*. Die bes. für die Unters. der Kinetik der Bldg. von Oxydfilmen geeignete, in ihrem Bau u. ihrer Bedienung genauer beschriebene Mikrowaage benutzt das Prinzip der Mikroquarzfaadenwaage nach NERNST u. DONAU u. Ablesung mit einem Mikrometermikroskop. Die Waage besitzt folgende Kennwerte: Empfindlichkeit  $0,3 \cdot 10^{-6}$  g Druckkoeff.  $< 0,3 \cdot 10^{-6}$  g/at Temperaturkoeff.:  $0,8 \cdot 10^{-6}$  g/ $^\circ$ . Nullpunktkonstanz besser als  $1 \cdot 10^{-6}$  g/24 Stunden. Zur Erläuterung ihrer Anwendbarkeit werden einige charakterist. Verss. über die Bldg. von Oxydfilmen auf reinen Elektrolyteisenblechen bei 25 u.  $300^\circ$  mitgeteilt. (Rev. sci. Instruments 15, 201—04. Aug. 1944. East Pittsburgh, Pa.)

HENTSCHEL. 5022

F. R. Abbott, *Die Verwendung leichtschmelzbarer Legierungen bei Dampfstrahl-Diffusionspumpen*. Für die mit Lichtbogenheizung betriebenen Dampfstrahl-Diffusionspumpen hat sich als (Kathoden-)Metall eine Legierung der Zus. 53 (Teile) Bi 32 Pb u. 15 Sn bewährt, die bei  $96^\circ$  schmilzt. (Rev. sci. Instruments 13, 187. April 1942.) HENTSCHEL. 5026

J. H. Simons und H. L. Ritter, *Ein Gerät zur Messung von Dampfdichten*. Zur Best. der Dampfdichte kondensierbarer Dämpfe in vom F. bis zum krit. Punkt reichendem Temp.- u. Druckbereich wird eine Vorr. beschrieben, die z. B. aus einem Kolben von  $250 \text{ cm}^3$  u. einem damit verbundenen Bürettenrohr von ca. 4 mm Weite besteht, die in je einem Thermostaten untergebracht sind. Die jeweilige Dampfmenge wird aus der im Bürettenrohr kondensierten Substanzmenge u. der ca. 1—2 g betragenden Gesamtmenge bestimmt. Die Genauigkeit der Dampfdichtebest. ist lediglich durch die Güte der Thermostaten u. die Genauigkeit, mit der die DD. der Fl. u. des Dampfes sowie des Dampfdruckes als Funktion der Temp. bekannt sind, begrenzt. (Rev. sci. Instruments 16, 23—25. Febr. 1945. Pennsylvania State Coll.)

SCHÜTZA. 5042

Bernard Vonnegut, *Schwimmermethode nach Art des Aräometers zur Messung von Oberflächen- und Grenzflächenspannungen*. Bei jedem Aräometer wird die Gleichgewichtslage außer von der D. der Fl., in die es eintaucht, auch von deren Oberflächenspannung beeinflusst; es wird gezeigt, daß die Empfindlichkeit dieser Vorr. für Änderungen der Grenzflächenspannung proportional dem Verhältnis Umfang/Fläche des Spindelquerschnittes ist; für einen empfindlichen Nachw. geringer Änderungen in der Grenzflächenspannung zwischen 2 Fl. bzw. der Oberflächenspannung an der Grenzfläche Fl.-Gas können einfache Senkspindeln dienen, die aus einem Glasstäbchen bestehen, das ein Hohlkugelchen u. eine Gasperle verbindet. (Rev. sci. Instruments 13, 82—83. Febr. 1942. Hartford, Conn., Empire Co.)

HENTSCHEL. 5042

Boyd E. Hudson und Marcus E. Hobbs, *Eine Wechselstromapparat zur Messung von Dielektrizitätskonstanten*. Beschreibung einer Schwebungsapp. für DE.-Messungen. Aufbau in 3 getrennten Einheiten: (1) Oscillator mit Meßkondensator, (2) quartzstabilisierter 500 kHz-Oscillator u. hochfrequente Mischstufe, (3) stimmungsgestimmelter 1000 Hz-Oscillator, tonfrequente Mischstufe, Verstärker u. stabilisierter Netzteil. Nach einer Anlaufzeit von 1 Stde. bleibt die Schwebungsfrequenz auf einige  $10^{-1}$  Hz konstant, solange Feuchtigkeitsänderungen in den frequenzbestimmenden Teilen vermieden sind. (1) u. (2) befinden sich in Luftthermostaten. (Rev. sci. Instruments 13, 140—43. April 1942. Durham, N. C., Duke Univ., Dep. of Chem.)

W. MAIER. 5052

Raymond M. Fuoss und Darwin J. Mead, *Ultrarotanalyse von Zweikomponentensystemen*. Von einer Ultrarotlichtquelle fallen 2 polychromat. gleiche Lichtstrahlen auf 2 zueinander entgegengesetzte u. mit einem Galvanometer in Reihe geschaltete Thermosäulen. In die beiden Lichtstrahlen werden gleiche Absorptionszellen mit NaCl-Fenster gebracht, welche die gleiche Substanz A enthalten. Dann wird das Galvanometer mit einem Widerstand auf 0 gestellt. Wird nun die A-Konz. in der einen Zelle durch Zugabe eines Stoffes B verändert, so zeigt das Galvanometer dann einen Ausschlag, wenn die Integralabsorptionen des reinen Stoffes A u. der Mischung von A mit B verschieden sind. Man nimmt Eichkurven: Galvanometerausschlag als Funktion des Molbruches von B auf u. kann so bin. Systeme rasch u. einfach analysieren. Beispiele im Original. (Rev. sci. Instruments 16, 53—54. März 1945. Schenectady, N. Y., General Electric Co., Res. Labor.)

A. REUTER. 5063



**Ely E. Bell**, *Ein registrierendes Relais für einen Infrarotspektrographen*. Beschreibung der Anordnung. (Physic. Rev. [2] 63. 461. Juni 1943. Ohio State Univ.) GOTTFRIED. 5063

**Lincoln G. Smith**, *Ein registrierendes Echelettegitter-Spektrometer für das nahe Ultrarot*. Vff. beschreibt ein Gitterspektrometer mit Selbstregistrierung für das Gebiet von 1—25  $\mu$  mit NaCl- u. KBr-Prismen in LITROW-Aufstellung zur Vorzerlegung. Als Empfänger u. Anzeigesyst. dient eine Vakuumthermosäule mit direkt angeschlossenem ZERNICKE-Galvanometer. Dessen Ausschläge werden über 2 Photozellen u. Verstärker auf ein 2. Galvanometer gegeben, dessen Lichtzeiger die photograph. Registrierung vornimmt. Die Ausschläge des 1. Galvanometers werden 200- bis 400fach verstärkt. Zur Vermeidung atmosphär. Absorption wird die Luft aus dem Spektrometer in ständigem Kreislauf über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. Alkali geleitet. Auflösungsvermögen ca. 0,3—1,0 cm<sup>-1</sup> von 1—25  $\mu$  bei einer spektralen Spaltbreite von 0,25—0,75 cm<sup>-1</sup>. (Rev. sci. Instruments 13. 54—62. Febr. 1942. Princeton, N. J., Palmer phys. Labor.) A. REUTER. 5063

**Lincoln G. Smith**, *Eine ultrarote Absorptionszelle für Gase bei hohen und tiefen Temperaturen*. Die Konstruktion einer Gaszelle für ultrarote Absorptionsspektrometrie wird beschrieben. Die Zelle ist mit Steinsalzfenstern versehen u. so gebaut, daß die Temp. zwischen —100° u. +200° beliebig oft u. relativ schnell (1—3 Stdn.) variiert werden kann. (Rev. sci. Instruments 13. 65—67. Febr. 1942. Princeton, N. J., Palmer phys. Labor.) A. REUTER. 5063

**Lincoln G. Smith**, *Eine neue Strahlungsquelle für Ultrarotspektrometer*. Vff. beschreibt die Konstruktion einer neuen Strahlungsquelle für das nahe Ultrarot. Sie enthält als Leuchtstift einen Kohlestab von 6 mm Durchmesser, der im Vakuum auf 1800° elektr. erhitzt wird u. bei 600 W Leistung eine Lebensdauer von ca. 100 Stdn. hat. Im Vgl. zu einem Carborundstift („Globar“) ist das Emissionsvermögen bei gleicher Temp. bis zu 50% (bei 12,5  $\mu$ ) größer. (Rev. sci. Instruments 13. 63—64. Febr. 1942. Princeton, N. J., Palmer phys. Labor.) A. REUTER. 5063

**Raymond M. Fuoss und Darwin J. Mead**, *Rechengerät zur Auswertung von Ultrarotpektren*. Vff. beschreiben ein einfaches elektr. Auswertgerät für selbstregistrierende Einstrahlspektrometer, das gleichzeitig die Intensitätskurve bei leerer u. mit Substanz gefüllter Küvette abtastet u. so direkt die prozentuale Absorption ermittelt. (Rev. sci. Instruments 16. 223. Aug. 1945. Schenectady, N. Y., General Electric. Co., Res. Labor.) A. REUTER. 5063

**R. Edwin Worley**, *Eine verbesserte Lichtquelle für das Lyman-Kontinuum im Vakuumultraviolett*. Vff. beschreibt die verbesserte Konstruktion einer Entladungsröhre, die mit sehr guter Intensität im Gebiet von 750—1000 Å Strahlung liefert. Sie ist mit einer leicht auswechselbaren Quarzcapillare ausgerüstet. — Ausführliche Diskussion techn. Einzelheiten. (Rev. sci. Instruments 13. 67—71. Febr. 1942. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Phys.) A. REUTER. 5063

**T. H. Projector, M. K. Laufer und C. A. Douglas**, *Verbesserter Null-Widerstands-Meßkreis für die Photometrie mit Photozellen*. Zur Messung der lichtelektr. Eigg. von Sperrschichtzellen wurde im NATIONAL BUREAU OF STANDARDS eine Schaltung entwickelt, bei der unter Benutzung eines Präzisionsdekadenwiderstandes u. eines Schleifdrahtes der Ausschlag des von der Photozelle gespeisten Galvanometers bei einer bestimmten bekannten Beleuchtung auf 0 kompensiert wird. Bei einer zu messenden Beleuchtung wird der entsprechende Ausschlag am Galvanometer erneut kompensiert. Der dazu erforderliche Kompensationswiderstand ist ein direktes Maß für die eingestrahlte Lichtintensität. Die Schaltung wird eingehend erläutert. (Rev. sci. Instruments 15. 107. April 1944. Washington, Nat. Bur. Stand.) REUSSE. 5064

**W. C. Bosch und E. W. Anderson**, *Wasserstoffbogen als Lichtquelle für lichtelektrische Spektrophotometrie*. Vff. haben während mehrerer Jahre mit einem Wasserstofflichtbogen spektrometr. Unters. in Verb. mit einer Photozelle durchgeführt, der von ALLEN u. FRANKLIN (J. opt. Soc. America 29. [1939.] 453) angegeben worden ist. Bes. bei Absorptionsmessungen im Gebiet von 210—400  $\mu$  wurden günstige Resultate erzielt. Als Photozelle wurde eine Cäsiumoxydzelle mit Quarzkolben benutzt. Die Lichtquelle zeichnet sich durch folgende Vorzüge aus: kontinuierliches Spektr., geringe Betriebsspannung, ausreichende Intensität, so daß mit geringer Photostromverstärkung gearbeitet werden kann, konstantes Arbeiten u. schnelle Einstellung auf einen bestimmten vorgegebenen Wert. (Rev. sci. Instruments 15. 347—48. Dez. 1944. New Orleans, La., Tulane Univ., Dep. of Phys.) REUSSE. 5064

**Britton Chance**, *Ein photoelektrisches Colorimeter für schnell ablaufende Reaktionen*. Es wird ein photoelektr. Differentialcolorimeter unter Benutzung des Spektrophotometers nach COLEMAN u. einer mehrstufigen Verstärkeranlage für den Photostrom (Type RCA 931) zur sehr schnellen Verfolgung geringer Absorptionsänderungen, wie sie in verd. Enzym-

lsgg. auftreten, beschrieben. Bei den angewandten Versuchsbedingungen beträgt die gesamte Schwankung der Lichtintensität ungefähr 0,2%, u. es wird ein photoelektr. Auflösungsvermögen von ca.  $1,7 \cdot 10^4$  erreicht, wobei man eine Genauigkeit von ca. 3% erzielt. Das zeitliche Auflösungsvermögen der Einrichtung beträgt mindestens 0,01 Sek.; eine vollständige Kurve für die Kinetik der Lichttrk. konnte schon mit nur  $0,5 \text{ cm}^3$  Peroxydase-lsg. u.  $1 \cdot 10^{-6}$  mol. Hämatin-Fe aufgenommen werden. (Rev. sci. Instruments 13, 158—61. April 1942. Philadelphia, Pa.) HENTSCHEL 5065

**B. T. Barnes**, *Ein direkt anzeigendes photoelektrisches Colorimeter*. Es wird ein Kompensationsstrommesser beschrieben, der in Kombination mit einer Photzellenfilteranordnung die spektrale Empfindlichkeit von Fluoreszenzlampen u. ä. farbigen Lichtquellen direkt anzeigt. Die Eichung erfolgt mit Standarden von bestimmter spektraler Verteilung. Wenn Abweichungen von 0,01 in den Farbkomponenten u. 2—3% in der Kerzenstärke tragbar sind, kann ein einziger Standard für alle Farben verwendet werden. Das Gerät eignet sich als direkt zeigendes Photometer. (Rev. sci. Instruments 16, 337—39. Dez. 1945. Cleveland, O., G. E. C. Labor.) KUNZE 5065

**D. O. Jordan** und **H. F. W. Taylor**, *Elektrometrische Titrationen schwacher Säuren und Basen in wäßriger Lösung*. Zur Best. der Menge an Alkali, die während der elektrometr. Titration einer schwachen Säure mit Alkali durch W. gebunden wird, geben Vf. ein Berechnungsverf. für die anzubringenden Korrekturen außerhalb des  $p_H$ -Bereiches von 4,0—10,0 an. Diese können aus einer einzigen experimentell bestimmten Blindwertkurve entnommen werden. Das Verf. ist umgekehrt auch für die Titration schwacher Basen mit Säuren anwendbar. Als Anwendungsbeispiel werden die  $p_K$ -Werte von *p-Aminobenzolsulfonamid* ( $p_K = 10,58$ ) u. von *Benzimidazol* ( $p_K = 12,3$ ) bestimmt. (J. chem. Soc. [London] 1946, 994—97. Nov. Nottingham, Univ. Coll.) HENTSCHEL 5066

**J. R. Catch**, **A. H. Cook** und **J. A. Kitchener**, *Apparat für die Mikrotitration mit einer Glaselektrode*. Die Titrationszelle besteht aus einem unten bis auf den Anschluß an eine enge Capillare *B* geschlossenen Rohr *A*, in das die Glaselektrode *C* mit knappem Spielraum eintaucht. *B* ist mit 2%ig. Agargel in konz. KCl-Lsg. gefüllt, u. ihr offenes Ende ist in üblicher Weise über eine KCl-Brücke an eine Kalomelektrode angeschlossen. In *A* wird das Muster in W. oder einem anderen Mittel, das die Kugel von *C* gerade bedeckt, aufgelöst; es ist ebenfalls an eine leitende Brücke angeschlossen, u. man mißt die EK. der ganzen Zelle mit einem Ventilelektrometer zur  $p_H$ -Messung. Aus einer, besser 2 Mikrobüretten werden Säure u. Alkali in Mengen von 0,01 cm<sup>3</sup> in *A* gegeben u. mit 0,001 cm<sup>3</sup> Genauigkeit abgelesen, so daß das Säure- oder Basenäquivalent mit einer Genauigkeit von 1:500 bestimmt werden kann. (J. chem. Soc. [London] 1945, 319—20. Mai. London, Imperial Coll. of Sci. and Technol.) METZENER 5066

**Artur Boström**, *Wie der  $p_H$ -Wert bestimmt wird*. Kurze Erwähnung der  $p_H$ -Best. mittels potentiometr. Methoden. Eingehende Besprechung der Indicatorenmeth., bes. Anwendung der Indicatorenpapiere mit Erwähnung der Lyphanpapiere mit aufgedruckter Vergleichsskala. Tabelle mit Daten für einige übliche Neutralisationsindikatoren. Hinweis auf die besondere Empfindlichkeit der Feinkorn- u. Ausgleichtwickler gegen geringe  $p_H$ -Änderungen infolge von Verunreinigungen des zugesetzten Sulfits; Bisulfitbeimengungen geben zu niedrige  $p_H$ -Werte u. Unterentw., Alkalien zu hohe  $p_H$ -Werte u. Überentwicklung. (Nord. Tidskr. Fotogr. 27, 289—90. Okt. 1943.) v. DECHEND 5066

### a) Elemente und anorganische Verbindungen.

**J. E. Boner**, *Beitrag zur Oxydbestimmung in Reinaluminium*. Vf. gibt als Einleitung eine eingehende krit. Besprechung der gebräuchlichsten Verff. zur Best. des Oxydgeh. im Reinaluminium. Anschließend wird ein neues Verf. beschrieben, das auf folgendem Prinzip beruht: 2,0 g ganz frische, möglichst feine Al-Fräs-, -Säge- oder -Feilspäne werden in einem 250-cm-Rundkolben mit einer frisch bereiteten Lsg. von 18,0 g  $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 75 cm<sup>3</sup> 1,0n HCl + 0,5 cm<sup>3</sup> 0,1 mol.  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  Lsg. (84 cm<sup>3</sup> filtrierte Lsg.) versetzt u. bis zur vollständigen Lsg. am Rückfluß gekocht. Der Lösungsvorgang, dessen Beendigung am leichten Stoßen erkannt wird, erfordert etwa 3—4 Stdn. Nun fügt man 100 cm<sup>3</sup> heiße HCl (30 cm<sup>3</sup> konz. HCl verd. auf 100 cm<sup>3</sup>) vorsichtig hinzu, indem man sie an einem am Kolbenhals entlanggeführten Glasstab hineinlaufen läßt u. erhitzt nochmals 10 Min. zu gelindem Sieden. Dabei lösen sich etwa vorhandene Kupferflocken, letzte Metallteilchen u. bas. Al-Salze. Es wird heiß durch ein SCHLEICHER u. SCHÜLL-Blaubandfilter (9 cm Durchmesser) filtriert und nur mit heißer verd. HCl (1:9) nachgewaschen. Anschließend verascht man das Filter im Platintiegel u. schließt den Tiegelinhalt zur Beseitigung von Verunreinigungen auf. Der Al-Geh. kann dann nach den üblichen colorimet. Methoden bestimmt werden. (Helv. chim. Acta 28, 352—61. 15/3. 1945. Martigny-Bourg, Aluminiumfabrik Martigny A.-G.) FRETZDORFF 5100



**Francis F. Pollak und Ernest F. Pellowe**, *Die Bestimmung kleiner Mengen Aluminium im Zink*. Da andere Trennungsmethoden für die Best. von 0,01—0,1% Al in Zn-Bädern, in denen die Heißtauchverzinkung ausgeführt wird, in Ggw. kleiner Mengen Pb, Fe, Sn, Sb, As u. Cd umständlich u. unbefriedigend sind, wurde das Verf. von KOLTHOFF u. STENGER (J. Amer. chem. Soc. 56. [1934.] 812) der Fällung mit Ammoniumbenzoat (I) weiter entwickelt. Beim Auflösen der Probe in  $H_2SO_4-HCl$  u. Erwärmen nach Zugabe von reinem Zn bleiben Pb u. Sn ungelöst. Dann wird das Al zusammen mit  $Fe^{III}$  aus schwach essigsaurer Lsg. mit I, das auf 100 g I je Liter 1 mg Thymol enthält, gefällt u. gewaschen. Der Nd., der auch kleine, mitgerissene Zn-Mengen enthält, wird in Ammoniumtartratlg. aufgelöst u. aus der heißen Lsg. das Zn mit  $H_2S$  gefällt, ammoniakal. gemacht u. nochmals  $H_2S$  eingeleitet. Dann wird aus dem Filtrat das Al mit 8-Oxychinolin gefällt u. in diesem Nd. bromometr. bestimmt. (J. chem. Soc. [London] 1945. 300—01. Mai. Braintree. Essex, Manor Works.) METZENER. 5100

**Paul E. Wenger, E. Abramson und Z. Besso**, *Eine Mikrotrennung von Zink und Aluminium mit Hilfe von Kaliumäthylxanthogenat*. Das Prinzip der Trennungsmeth. besteht darin, daß Kaliumäthylxanthogenat Zn in schwach essigsaurer, mit Na-Acetat gepufferter Lsg. quantitativ ausfällt, während das Al in Lsg. bleibt. Die günstigsten Bedingungen für die Fällung des Zn sind folgende: Das Fällungsreagens wird in 2%ig., frisch hergestellter Lsg. verwendet, für die Fällung von 2 mg Zn sind 1,2 ccm der Xanthogenatlg. nötig, bei geringeren Zn-Gehh. jedoch nicht weniger als 0,9 ccm. Um eine vollständige Fällung des Zn zu erzielen, muß der  $pH$  der Lsg. zwischen 5 und 5,5 liegen. Ausführung: Zu der in einem EMICH-Becher befindlichen Lsg. der beiden Metalle fügt man 2 Tropfen Universalindicator von MERCK, 2 Tropfen 10%ig. Essigsäure u. soviel einer 40%ig. Na-Acetat-Lsg., bis der Indicator den  $pH = 5-5,5$  anzeigt, nun läßt man das Reagens hinzutropfen u. rührt 3 Min. lang heftig um. Man läßt den zuerst flockigen, später krystallinen Nd. 10—25 Min. absitzen, sodann filtriert man in einen tartrierten EMICH-Becher, der 0,4 ccm 90%ig. Essigsäure enthält, um die Hydrolyse des Al-Acetates zu vermeiden. Man wäscht den Nd. mit 6 Tropfen des Reagens 3 mal. Zur Best. des Zn löst man den Nd. in 0,5 ccm W. + 10 Tropfen 10%ig. Essigsäure und fällt in dieser Lsg. das Zn nach der schon früher von CIMERMANN u. WENGER (C. 1938. II. 3578) angegebenen Meth. mit o-Oxychinolin oder nach der von HECHT u. DONAU vom Vf. modifizierten Meth. mit Ammonphosphat in Ggw. von Ammonsalzen. Im Filtrat des Zn-Nd. bestimmt man nach Einengen des Filtrates auf ca. 1 ccm das Al mit o-Oxychinolin in essigsaurer Lösung. Diese Meth. gibt gute Resultate bei Zn- und Al-Gehh. zwischen 25 und 75%. (Helv. chim. Acta 29. 49—51. 1/2. 1946. Genf, Univ., Labor. de Chimie analytique et de Mikrochimie.) FRETZDORFF. 5100

**E. P. Barrett und C. E. Wood**, *Bestimmung der Reduktionsgeschwindigkeit von eisenoxydhaltigem Material in reduzierenden Gasen*. Es wird eine Anordnung beschrieben, bei der die Gewichtsabnahme eines mit der fein gepulverten Probe eines oxyd. Eisenerzes beschickten, auf bestimmte Temp. gebrachten Rohres beim Durchleiten von  $H_2$ , CO oder Mischungen dieser Gase mit einer Thermowaage fortlaufend beobachtet wird. So kann für jeden Augenblick die  $O_2$ -Abgabe in % des ursprünglichen  $O_2$ -Geh. u. die Ausnutzung des reduzierenden Gases berechnet werden als Grundlage für die zweckmäßigste Körnung der Beschickung eines Hochofens. Die Vorteile des Verf. gegenüber der Meth. der Best. des bei der Red. gebildeten W. werden dargelegt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 285—86. Mai 1946. Minneapolis, Minn., Bureau of Mines.) METZENER. 5100

**N. Vigna**, *Eine neue Methode zur Bestimmung des Sauerstoffes in Eisen und Stahl*. Das zu untersuchende Material wird im  $N_2$ -Strom in Ggw. von etwas gereinigter Kohle auf 1200° erhitzt u. das dabei entstehende  $CO_2$  volumetr. bestimmt. Wichtig dabei sind die Reinigung des verwendeten  $N_2$  u. die Herst. der Metallspäne. Es wird eine eingehende Beschreibung des verwandten App. gegeben. (Helv. chim. Acta 29. 1667—69. 2/12. 1946. Turin, Labor. de Chimie de Ricerche Industriali.) FRETZDORFF. 5100

**P. E. Wenger, D. Monnier und A. Piguet**, *Beitrag zum Studium einer anorganischen halbquantitativen Analysenmethode*. An Hand der von der internationalen Kommission für neue analyt. Rkk. u. Reagenzien herausgegebenen ersten beiden Berichte untersuchen Vff. eine Anzahl der dort aufgeführten Substanzen auf ihre Eignung für schnelle, halbquantitative Bestimmungsmethoden von Metallen. Für ihre Unters. wählen Vff. als erstes das Cu, von dem sie durch Verdünnungs-Lsgg. bekannten Geh. herstellen, mit deren Hilfe sie die Erfassungsgrenze geeignet erscheinender Reagenzien untersuchen. Diese Reagenzien müssen genügend spezif. sein u. untereinander einen möglichst großen Empfindlichkeitsunterschied aufweisen. Ausgehend von den erhaltenen Werten lassen sich durch Rechnung Tabellen aufstellen, die direkt den Cu-Geh. in % der zu untersuchenden Lsg. geben. Außerdem machen sich bei der Verwendung verschied. Reagenzien eventuelle Störungen

durch Fremdionen leichter bemerkbar. Alle Rkk. werden auf Filtrierpapier ausgeführt, das vorher mit der Reagenslg. getränkt wurde. Als Reagenzien verwenden Vff. Rubeanwasserstoffsäure in 1%ig. alkoh. Lsg. (96%), die mit Cu-Lsg. einen grünschwarzen Fleck gibt, Na-Äthylxanthogenat in 1%ig. wss. Lsg., gibt einen braunen Fleck, u.  $\alpha$ -Benzoinoxim in 1%ig. alkoh. Lsg., gibt einen grünen Fleck. Zur Ausführung der Analyse einer Cu-Legierung löst man 0,1 g in möglichst wenig Lösungsm. und verd. auf genau 1000 ccm. Von dieser Lsg. entnimmt man 1) 10 ccm u. verd. auf 250 ccm genau u. 2) 10 ccm, die auf genau 500 ccm verd. werden. Von diesen 3 verschied. Lsgg. stellt man sich je 10 verschied. Verdünnungen her, mit denen man die Erfassungsgrenze mit den erwähnten Reagenzien ermittelt. Durch Vgl. mit den gegebenen Tabellen läßt sich der Cu-Geh. der Legierung bestimmen. Bei Cu-Gehh. unter 10% finden Vff. eine Genauigkeit von 1% u. bei höheren Cu-Gehh. eine Genauigkeit von 5%. (Helv. chim. Acta 29, 1698—1701. 2/12. 1946. Genf, Univ., Labor. de Chimie et de Microchimie.) FRETZDORFF. 5100

#### d) Medizinische und toxikologische Analyse.

C. J. O. R. Morris, *Die Bestimmung des Plasmavolumens nach der Evansblaumethode: Die Analyse von hämolysiertem Plasma.* Inhaltlich ident. mit der C. 1945. II. 1077 referierten Arbeit. (J. Physiology 162. 441—45. 4/4. 1944. London, Hosp. Clin. Labor. Med. Unit.) BAERTICH. 5727

P. F. Scholander, *Mikrogasometrische Bestimmung von Stickstoff in Blut und Speichel.* Das in seiner apparativen Ausführung u. Handhabung genauer beschriebene gasvolumetr. Verf. erlaubt die Best. von gelöstem  $N_2$  nach Absorption von  $CO_2$  u.  $O_2$  mit alkal. Hydro-sulfitslg. in ca. 40 mm<sup>3</sup> Blut oder Speichel mit einer Genauigkeit von ca. 0,02 cm<sup>3</sup>  $N_2$  auf 100 cm<sup>3</sup> Probenflüssigkeit. Die Analysendauer beträgt ca. 10 Min., bei Serienunterss. ca. die halbe Zeit. (Rev. sci. Instruments 13. 362—64. Aug. 1942.) HENTSCHEL. 5727

T. C. Hall, *Schnellreaktion auf Bromid in Blut und Harn.* Als Schnell-Rk. zum Nachw. erhöhter Bromidkonz. in Blut oder Harn eignet sich folgendes Vorgehen: Ein Tropfen Blut wird auf Porzellanplatte in Six Pence-Stück-großer Fläche ausgebreitet. In das Zentrum wird ein Tropfen Reagens (Gemisch gleicher Teile 20%ig. Trichloressigsäure u. 0,25%ig. Goldchlorid) gegeben. Bei Anwesenheit von 25 mg-% Bromid alkal. bei über 50 mg-% rotbrauner Ring. Dem Harn wird für die Rk. bromidfreies Serum oder Eier-eiweiß zugesetzt. Die Rk. eignet sich zur Diagnose von Bromidintoxikationen. (Lancet 245. 355—56. 18/9. 1943. Essex, Runwell Hosp.) JUNKMANN. 5727

Gabriele Tancredi, *Über den Nachweis von Acridinverbindungen im Harn (Atebrin, Italchin, Chemiochin).* 15—20 cm<sup>3</sup> Harn werden mit 5 cm<sup>3</sup> konz.  $NH_3$  alkal. gemacht, mit 7—8 cm<sup>3</sup> Ae. geschüttelt u. dieser nach Abtrennung mit wasserfreiem  $Na_2SO_4$  getrocknet. Er wird dann mit 2—3 cm<sup>3</sup> konz.  $H_2SO_4$  unterschichtet. Bei Anwesenheit der Stoffe färbt sich die Trennungsfäche mehr oder weniger grün. Atebrin kann derart noch in einer Verdünnung von 1:5000000 nachgewiesen werden. (Giorn. Med. militare 91. 204—06. März 1943.) ROTHMANN. 5732

Torben K. With, *Über die Bestimmung von Urobilinoid im Harn.* Vff. bestimmte das Urobilinoid in mehreren Harnproben mit wechselnder Urobilinoidkonz. 1. nach der SCHLESINGER-Meth., die von MARCUSSEN u. HANSEN (vgl. Ugeskr. Laeger 80. [1918.] 16) zu einer halbquantitativen Meth. modifiziert wurde (Verwendung von Tageslicht für die Fluorescenz) u. 2. nach einem quantitativen Extraktionsverf., das auf ERLICHE Benzaldehyd-Rk. fußt (vgl. WITH, C. 1942. II. 1827). Die Auswertung der Ergebnisse zeigte im Diagramm große Abweichungen der beiden Methoden. Da die Extraktionsmeth. als chem. Verf. einwandfreie Werte gewährleistet, ist ihr bei wissenschaftlichen Unterss. über Urobilinurie der Vorzug zu geben. (Ugeskr. Laeger 107. 287—90. 5/4. 1945. Kopenhagen, Rigshospitalits med. Poliklinik.) BARZ. 5732

Louis Truffert, *Über den toxikologischen Nachweis von Silbercyanid.* Es wird eine Meth. zum Nachw. beschrieben in einem Fall, in dem eine Ag-Cyanid-Versilberungspaste eingenommen worden war. Nachw. u. Best. der HCN: 780 g Organ, mit Weinsäure angesäuert, wurden der Wasserdampfdest. unterworfen. Das Destillat wurde nochmals dest., u. auf diese Weise wurden 25 cm<sup>3</sup> erhalten, in denen die Berlinerblau-Rk. u. die des Ferrirhodanids stark positiv waren. Es wurden 31,8 mg HCN in 10 cm<sup>3</sup> Destillat bzw. 400 mg in 3,9 kg Eingeweide gefunden. Zur Best. des Ag wurde mit  $HNO_3$ - $H_2SO_4$  verascht, zur Trockne gebracht, mit Königswasser behandelt, mit Ammoniak ausgezogen u. darin das Ag als  $AgCl$  gefällt; nach erneutem Lösen in Ammoniak, Abtrennen des eingeschlossenen S u. Eindampfen wurden die Identitäts-Rkk. mit p-Dimethylaminobenzylidengerhodanin u. mit  $K_2CrO_4$  durchgeführt. (Ann. Méd. légale, Criminol., Police sci., Méd. soc., Toxicol. 23. 151—52. Sept./Okt. 1943.) LANGECKER. 5764



**C. Simonin**, *Die biochemische Diagnostik der Trunkenheit bei Überlebenden*. Auto-unfall, bei dem das Opfer betrunken war. Die Blutalkohol-Best. ergab ungefähr 17 Stdn. nach dem Unfall einen Wert von 0,57<sup>0</sup>/<sub>100</sub>. Unter Berücksichtigung der in dieser Zeit stattgefundenen Alkoholverbrennung, die mit 258 cm<sup>3</sup> berechnet wird, hat die aufgenommene Menge 2,85 Liter Wein von 10% betragen. Unter Benutzung der WIDMARKSchen Konstanten läßt sich der Blutalkohol-Geh. zur Zeit des Unfalls unter Berücksichtigung der stattgefundenen Verbrennung berechnen. (Ann. Méd. légale, Criminol., Police sci., Méd. soc., Toxicol. 20. 228—30. Mai/Dez. 1940.) LANGECKER. 5766

**P. Lande, P. Dervillé und J. Godeau**, *Über die gerichtlich-medizinische Diagnostik der Trunkenheit. Über Ursachen irrtümlicher Auslegung der nach der Methode von Nicloux gewonnenen Werte.* (Vgl. vorst. Ref.) Es wird in Vers. in vitro (am Kaninchen u. in klin. Vers.) der Einfl. von Anästhetica, Schlafmitteln, CO, CCl<sub>4</sub> u. Aceton auf den Nachw. von A. im Blut für gerichtlich-medizin. Zwecke nach NICLOUX untersucht. Ae., chlorierte KW-stoffe (CCl<sub>4</sub>), Somnifen u. Aceton führen leicht zu Irrtümern. (Ann. Méd. légale, Criminol., Police sci., Méd. soc., Toxicol. 20. 41—53. Jan./Febr. 1940.) LANGECKER. 5766

Fritz Feigl, *Laboratory Manual of Spot Tests*. New York: Academic Press Inc. 1943. (276 S. mit Abb.) § 4,50.

A. Schneiderbauer, *Die Takata-Reaktion (Methodik, Wesen, Klinik und Bedeutung)*. 2., erg. Aufl. Wien: Franz Deuticke. 1946. (115 S.) S 13,35.

L. Ubbelohde, *Zur Viscosimetrie. Anh.: Umwandlungs-Tabellen f. Viscositätszahlen*. 6. Aufl. Leipzig: Hirzel. 1944. (52 S. m. 11 Abb.) 4<sup>o</sup> DM 10,—.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

**J. P. Asquith**, *Der Einheitsprozeß des Mischens*. Vortrag u. Diskussion. Besprechung der allg. Probleme des Mischens von Stoffen gleichen oder verschied. Aggregatzustandes; Beschreibung experimenteller Unters. u. der mathemat. Auswertung der Ergebnisse derselben zur Ableitung allg. Gesetzmäßigkeiten; Beschreibung einer Reihe von Mischapparaten u. ihrer Arbeitsweise. (Trans. Instn. chem. Engr. 23. 10—19. 1945.) GERHARD GÜNTHER. 5826

**J. S. Donal jr.**, *Vakuumdichte Verschmelzung von Glimmer mit Glas oder Metall*. Zum vakuumdichten Einsetzen von Glimmerscheiben auf Glas oder Metall dient ein niedrig schm. Bleiborsilicatglas mit einem Erweichungspunkt von 450<sup>o</sup> u. einem linearen Ausdehnungskoeff. von 98 · 10<sup>-7</sup>, das mit W. angepastet verwendet wird. (Rev. sci. Instruments 13. 266—67. Juni 1942. Harrison, N. J.) HENTSCHEL. 5836

**J. Anderson Storrow**, *Die Fraktionierung binärer Mischungen in einer Kolonne mit feuchter Wand*. Vortrag u. Diskussion. Vf. behandelt mathemat. die in Fraktionierkolonnen auftretenden Diffusionsprobleme. Eine bes. für Forschungszwecke entworfene Kolonne wird ausführlich beschrieben sowie die Versuchstechnik erläutert. Mit dieser Kolonne bei der Trennung von A.-W., Methanol-W. bzw. Aceton-W. erhaltene Versuchsergebnisse werden mitgeteilt u. ausgewertet u. die daraus folgenden Gesetzmäßigkeiten in Vgl. zu Theorien anderer Autoren gesetzt. (Trans. Instn. chem. Engr. 23. 32—42. 1945.) GERHARD GÜNTHER. 5864

**Henkel & Co., G. m. b. H., Deutschland**, *Dispergierung von festen oder flüssigen Stoffen in Flüssigkeiten*. Die Dispergierung wird in einer konkaven Schale ausgeführt, die sich mit mindestens 500 Touren in der Min. um ihren Mittelpunkt dreht. Auf der Innenwand der Schale sind mehrere konzent. kreisförmige Erhöhungen angebracht, auf die von oben eine Serie feststehender, genau auf die Ränder passender Glocken so aufgesetzt wird, daß zwischen den Erhöhungen u. den Glocken ein ganz geringer Abstand bleibt, durch den die Fl., z. B. W. + Öl, bei Drehung der Schalen hindurchgepreßt u. auf diese Weise ineinander dispergiert werden. Die Zuführung des Flüssigkeitgemisches erfolgt im tiefsten Teil der Schale, die Ableitung der Dispersion oben. Man bringt z. B. in den untersten Teil der Vorr. ein Gemisch aus 1500 (Gewichtsteilen) Gatsch aus dem FISCHER-TROPSCH-Verf., 2 KMnO<sub>4</sub> u. 30 W., stellt den Abstand der Schlitze auf 0,4 mm ein u. läßt die Schalen mit 7000 Umdrehungen/Min. rotieren, wobei die Temp. auf 130<sup>o</sup> gehalten wird. Nach 1 Stde. erhält man eine Suspension von MnO<sub>2</sub> im Gatsch, die leicht an der Luft oxydiert werden kann. (F. P. 906 049 vom 24/7. 1944, ausg. 20/12. 1945. D. Prior. 7/5. 1943.) KALIX. 5827

**Selas Corp. of America**, übert. von: **John M. Walker jr.**, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Trennung nicht mischbarer Flüssigkeiten*. Gemische von Fl., die ineinander nicht lösl. sind, läßt man durch stark poröses Material fließen, z. B. Porzellan oder Koks. Infolge der

verschied. Durchlaufgeschwindigkeiten tritt dabei eine Trennung ein. So läßt sich z. B. Bzn. von W. befreien. — Zeichnungen. (A. P. 2 404 872 vom 29/12. 1941, ausg. 30/1. 1946.) HAUG. 5829

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Entfernung leichtflüchtiger Verbindungen aus Vakuumgefäßen*. An Stelle des Abpumpens der flüchtigen Verbb. werden sie durch Einblasen von Dampf in den unteren Teil des Gefäßes kondensiert u. die Fl. durch Einblasen von Dampf in den oberen Teil des Gefäßes herausgepreßt. Aus einem Vakuumgefäß, in dem 35 mm Hg-Druck herrscht, kann man z. B. mit Hilfe von Dampfeinblasung in 3 Etagen stündlich 100 kg HCN entfernen, wenn man in der untersten Etage 170 kg Dampf von 10 at einbläst u. bei 20° u. 130 mm Druck kondensiert, wobei eine 4%ig. HCN-Lsg. entsteht. In der 2. Etage werden 167 kg Dampf von 10 at eingeführt u. bei 20° u. 310 mm Hg zu einer 14%ig. HCN-Lsg. kondensiert. In der 3. Etage werden 138 kg Dampf von 10 at eingeleitet u. durch die Kondensate der beiden anderen Etagen kondensiert. (F. P. 906 114 vom 27/7. 1944, ausg. 24/12. 1945. D. Prior. 29/4. 1941.) KALIX. 5841

**Daimler-Benz A.-G.**, Deutschland, *Gasfilter*. Die nach den Prinzipien von FIOC u. LE GRAIN gebauten Filter für die Gaserzeuger von Verbrennungskraftmaschinen, bei denen die Gase ein Röhren- oder Schlauchfilter aus Textilmaterial passieren, das ein pulverförmiges Absorptionsmittel enthält, werden in der Weise verbessert, daß das Absorptionsmittel in einem besonderen Metallbehälter innerhalb des Textilschlauchs untergebracht wird. Außerdem ist die Form der Zu- u. Ableitungsrohre geändert worden, um die Wirksamkeit des Filters zu verbessern. (F. P. 896 769 vom 27/7. 1943, ausg. 2/3. 1945. D. Prior. 10/8. 1942.) KALIX. 5847

**Dynamit-Akt.-Ges. vorm. Alfred Nobel & Co.**, Deutschland, *Herstellung von Transmissionsriemen, Transportbändern, Gurten aus Schichtgewebe*. Das trockene, hydrophobe Gewebe wird mit einer Paste aus einer Polyvinylverb. (I) u. einem fl. Weichmacher überzogen u. die Paste durch Erwärmen gelatiniert; das Gewebe wird schichtweise zusammengelegt, eventuell unter Zwischenlage u. Auflage von Folien aus Polyvinylverb., die zweckmäßig härter als die gelatinisierte Pastenschicht sind, worauf der Schichtkörper unter Erhitzen gepreßt wird. Als I sind genannt: *Polyvinylchlorid, Mischpolymerisate von Vinylchlorid mit Vinylacetat, Acryl- u. Methacrylsäureester, Maleinsäureester, Polyvinylacetat, Polyvinylacetate, Polyacryl- u. -methacrylsäureester*. — Man bestreicht Gewebe aus hydrophober Zellwolle beidseitig mit einer Paste aus gleichen Gewichtsteilen Polyvinylchlorid u. Trikresylphosphat u. erwärmt, um Gelatinierung einzuleiten. Man legt das Gewebe in 3 Schichten u. dazwischen 0,5 mm dicke Folien aus 55 (Teilen) Polyvinylchlorid u. 45 Plastiziermittel, u. auf die Außenseite des Schichtgewebes 2 mm starke Folien aus 60 Polyvinylchlorid, 30 Plastiziermittel u. 10 Füllstoff u. preßt bei über 100° unter 50—100 at Scherfestigkeit zwischen den verschied. Lagen 40 kg/qcm; ohne Verwendung der Paste 10 kg/qcm. (F. P. 891 258 vom 17/2. 1943, ausg. 2/3. 1944. D. Prior. 16/3. 1942.) PANKOW. 5875

\* **Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Vladimir N. Ipatieff** und **Herman Pines**, *Katalysatoren* für organ. Rkk. erhält man durch Imprägnieren eines granulierten Adsorptionsmittels, z. B. Aktivkohle, bei Temp. nicht über 200° u. einem Druck unter ca. 25 at mit Dämpfen von AlCl<sub>3</sub>, ZrCl<sub>4</sub> oder FeCl<sub>3</sub> in einer Atmosphäre, die prakt. frei von KW-stoffen ist. (Can. P. 430 698, ausg. 16/10. 1945.) ROTCK. 5897

**Compagnie Française des Procédés Houdry**, Frankreich, *Herstellung von Katalysatoren für chemische Reaktionen auf der Basis von anorganischen Gelen*. Ein aus einem zeolith. Gel von SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestehender Katalysator wird in folgender Weise hergestellt. 122 (Vol.) einer Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-Lsg., erhalten aus 105 (Gewichtsteilen) Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-Lsg. (28,8% SiO<sub>2</sub>) u. 45 W., werden mit 170 Voll. einer Na-Aluminat-Lsg., erhalten durch Lösen von 27 Gewichtsteilen Na-Aluminat (55% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in 170 W., gemischt. In diese Lsg. werden 97 Volumenteile einer (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg., welche durch Lösen von 27 (Gewichtsteilen) festem (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 83 W. erhalten wurde, in rascher Folge eingeleitet. Dabei wird kräftig gerührt. Das ausgeschiedene Zeolithgel enthält 9 Gewichts-% in W. unlösl. Oxyde. pH-Wert 9,6. Das Gel wird bei 70° abgetrennt u. bei 100° getrocknet, wobei es hart u. glasig wird. Es wird fein gemahlen, gewaschen u. mit einer NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. in Basenaustausch gebracht, wobei ein NH<sub>4</sub>-Zeolith mit weniger als 0,5 Gewichts-% Na<sub>2</sub>O-Geh. erhalten wird. Nach dem Waschen mit W., Filtrieren u. Trocknen wird der NH<sub>4</sub>-Zeolith mit der gleichen Gewichtsmenge W. angerührt, zu Tabletten von 4,5 mm Durchmesser u. 4 mm Dicke gepreßt u. bei 150° getrocknet. Danach werden die Tabletten 10 Stdn. mit Wasserdampf bei über 550° behandelt. Das erhaltene Prod. besitzt ein starkes Adsorptionsvermögen u. dient z. B. zum Trennen von Gasgemischen, zum Filtrieren oder Entfärben, z. B. von Ölen u. sirupähnlichen Stoffen. Die Tabletten sind auch als Katalysatoren oder Trägersubstanzen bei der De-



hydrierung, Polymerisation, Alkylierung oder Kondensation verwendbar. Sie dienen z. B. als Träger für Metalloxyde zur Gasreinigung, wie Entschwefelung von Gasen u. KW-Stoffen.—Bei der Umsetzung einer Na-Silicat-Lsg. mit einer Ni-Salz-Lsg. unter Gewinnung eines NiO enthaltenden SiO<sub>2</sub>-Katalysators wird in der beschriebenen Weise verfahren. Er dient zur Dehydrierung von KW-Stoffen. — Ein Katalysator auf der Basis von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gel mit Co-Oxyd dient zur Oxydation von Stickoxyden. — Ein SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gelträger, mit Zr-Sulfat-Lsg. getränkt, liefert einen zeolith. Katalysator für die *Raffination* von *KW-stoff-Destillaten*, bes. von Crackdestillaten, zur Entfernung von Schwefel. — Mit Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> werden Katalysatoren zur *Hydrierung, Dehydrierung u. destruktiven Hydrierung* von KW-Stoffen erhalten. — Dazu mehrere Zeichnungen. (F. P. 916 273 vom 27/9. 1945, ausg. 2/12. 1946.) F. MÜLLER. 5897

**Shell Development Co., V. St. A., Herstellung von Katalysatoren mit geringer Dichte,** z. B. für die Dehydrierung von Butylen zu Butadien, von Äthylbenzol zu Styrol; die Oxydation, Hydrierung, Chlorierung, Aminierung, Wasserabspaltung. Man mischt die Katalysatorstoffe u./oder ihre Träger in koll. oder halbkoll. Zustand oder in Dispersion mit W. zu einem feuchten Pulver oder einer dicken Paste, formt diese unter Bedingungen, die eine rasche Trocknung der Oberfläche bewirken, zerkleinert die Formstücke auf gebräuchliches Format u. trocknet die Prodd. nun vollständig. Der Wassergeh. der feuchten M. soll so groß sein, daß die zerkleinerten Stücke aneinander kleben u. einige Zeit ihre Form behalten. Die erste Trocknung erfolgt z. B. mit einem Gasstrom, der über den Kp. von W. erhitzt ist (Dauer:  $\frac{1}{20}$ —5 Sek.), die zweite Trocknung unter Calcinierung bei höheren Temperaturen. — Z. B. mischt man Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Pulverform mit einer wss. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. zu einer feuchten M. (5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,3% Gerbsäure, Rest Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), formt u. zerschneidet sie zu Stücken von 4,76 mm Länge in einem geheizten Luftstrom u. trocknet sie dann 12 Stdn. bei 930°. — D. 1,08. (F. P. 914 363 vom 11/9. 1945, ausg. 7/10. 1946.) DONLE. 5897

Peter Meinhardt, Inventions, patents and monopoly. London: Stevens & Sons, Ltd. 1946. (352 S.)

—, Annual Reports of the Progress of applied Chemistry. Vol. XXXI. London: Soc. of Chemical Industry. 1946. (745 S.)

### III. Elektrotechnik.

**D. C. Swanson, Keramische Dielektrika.** Kurzer Bericht über die auch in Deutschland bekannten Dielektrika mit DEE, von einigen Tausend u. spezif. Widerständen von 10<sup>10</sup> Ωcm. (Physic. Rev. [2] 69. 546. 1/15. 5. 1946. Univ. of Florida.) PIEPLOW. 5976

**J. B. Mullen und P. L. Howard, Charakteristik der Silberchlorid-Magnesium-Füllbatterie.** Es werden die Entw. u. die Erfahrungen in der Massenfabrikation von AgCl/H<sub>2</sub>O/Mg-Füllementen geschildert. Bei Ausschaltung von Feuchtigkeit ist die Haltbarkeit der Elemente unbegrenzt. Stromentnahme erfolgt nach Tauchen der betriebsfertigen Pakete in W. oder Salzwasser. Die EK. ist 1,5 V, die nutzbare Spannung bei höchster Belastung 1,3—1,4 V. Die Entladungskurve ist horizontal. Die Kapazität ist 28 bis 40 Am.Stde./kg u. 43—50 Wh/kg. (Trans. electrochem. Soc. 90. Preprint 33. 411—22. 1946. Antioch, Ill., Burgess Battery Co.) J. FISCHER. 5984

**J. C. White, R. T. Pierce und T. P. Dirkse, Eigenschaften der Silberoxyd-Zink-Alkali-Primärzelle.** Die Zelle Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOH/Zn ist am zweckmäßigsten als Primärelement zu verwenden. Die Spannung ist 1,5 V, die Kapazität 110 Am.Stde./kg u. 170 Wh/kg. In bestimmten Fällen hat sich galvanotechn. hergestelltes Zn bewährt. Haltbarkeit ist nur im ungefüllten Zustand gut, denn KOH löst AgO. Deshalb Einbau von Asbestseparatoren. (Trans. electrochem. Soc. 90. Preprint 20. 273—79. 1946. Washington, Naval Res. Labor.) J. FISCHER. 5984

**I. A. Danison, Eigenschaften der Silberperoxyd-Zink-Primärzelle.** Vf. untersucht die Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOH/Zn-Zelle als Sekundär- u. als Primärelement. An den Ladungskurven treten zwei Sprünge auf: Bldg. von Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. von O<sub>2</sub>. Die Kapazität des Elementes ist abhängig von der Ladestromstärke. Für die Starkentladung werden folgende Angaben gemacht: EK. 1,9 V, Arbeitsspannung 1,41 V, Stromstärke 0,34 Amp/cm<sup>2</sup>, Kapazität 190 Am.Stde./kg u. 260 Wh/kg. Ag<sub>2</sub>O ist in Alkali löslich. Verhinderung der Diffusion des gelösten Oxydes an das Zn durch Separatoren. Organ. Stoffe red. Ag<sub>2</sub>O. Asbest ist nur dann brauchbar, wenn eine gleichmäßige Verteilung von groben u. feinen Fasern vorliegt. Zusatz von B(OH)<sub>3</sub> oder ZnO zum Elektrolyten verhindert Angriff an Asbest durch den Elektrolyten. (Trans. electrochem. Soc. 90. Preprint 26. 323—38. 1946. Washington, Nat. Bur. Standards.) J. FISCHER. 5984

**P. J. G. de Vos und S. J. du Toit, Kupferverdampfungsmethode für den Bau von Geiger-Müller-Zählern.** Vf. geben eine neue Herstellungsart für Zählrohre zur Unters. von kosm. Neutronenstrahlen, bei der die Nachteile der herkömmlichen Konstruktion (großes

Gewicht bei gewünschtem großen akt. Vol., dicke Glaswand u. dadurch störender Abstand akt. Vol.—Außenraum) vermieden werden. Der mit einer Elektrolytkupferspirale umwickelte W-Zählendraht ist beiderseits mit den Elektroden verbunden durch 2 ineinanderliegende Spiralfedern, deren innere aus Cu als Hauptleiter für den zur Verdampfung benutzten Wechselstrom dient, damit die äußere aus Neusilber (zum Straffen des Zählendrahtes) wegen der Stromwärme nicht erweicht. Nach sorgfältiger Reinigung von Rohr u. Draht wird bei arbeitenden Pumpen die Cu-Wicklung auf dem Draht verdampft. Auf der Innenglaswand bildet sich ein gleichmäßiger Cu-Spiegel, deren Kontakt nach außen durch eine aufdrückende Neusilberblattfeder gegeben ist. Abschirmpyrexrohre über den Enden des Zählendrahtes scheiden Inhomogenitäten des elektr. Feldes an den Rohrenden aus u. bewirken so ein scharf definiertes akt. Vol. des Zählers. Die Leistungsfähigkeit dieses Zählers mit absol. reiner Cu-Kathode wird an Oscillogrammen gezeigt. — Abbildung. (Rev. sci. Instruments 16, 270—72. Okt. 1945. Stellenbosch, South Africa, Univ. of Stellenbosch, Merensky Physic. Inst.) KÖHN. 5988

**General Electric Co.,** New York, N. Y., übert. von: **Howard J. Stewart,** York, Pa., V. St. A., *Glasfaserisolation für elektrische Leiter.* Eine bes. für die Anschlußdrähte von Motorfeldspulen geeignete Isolation, die auch bei dem für solche Spulen üblichen längeren Ausbacken bei erhöhten Temp. noch biegsam bleibt u. überdies noch feuchtigkeitsbeständig ist, wird erzielt durch Aufbringen einer Schicht von *Glasfasern* u. Imprägnieren mit *Sojabohnenöl*, Polieren u. Zusammenpressen der M. zwecks Beseitigung des Ölüberschusses u. 12std. Hitzebehandlung bei ca. 100° bis zum Eintrocknen des Öles Darüber wird dann eine Glaslitze gewickelt u. das Ganze mit einem gut hitzebeständigen *Kunstharzlack*, z. B. der Alkydharztype oder Phenolharzlack, durch mehrfaches Eintauchen überzogen, wobei jede Lackschicht einzeln im Ofen gebacken wird. — Zeichnung. (A. P. 2 365 019 vom 9/6. 1942, ausg. 12/12. 1944.) KLEIN. 5977

**Samuel Ruben,** New Rochelle, N. Y., V. St. A., *Auftragen von Isolierschichten auf Metalldrähte.* Die Drähte werden zur Anode gemacht u. darauf elektrophoret. ein Überzug niedergeschlagen, der aus einer Suspension von *Kaolin, Talkum, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* usw. in einer wss. Emulsion von *Schellack, Kopal-, Dammar-* oder ähnlichen Harzen in NH<sub>3</sub> erzeugt wird. Hierbei befindet sich die Suspension in einem Metallgefäß, das als Kathode dient. Vorzugsweise wird eine Suspension von *Kaolinit + Talkum + Bentonit* von einer Korngröße benutzt, die durch ein 400-Maschen-Sieb hindurchgeht u. auf Drähte aus Cr-Ni, Fe-Cr, Fe-Cr-Ta von einem Durchmesser bis herunter zu 0,001 in. aufgetragen u. nach dem Trocknen bei 1000° eingebrannt. Danach kann diese Isolierung noch mit einer Schutzschicht aus 50% Kaolinit + 50% Talkum mit der gleichen Gewichtsmenge Äthylcellulose als Bindemittel lackiert werden. — 3 Abbildungen. (A. P. 2 393 068 vom 12/8. 1939, ausg. 15/1. 1946.) KALIX. 5977

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.,** Frankfurt a. M., *Elektrisches Isoliermaterial.* Die *Kondensationsprodd. von aromat. KW-stoffen*, wie Bzl. u. Naphthalin, oder ihren Halogen- oder Alkylsubstitutionsprodd. mit *Formaldehyd* oder formaldehydabgebenden Stoffen, die in saurer Umgebung hergestellt sind, besitzen DEE. von 3,8—4,8. Die fl. Verb. dieser Gruppe, die z. B. mit Diäthylbenzol als Ausgangsprod. hergestellt worden sind, benutzt man als Isolier- u. Kühlfl. in Transformatoren, die hochviscosen mit Toluol oder Xylol als KW-stoff-Komponente zur Herst. von Kondensatoren u. die festen Naphthalin- oder  $\alpha$ -Chlornaphthalinprodd. zur Isolierung von Drähten. Durch 13std. Kondensation eines Gemisches von 162,5 (Gewichtsteilen)  $\alpha$ -Chlornaphthalin, 110 30%ig. wss. *Formaldehyd*lsg. u. 110 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 66° Bé erhält man z. B. ein weiches Harz, das bei 80° eine DE. von 4,8 besitzt. (F. P. 899 714 vom 12/11. 1943, ausg. 8/6. 1945. D. Priorr. 21/5. 1942 u. 30/12. 1942.) KALIX. 5977

\* **Imperial Chemical Industries Ltd. und Edmond G. Williams,** *Spritzen von thermoplastischem Material* zum lochfreien Überziehen von Drähten u. Kabeln; das thermoplast. Material enthält wesentliche Mengen *Polythen*. Man unterwirft den Überzug starkem Kühlen mittels eines Mediums unter Druck, wie verdichtetem Gas oder W. unter Druck. (E. P. 570 139, ausg. 25/6. 1945.) PANKOW. 5977

**Dow Chemical Co.,** übert. von: **Edward R. Cole,** Midland, Mich., V. St. A., *Herstellung von rissefreien Kohlelektroden und dergleichen.* Eine C-Verb., wie calcinierter Petroleumkoks, Kohle, Koks, Retortenkohle, Graphit u. dgl., u. ein Kohlenteerpechbindemittel werden für sich fein gemahlen u. dann zunächst in einem Trocken- oder Pulvermischer bei einer Temp. unter dem F. des Pechs, gewöhnlich bei Raumtemp., innig miteinander vermischt. Dieses trockene Gemisch wird dann bis zum Schmelzen des Pechs erhitzt (z. B. bei einem Pech mit F. ~100 auf ~160°) u. so einem 2-Mischprozeß (zweckmäßig in einem Schaufelmischer) unterworfen, bis das Pechbindemittel die Kohleteilchen überzieht u.



eine plast. M. entsteht. Diese M. wird weiter auf eine Temp. im „krit. Adhäsionsbereich des Pechs“, d. h. in dem Temperaturbereich, in dem aneinandergedrückte Pechstücken am besten aneinander haften bleiben, z. B. ca. 105—110° für ein bei 100° schm. Pech, abgekühlt, wobei sorgfältig darauf zu achten ist, daß kein Teil der M. während des Kühlens unter diesen Temperaturbereich abgekühlt wird, da sonst die Adhäsionswrgk. ausbleibt. Die so abgekühlte M. wird schließlich durch Formen oder Formpressen in die gewünschte Form gebracht u. danach weiter gekühlt, um das Bindemittel erstarren zu lassen. Zur Erleichterung des Formpressens wird der M. während des Heißmischens zweckmäßig ein Mineralöl zugesetzt. Um den geforderten Abkühlprozeß ungestört durchführen zu können, wird das heiße Kohle-Pech-Gemisch auf eine Oberfläche von niedriger Wärmeleitfähigkeit, wie Preßspan oder gummiüberzogenes Gewebe, gegeben u. mit Kühlluft unter wiederholtem Umwenden beblasen, wobei jede wesentlichere Bewegungsreibungsbearbeitung mit irgendeiner Auflagefläche zu vermeiden ist. Dabei ist auch jede Berührung mit eisernen Flächen zu vermeiden, um festes Anhaften zu verhindern. Statt dessen ist Monelmetall, Messing, Bronze oder eine Magnesiumbasislegierung zu verwenden. Die erhärteten Formkörper werden dann noch unter Luftabschluß bei hoher Temp. gebrannt, um flüchtige Bestandteile zu entfernen u. so amorphe Kohlekörper zu schaffen. Diese können dann gegebenenfalls noch bei sehr hohen Temp. zu Graphitkörpern gebrannt werden. — Zeichnung. (A. P. 2 365 055 vom 3/2. 1941, ausg. 12/12. 1944.) KLEIN. 5983

Nathalie Demassieux, geb. Filatoff, Frankreich, *Leuchtschicht*. Zur Vermeidung der Anwendung hoher Temp. beim Sintern der für die Herst. von Leuchtmassen üblichen Gemische von Erdalkalisulfiden, wobei inhomogene u. harte Blöcke entstehen, die schwer zu vermahlen sind, setzt man den pulverförmigen Gemischen vorm Glühen 1% *Wismutnitrat* u. eine geringe Menge Puderzucker zu. Dann braucht zur Erzielung einer genügenden Leuchtintensität nur auf 800—900° erhitzt zu werden, wozu das Gemisch möglichst locker in den Glühiegel geschüttet werden muß, der außerdem zum vollständigen Luftabschluß bis zum Rande gefüllt u. mit aufgesetztem Deckel geglüht u. abgekühlt werden muß. Die gesinterte M. kann dann leicht im Mörser zerrieben werden u. fluoresciert nach kurzer Belichtung 5—6 Stdn. lang blaugrün. Ein Gemisch besteht z. B. aus: 4,665 (kg) Sr(OH)<sub>2</sub>, 2,330 S, 1,000 MgO, 0,665 Puderzucker, 0,555 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,465 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,200 (Mg)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 0,070 Na<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>, 0,030 LiF, 0,0143 NaF, 0,0045 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> u. 0,0012 Ti(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> oder Be(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. (F. P. 910 348 vom 17/11. 1944, ausg. 4/6. 1946.) KALIX. 5985

#### IV. Wasser. Abwasser.

M. Gundel und K. Stundl, *Biologische Vorgänge in den Sandfiltern von Wassergewinnungsanlagen*. (Zbl. Bakteriologie, Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 144. 286—90. 15/8. 1939. Gelsenkirchen, Hygien. Inst. des Ruhrgebietes.) BARZ. 6014

Walther Kruse, *Nachteile der Chlorung des Wassers und ihre Beseitigung durch Versilberung (Cumanisierung)*. (Zbl. Bakteriologie, Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I. Orig. 144. 291—94. 15/8. 1939. Leipzig.) BARZ. 6018

H. Paul, *Entwicklungslinien im Dampfkesselbau*. Es werden die Speisewasserpflge u. -aufbereitung (bes. Lsg. der Salze im Dampf u. Entkieselung) behandelt sowie der Austausch der bisher verwendeten warmfesten Mo- bzw. Cr-Mo-Stähle durch Mn-Si- bzw. Cr-V-Stähle. (Z. Ver. dtsh. Ing. 88. 89—99. 19/2. 1944. Berlin.) HABEL. 6020

C. B. Arnold, R. T. Hanlon und J. Mindheim, *Aufbereitung des Zusatzwassers für die Watersideworschaltanlage*. Der infolge des Kondensatverlustes in der angeschlossenen Fernheizanlage auf 30% erhöhte Zusatzwasserbedarf der Höchstdruckvorschaltkessel wird durch Aufbereitung von Croton-Leitungswasser unter Enthärtung in einer Kohlezeolithanlage nach dem Teilstromverf., Beseitigung der CO<sub>2</sub> in einer Belüftungsanlage u. Nachentgasung durch Einführung in die Kondensatoren der Grundmaschinen gedeckt. Nach Mischung mit dem Kondensat wird das Speisewasser durch NaOH-Zusatz auf p<sub>H</sub> = 8,8 alkalisiert; in den Kesseln werden 15—25 mg/Liter Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 20—30 mg/Liter NaOH u. höchstens 450 mg/Liter Gesamtsalze gehalten. (Trans. Amer. Soc. mechan. Engr. 63. 705—11. Nov. 1941. New York, Consolidated Edison Co.) MANZ. 6020

O. von Lupin, *Maßanalytische Sulfatbestimmung in Trink- und Gebrauchswässern*. Bei der maßanalyt. Sulfatbest. im W. kann das überschüssige Chromat mittels Ferrosulfatlg. u. Diphenylamin als Indicator zurücktitriert werden. Arbeitsvorschrift: Zu 80 cm<sup>3</sup> W. gibt man etwas HCl, dann 6 cm<sup>3</sup> n/10 BaCl<sub>2</sub>-Lsg., 9 cm<sup>3</sup> n/10 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lsg. u. füllt nach einiger Zeit mit Ammoniak auf 100 cm<sup>3</sup> auf. 40 cm<sup>3</sup> Filtrat werden mit 10 cm<sup>3</sup> HCl, 25 cm<sup>3</sup> 25%ig. Phosphorsäure, 4 Tropfen 0,2%ig. Diphenylaminslg. versetzt, nach Zusatz von 5 cm<sup>3</sup> n/10 Ferrosulfatlg. aus Feinbürette mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lsg. auf violett titriert. (Chemiker-Ztg. 68. 128. 12/7. 1944. Chemnitz.) MANZ. 6060

H. Anton, *Die Technik der Untersuchung von chloriertem Hallenschweimbwasser*. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 144. 294—300. 15/8. 1939. München, Univ., Hygien. Inst.) BARZ. 6062

Clair A. Spealman, U. S. Navy, *Trinkwasser aus Meerwasser*. Dem Seewasser wird zunächst Silberoxyd zugesetzt. Hierdurch fallen die Halogenide aus, außerdem gleichzeitig  $Mg(OH)_2$  u.  $Ca(OH)_2$ , da die Lsg. durch diesen Zusatz alkal. wird. Zur Ausfällung von K u. Na wird Harnsäure zugegeben. Man verrührt z. B. in 1 Liter Seewasser 55,6 g  $Ag_2O$ , schüttelt 30 Min., filtriert u. gibt zum Filtrat 63,9 g Harnsäure. Dann wird wieder 1 Stde. geschüttelt u. filtriert, worauf das W. trinkbar geworden ist. (A. P. 2 363 020 vom 8/6. 1943, ausg. 21/11. 1944.) KALIX. 6013

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Entfernung von Kieselsäure aus Wasser* mit einer geringen Carbonathärte unter Verwendung von  $MgO$  in der Wärme. Das W. wird vor der Behandlung durch Zusatz von Erdalkalibicarbonaten auf eine höhere Carbonathärte gebracht. An Stelle von gewöhnlichem  $MgO$  kann auch calcinierter Dolomit verwendet werden, wodurch gleichzeitig  $SiO_2$  u. das Carbonat entfernt werden. — Ein W. von 2° Carbonathärte u. 17° Totalhärte, welches 10 mg  $SiO_2$  im Liter enthält, wird mit Kalk schwach alkal. gemacht u. mit 80 g  $MgO$  pro  $m^3$  Rohwasser bei 97° versetzt. Nach 2 Stdn. wird filtriert. Der Geh. an  $SiO_2$  ist auf 1,2 mg pro Liter zurückgegangen. (F. P. 905 932 vom 20/7. 1944, ausg. 18/12. 1945. D. Prior. 22/2. 1943.) F. MÜLLER. 6015

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Enteisenung von rohem, Huminsäuren enthaltendem Wasser*. Zur Enteisenung von rohem W., das Huminsäuren enthält u. sich auf gewöhnliche Weise nur schwer u. unvollständig vom Eisen befreien läßt, verfährt man in der Art, daß man das W. zuerst durch eine  $MgO$  u.  $CaCO_3$  enthaltende Filtermasse (Magnetmasse) mit einer solchen Geschwindigkeit schiebt, daß nur ein Teil der vorhandenen freien  $CO_2$  gebunden wird u. damit nur eine unvollständige Abscheidung von Fe-Hydroxyd eintritt, worauf man dann das W. in an sich bekannter Weise belüftet u. über Kiesfilter oder ähnliche Filtervorr. schiebt. — Ein aus Tiefbrunnen stammendes huminsäurehaltiges W. mit einer Gesamthärte von 41 u. einer Carbonathärte von 2,8 deutschen Graden sowie einem Geh. an freier  $CO_2$  von 100 u. an Fe von 20 mg pro Liter enthält nach einer in obiger Weise durchgeführten Behandlung nur noch 0,06 mg Fe pro Liter. (F. P. 897 595 vom 30/8. 1943, ausg. 26/3. 1945. D. Prior. 27/4. 1942.) ROICK. 6017

Ernesto Mario Coneoni, Italien, *Oligodynamische Filter*. Ein Zylinder aus porösem keram. Material wird mit einer ammoniakal.  $AgNO_3$ -Lsg. getränkt u. letztere dann mit gasförmigem  $CH_2O$  zur Rk. gebracht, wobei sich feinverteiltes Ag ausscheidet. Anschließend wird das überschüssige  $CH_2O$  u. das entstandene  $NH_3NO_2$  ausgewaschen. Soll der Filter zur Behandlung von W. mit hohem Geh. an  $H_2S$  verwendet werden, so ist es zweckmäßig, das Ag mit  $KMnO_4$ -Lsg. zu oxydieren. Die Menge des niedergeschlagenen Ag wird genau geregelt, indem man die porösen Zylinder in einen Meßzylinder mit der ammoniakal.  $AgNO_3$ -Lsg. einstellt u. so lange darin beläßt, bis das Niveau der Lsg. um einen bestimmten Betrag gesunken ist. — Beschreibung der Apparatur. (F. P. 905 981 vom 20/2. 1943, ausg. 19/12. 1945. It. Prior. 29/1. 1942.) KALIX. 6019

Dearborn Chemical Co., Chicago, Ill., übert. von: Lewis O. Gunderson, Park Ridge, Ill., v. St. A., *Schaumverhütungsmittel für Kesselwasser*. Dem W. werden tetraalkylierte quaternäre organ. Verbb. zugesetzt, in denen jedes Alkyl mindestens 12 C-Atome besitzt, z. B. ein Chlorid, Carbonat, Sulfat oder Phosphat von *Tetracetyl-, Tetraoctyl-, Tetraoleyl- oder Tetraricinoleyl-Ammoniumhydroxyd*, ferner oberflächenakt. Verbb. mit der allg. Formel  $R-X-R_1$ . Hierin stellen R u.  $R_1$  KW-stoff-Ketten mit mindestens 10 C-Atomen u. X ein N-Atom, eine NH-, NCO- oder NHCO-Gruppe dar. Beispiele dafür sind gesätt. oder ungesätt. Di- oder Trialkylamine wie *Tricetyl-, Dioctadecyl- oder Tri-9-octadecenylamin*, u. Mono- oder Dialkylamide, wie *N-Cetylstearinsäureamid*, u. *N,N-Dicetyl-laurinsäureamid*. Außerdem werden noch Netzmittel zugegeben, hauptsächlich Dialkylsulfate, wie *Bis-(12-cetyloxy-9-octadecenyl)-sulfat* u. *Dicetylsulfat* oder Sulfonate wie *Cetyl-1-hexadecansulfonat* oder *Di-(9-octadecen-12-cetyloxy)-sulfat*. Schließlich können noch Ester mit mindestens 2 KW-stoff-Ketten, von denen jede mindestens 10 C-Atome besitzt, zuge-mischt werden, z. B. der Dodecyl-laurinsäure- oder 9-Octadecenyl-lölsäureester. Die Verbb. werden dem W. in Mengen von 0,2—25‰ in Form von Lsgg. in W. oder A. oder als Suspensionen zugegeben. (A. P. 2 366 727 vom 18/4. 1940, ausg. 9/1. 1945.) KALIX. 6021

Fritz Faudi, Deutschland, *Trennung von Wasser von darin nicht löslichen Flüssigkeiten*. Ein Gemisch, das W. u. als 2. Komponente z. B. Öl, Ae. oder Chlf. enthält, kann durch Filter getrennt werden, die auf die eine Komponente stark abstoßend wirken u. die andere glatt durchlassen oder die eine, wenn sie nur in geringer Menge vorhanden ist, z. B.



Spuren von W. in Öl, vollständig aufsaugen. Als Material, das W. abstößt, verwendet man z. B. ein Filter, das mit Kunstharzen, z. B. *Luwican*, überzogen ist, oder gewisse Legierungen, wie *Silveril*, *Hydronalium* u. gewisse *Bronzen*. Als Material für ölabstoßende Filter verwendet man Stoffe, die mit W. stark aufquellen, ohne ihre Porosität zu verlieren, z. G. *Gelatine*, *Cellulose*,  $Al_2O_3$ - oder  $SiO_2$ -*Gel*. Die Filtration wird prakt. so ausgeführt, daß man die Fl. in einen geschlossenen Behälter einleitet, in dem die eine Komponente das Filter passiert u. die andere oben abfließt, oder in das Gefäß eine spezif. Filterfläche für jede Komponente einbaut. Bei ungenügender Trennung wiederholt man die Filtration. (F. P. 895 586 vom 17/6. 1943, ausg. 29/1. 1945. D. Priorr. 21/4. 1941 u. 7/2. 1942.) KALIX. 6045

### V. Anorganische Industrie.

**Dan A. McDonald**, Santa Monica, Calif., V. St. A., *Gewinnung von Schwefel*. Als Ausgangsmaterial werden S-haltige Mineralien, Fl. oder Gase benutzt. Diese bringt man mit einer Fl. in Berührung, in der bei der F.-Temp. des S der letztere sehr stark, bei tieferen Temp. aber viel weniger lösl. ist, u. die keinen hohen Dampfdruck u. geringe Brennbarkeit besitzt. Der Kp. soll bei n. Temp. 75—125° betragen. Man verwendet dazu vorzugsweise chlorierte KW-stoffe, wie  $CCl_4$ , Äthylendichlorid, Trichloräthylen, Propyldichlorid, Trichloräthan u. Perchloräthylen. Damit wird das S-haltige Material bei erhöhtem Druck u. unter Zusatz von etwas  $MgO$ ,  $MgCO_3$  oder  $MgSO_4$  behandelt u. die Lsg. unter n. Druck abgekühlt, wobei sich der S abscheidet. (A. P. 2 316 673 vom 4/9. 1940, ausg. 13/4. 1943.) KALIX. 6087

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, Millbank, London, und **Bolidens Gruvaktiebolag**, Stockholm, übert. von: **Sven Johan Walldén** und **Ruth Saga Mariana Sundgren-Walldén**, geb. **Sundgren**, Stockholm, Schweden, *Gewinnung von Schwefel aus Gasen, die  $H_2S$ ,  $CS_2$  und  $COS$  enthalten*. Die Gase werden unter Zusatz von  $SO_2$  bei Temp. unter 350° u. bei Ausschluß von  $O_2$  u. C-haltigen Stoffen über eine wasserlös. Alkaliverb., z. B.  $Na_2O$ ,  $Na_2CO_3$  oder  $Na_2S$  geleitet, die als Katalysator eine geringe Menge einer krystallwasserhaltigen Verb. enthält, die bei der Reaktionstemp. ihr Krystallwasser nicht vollständig verliert, z. B. Zn-, Mg- u. Fe-Verbindungen. Die Gemische werden auf porösem Material, wie Bimsstein, fein verteilt. (A. P. 2 316 201 vom 10/12. 1938, ausg. 13/4. 1943. Schwed. Prior. 10/12. 1937.) KALIX. 6087

**Metallgesellschaft Akt.-Ges.**, Deutschland, *Katalysator für die Schwefelgewinnung aus  $SO_2$* . Der bei der Red. von  $SO_2$  zu S mit C als Katalysator benutzte Bauxit sintert leicht bei den anzuwendenden Temp. zwischen 450—600° u. wird dann ziemlich undurchlässig für Gase. Zur Verhinderung dieser Zusammenballung füllt man den gekörnten Bauxit in die Hohlräume u. Zwischenräume von **RASCHIG**-Ringen u. bringt die M. in das Reaktionsgefäß. Dann kann die Reaktionstemp. auf 700° gesteigert werden, was den Vorteil hat, daß auch die Nebenprod., wie  $COS$ , zu S red. werden u. die übermäßige Bldg. von  $CO$  verhindert wird, die die Rk. verlangsamt. Außerdem kann bei diesem Verf. die Schichtdicke der Katalysatormasse beliebig erhöht werden. (F. P. 896 431 vom 16/7. 1943, ausg. 21/2. 1945. D. Prior. 31/8. 1942.) KALIX. 6087

**Henri Brunel**, Frankreich, *Herstellung von Lösungen von kolloidalem Schwefel*. Zur Herst. hochkonz. stabiler Lsgg. von koll. S in W. löst man zunächst S in einem organ. Lösungsm. u. fällt ihn dann nicht mit reinem W. aus, sondern mit einem Gemisch von W. u. einer Fl., die mit dem organ. Lösungsm. für den S gut mischbar ist. Man löst z. B. S in *Tri-* oder *Diphenylmethan*, gibt dann *Sulfoterpen* dazu u. verd. mit Wasser. Für S können als Lösungsm. auch *Terpenalkohole*, *cyclische KW-stoffe* u.  $CS_2$  angewandt werden u. an Stelle von Sulfoterpen auch *Sulfonierungsprodd.* der flüchtigen Bestandteile von Harzen u. Kolophonium. (F. P. 915 007 vom 3/5. 1945, ausg. 24/10. 1946.) KALIX. 6087

\* **Mario Danti**, *Flüssiges Schwefeldioxyd und Oleum*. Man verbrennt geschmolzenen S unter Druck mit reinem  $O_2$ , verdampft dann das  $SO_2$  u. vermischt es zur  $SO_3$ -Herst. mit  $O_2$ . Das Verf. wird aus Gründen der Raumersparnis empfohlen. (It. P. 412 747, ausg. 16/2. 1946.) ROICK. 6089

\* **Pietro Guareski**, *Katalytische Herstellung von konzentrierter Schwefelsäure*. Ein durch Rösten von Pyriten erhaltenes Gasegemisch von  $SO_2$ ,  $O_2$  u.  $N_2$  wird verflüssigt u. dann fraktioniert, um die reinen Bestandteile des Gemisches zu gewinnen. Der  $N_2$  wird anderweitig verbraucht u. das  $SO_2$  u.  $O_2$  einer katalyt. arbeitenden  $H_2SO_4$ -Anlage zugeführt. (It. P. 415 271, ausg. 4/10. 1946.) ROICK. 6089

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Carl V. Herrmann**, Wilmington, Del., V. St. A., *Kontaktschwefelsäure*. Feuchtigkeit enthaltende Brennergase, die aus einer Naßreinigungsanlage stammen, werden beim Durchgang durch 3 Trockentürme, in denen  $Pb$  enthaltende  $H_2SO_4$  geeigneter Stärke kreist, getrocknet. Im ersten Trockenturm be-

findet sich Säure von 49° Bé (60,8%), im zweiten solche von 62° Bé (81,3%) u. im dritten Säure von 65,5° Bé (90,6%). Infolge des Feuchtigkeitsgeh. der zu trocknenden Gase wird auch die stärkere H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 65,5° Bé (90,6%) auf 49° Bé (60,8%) verdünnt. Aus der verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fällt Bleisulfat aus. In Absatzbehältern läßt man den Nd. sich völlig absetzen u. trennt dann die Säure ab. Nachdem man das getrocknete Gas zu SO<sub>2</sub> oxydiert hat, wird es in die gereinigte Säure eingeleitet u. von dieser absorbiert. Dadurch wird die Säure allmählich wieder konzentriert. (A. P. 2 364 213 vom 21/3. 1942, ausg. 5/12. 1944.)

BEWERSDORF. 6089

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **Francis J. McAdam**, Cleveland, O., V. St. A., *Gewinnung von Chlor aus NaCl*. Das Cl<sub>2</sub> wird in der üblichen Weise aus SO<sub>2</sub> u. NaCl gewonnen, wobei ein äquimol. Gemisch von SO<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub> entsteht. Aus diesem wird SO<sub>2</sub> durch Absorption u. Desorption an eine anorgan. Verb. abgetrennt, die kein ungebundenes W. enthält u. Cl<sub>2</sub> nur sehr wenig absorbiert. Man leitet das Gasgemisch z. B. mehrere Male durch SiO<sub>2</sub>-Gel, das nur 3—7% gebundenes W. enthält, u. zwar bei n. Druck u. Tempp. zwischen —10 u. 40°. Hiervon wird SO<sub>2</sub> fast quantitativ absorbiert, das zurückbleibende Gemisch aus Cl<sub>2</sub> mit Spuren von SO<sub>2</sub> wird durch Behandlung mit verd. Säuren gereinigt, wobei HCl + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entstehen, die man mit Alkalien neutralisiert. Das absorbierte SO<sub>2</sub> wird aus dem SiO<sub>2</sub>-Gel durch Erhitzen auf 100—150° bei beliebigem Druck, am besten unter schwachem Vakuum, wieder befreit. An Stelle von SiO<sub>2</sub>-Gel können auch andre anorgan. Absorptionsmittel verwendet werden, die auf das Gemisch selektiv absorbierend wirken. (A. P. 2 375 011 vom 23/12. 1939, ausg. 1/5. 1945.)

KALIX. 6095

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Abscheidung von Chlor aus Gemischen mit anderen Gasen*. An Stelle des bisher als Absorptionsmittel verwendeten CCl<sub>4</sub> oder SnCl<sub>4</sub> wird *Schwefelmonochlorid* benutzt, da der Unterschied in der Löslichkeit von Cl<sub>2</sub> in S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei —10° u. 120—130° viel größer ist als bei CCl<sub>4</sub> oder SnCl<sub>4</sub>. Die Absorption wird bei n. Temp. u. n. Druck ausgeführt. Die Abtrennung des Cl<sub>2</sub> aus dem S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erfolgt durch fraktionierte Dest. der Lsg. bei n. Druck oder Druck bis zu 8 at. Die am oberen Ende der Destillationskolonne entweichenden Gase werden mit fl. Cl<sub>2</sub> auf —50° abgekühlt, wodurch sich der größte Teil des Cl<sub>2</sub> in fl. Zustande abscheidet. Dest. man bei höherem Druck, so kann man mit Grundwasser kühlen. (F. P. 899 750 vom 13/11. 1943, ausg. 8/6. 1945. D. Prior. 9/3. 1942.)

KALIX. 6095

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Rückgewinnung von Chlor*. Die Gewinnung von Cl<sub>2</sub> aus sehr verd. wss. Lsgg. mit Hilfe von Lösungsmitteln, wie CCl<sub>4</sub>, TiCl<sub>4</sub> u. SOCl<sub>2</sub>, wird in ihrer Ausbeute erhöht, wenn man die Cl<sub>2</sub>-Lsgg. nicht wie bisher unter n., sondern unter erhöhtem Druck von 3—4 at abdest. u. das Kondensat auf ca. —20° abkühlt, so daß sich fl. Cl<sub>2</sub> abscheidet. Die Kondensationstemp. muß so geregelt werden, daß sie etwas über dem Kp. des Cl-Lösungsm. liegt. Bei Anwendung von Drucken von 5—6 at genügt für die meisten Lösungsmittel W. als Kühlung. Die Trennung von Lösungsmitteln u. Cl<sub>2</sub> u. die Rückgewinnung von Cl<sub>2</sub> verlaufen unter diesen Arbeitsbedingungen fast quantitativ. (F. P. 891 328 vom 18/2. 1943, ausg. 3/3. 1944. D. Prior. 4/2. 1942.)

KALIX. 6095

\* **Shell Development Co.**, übert. von: **Theodore W. Evans**, **Harry de V. Finch** und **Geo. W. Hearne**, *Gewinnung von Halogenwasserstoff aus Gemischen mit Olefinen*. Halogenwasserstoff in prakt. wasserfreier Form erhält man dadurch aus einem gasförmigen Gemisch, das den Halogenwasserstoff u. mindestens ein Olefin enthält, in dem man das gasförmige Gemisch mit einem fl. KW-stoff, der mindestens 4 C-Atome enthält, oder mit einem fl. halogenierten KW-stoff in Berührung bringt, um den Olefin-KW-stoff selektiv zu lösen. u. den Halogenwasserstoff aus der erhaltenen Lsg. des Olefins im selektiven Lösungsm. abtrennt. Das Lösungsm. soll einen Kp. besitzen, der über dem des Olefins liegt. (E. P. 570 870, ausg. 26/7. 1945.)

ROICK. 6095

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Chlorwasserstoff*. Als Katalysator für die genannte Rk. wird ein dafür bekanntes Chlorid, jedoch in fl. Zustande, benutzt. Wenn es zu leicht flüchtig ist u. dadurch zu große Verluste entstehen würden, verwendet man es in eutekt. Gemisch mit einem anderen Chlorid, das kein Katalysator zu sein braucht, z. B. mit KCl, u. arbeitet mit Reaktionstemp. von 550—800°. Der F. des Gemisches kann durch Zusatz geringer Mengen von W. stark erniedrigt werden: 70 (%) FeCl<sub>3</sub> + 30 KCl schmelzen z. B. in wasserfreiem Zustande bei 235°, mit 5 W. bei etwas über 100°, wobei das W. nicht verdampft. Während der Rk. muß die Schmelze dauernd gut gerührt werden, was prakt. durch eine entsprechende Anordnung beim Einleiten der Gase ausgeführt wird. Man leitet z. B. in ein geschmolzenes Gemisch von 72 CuCl<sub>2</sub> + 28 KCl bei 580° ein Gasgemisch aus 66 Voll. HCl u. 50 Voll. O<sub>2</sub> ein. Die Ausbeute an Cl<sub>2</sub> beträgt 81%. (F. P. 900 710 vom 20/12. 1943, ausg. 6/7. 1945. D. Prior. 14/3. 1940, 4/10. 1940, 18/7. 1941 u. 7/11. 1942.)

KALIX. 6095



**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.,** Frankfurt a. M., *Gewinnung von Chlorwasserstoff und Kohlenstoff aus chlorierten Kohlenwasserstoffen.* Chlorierte KW-stoffe, die oft in größeren Mengen als unverwendbare Nebenprodd. anfallen, wie z. B. Trichlorbutan, können durch Erhitzen auf über 1000° bei Ausschluß von Luft in C, H<sub>2</sub> u. HCl-Gas gespalten werden. Der entstehende C ist so fein verteilt, daß er ohne weitere Bearbeitung als Füllmittel für Kunststoffe verwendet werden kann, HCl u. H<sub>2</sub> können z. B. durch Rk. von HCl mit Fettsäureamiden voneinander getrennt werden, es ist jedoch zweckmäßiger, H<sub>2</sub> ebenfalls in HCl umzuwandeln, indem man z. B. die vorausberechnete Menge Cl zusetzt oder ein Gemisch von chlorierten KW-stoffen verwendet, bei dessen Zers. Cl<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub> ungefähr in stöchiometr. Mengen entstehen. Zum gleichen Zwecke kann man auch ein Gemisch aus chlorierten u. nichtchlorierten KW-stoffen zersetzen. Die bei der Bldg. von HCl freierwende Reaktionswärme erspart weitgehend äußere Wärmezufuhr. Man leitet z. B. durch eine 1 m lange Quarzröhre von 55 mm Durchmesser bei 1000° stündlich 155 g Trichlorbutan u. erhält dabei 45 g Ruß, 103 g HCl, 190 Liter H<sub>2</sub> u. 10 Liter andere Gase. (F. P. 906 149 vom 28/7. 1944, ausg. 24/12. 1945. D. Priorr. 26/2. 1943.) KALIX. 6095

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.,** Frankfurt a. Main, *Absorption von Chlorwasserstoff aus Gasgemischen.* Zur Trennung von HCl von anderen Gasen, bes. von Cl<sub>2</sub> u. COCl<sub>2</sub>, werden wasserfreie Sulfate von Metallen mit mehr als 10 äußeren Elektronen benutzt, die mit HCl Komplexverb. bilden, welche durch schwache Erwärmung HCl wieder quantitativ abspalten. Es kommen hierfür bes. die Sulfate von Cu, Cd u. Bi in Frage. Sie werden fein auf gekörntem Absorptionsmaterial verteilt oder in pulverförmigem Zustande im Gasgemisch durch Bewegung in Suspension gehalten oder schließlich in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> suspendiert. Wenn man z. B. durch eine mit wasserfreiem pulverförmigem CdSO<sub>4</sub> gefüllte Absorptionsröhre ein Gasgemisch aus 12% HCl + 88% CO<sub>2</sub> mit einer Geschwindigkeit von 50–60 Liter stündlich durchleitet, so erhält man reines CO<sub>2</sub>-Gas. Weiterhin kann man z. B. durch eine kräftig gerührte Suspension von CdSO<sub>4</sub> in der 3fachen Menge seines Gewichts konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein HCl-haltiges Gasgemisch durchleiten, wobei jedes Mol CdSO<sub>4</sub> 1,9 Mol HCl absorbiert. Durch Erhitzen des Komplexes auf 130–155° wird HCl quantitativ wieder abgespalten u. CdSO<sub>4</sub> sofort wieder verwendbar. (F. P. 896 597 vom 19/7. 1943, ausg. 26/2. 1945. D. Prior. 18/5. 1942.) KALIX. 6095

**Mathieson Alkali Works,** V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Chlordioxyd.* Gasförmiges Cl<sub>2</sub> wird in einer besonderen Mischzone der App. mit einem inerten Gas gemischt u. das Ganze in eine Chloritlsg. eingeleitet. Die Gaszuführungen zur Mischzone sind so eingerichtet, daß der Zustrom von Cl<sub>2</sub> abgedrosselt wird, sobald der Zustrom des inerten Gases nachläßt, u. umgekehrt, so daß stets ein konstantes Mengenverhältnis zwischen beiden Komponenten aufrechterhalten wird. — Ausführliche Beschreibung der App., 5. Abbildungen. (F. P. 916 710 vom 31/10. 1945, ausg. 13/12. 1946. A. Prior. 5/5. 1944.) KALIX. 6095

**Aktiebolaget Duba,** übert. von: **Sven H. Persson,** Stockholm, Schweden, *Herstellung von Chlordioxyd aus Chloraten.* Wss. Lsgg. von Alkali-, Erdalkali- oder Mg-Chlorat werden durch Verb. red., die ein Redoxpotential von –1,0 bis –1,6 V bei 70° besitzen; Beispiele für solche Reduktionsmittel sind: As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeSO<sub>4</sub>, wasserlösl. Cr(III)- u. Cr(VI)-Salze sowie ein Gemisch von lösl. Ti(I)- u. Ti(III)-Salzen. Diese prim. Reduktionsmittel werden dann mittels sek. Reduktionsmittel mit einem Redoxpotential von weniger als –1,0 V wieder regeneriert, ohne daß dabei wesentliche Mengen von Chlorat mitreduziert werden. Beispiele für sek. Reduktionsmittel sind: SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>S; vorzugsweise wird SO<sub>2</sub> benutzt u. bei Temp. unter 40° gearbeitet. Bei diesem Verf. entsteht reines ClO<sub>2</sub>, das nicht durch Cl<sub>2</sub> u. Chloride wie bei anderen Verf. verunreinigt ist. Man erhitzt z. B. eine wss. Lsg. von NaClO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (verd.) + Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> auf 40–50°, wobei ClO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> u. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entstehen. Man kühlt ab, wobei Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10 H<sub>2</sub>O auskristallisiert. Nachdem dieses abfiltriert ist, leitet man bei 20° SO<sub>2</sub>, z. B. Röstgase, ein. (A. P. 2 376 935 vom 10/1. 1944, ausg. 29/5. 1945. Schwed. Prior. 22/12. 1942.) KALIX. 6095

\* **Imperial Chemical Industries Ltd.,** übert. von: **Kenneth C. Webster,** *Anorganische Chloride.* Der S-Geh. von rohem, S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> enthaltendem AsCl<sub>3</sub> wird dadurch wesentlich verringert, daß man das rohe AsCl<sub>3</sub> bei Raumtemp. mit Cl behandelt u. anschließend das chlorierte Prod., z. B. durch Erhitzen, von den gelösten Gasen befreit. (E. P. 574 130, ausg. 21/12. 1945.) ROICK. 6105

**Klockner-Humboldt-Deutz, Akt.-Ges.,** Deutschland, *Aufschluß von Aluminium-silicaten.* Fe-haltige Al-Silicate werden in einem Wannenofen unter Zusatz von CaO u. gegebenenfalls Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in einem reduzierenden Milieu geschmolzen, in dem das gesamte Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in FeO umgewandelt wird, so daß es an SiO<sub>2</sub> gebunden wird. Dadurch erhält man nicht nur ein Prod. mit niedrigem F., sondern erspart außerdem einen Teil des sonst nötigen Ca-Zuschlags. Die Menge des zuzusetzenden Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird zweckmäßig so geregelt,

daß 40—45% des im Rohmaterial enthaltenen  $\text{SiO}_2$  in  $2 \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  umgewandelt werden. Die Red. des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wird durch den dem Gemisch zugesetzten Koks herbeigeführt, dessen Menge so bemessen wird, daß keine Red. zu Fe eintritt. Die Ersparnis an Koks beträgt infolge des niedrigen F. des Gemisches 20—25% gegenüber den Verf., die ohne Red. des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  arbeiten, außerdem braucht die Verbrennungsluft nicht vorgewärmt zu werden. Man schm. z. B. 1500 kg Kalkstein mit 1000 kg Hochofenschlacke, die 25,1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 27,5%  $\text{FeO}$ , 35,9%  $\text{SiO}_2$ , 2,1%  $\text{CaO}$  u. 1,7%  $\text{MgO}$  enthält. Dabei erhält man ein leicht pulverisierbares Reaktionsprod. mit 14,4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 14,2%  $\text{FeO}$ , 23,1%  $\text{SiO}_2$ , 45,7%  $\text{CaO}$  u. 1%  $\text{MgO}$ . Nach dem üblichen Auslaugungsverf. erhält man daraus 220 kg  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . (F. P. 906 376 vom 3/5. 1943, ausg. 22/12. 1944. D. Prior. 11/7. 1942.) KALIX. 6135

\* **George Antonoff und Francis H. Rogers**, *Gewinnung von Aluminiumoxyd aus Aluminiumsilicaten*. Die Al-Silicate werden in den Anodenraum einer Elektrolysenzelle gebracht, die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. HF enthält. Der Kathodenraum, der dest. W. enthält, wird vom Anodenraum durch ein säureundurchlässiges Diaphragma getrennt. An der Kathode wird dann  $\text{Al}(\text{OH})_3$  abgeschieden. (E. P. 574 232, ausg. 28/12. 1945.) KALIX. 6135

**Donauchemie, Akt.-Ges.**, Österreich, *Herstellung von Aluminiumhydroxydgel in Pulverform*. Zur Gewinnung eines möglichst feinkörnigen u. lockeren Pulvers von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  für die Herst. von  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gelen fällt man das  $\text{Al}(\text{OH})_3$  aus Lsgg. von  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  oder aus solchen von anderen Al-Salzen in Ggw. von  $\text{SO}_4^{--}$  mit Lsgg. oder Suspensionen von Ammonium-, Alkali- oder Erdalkalicarbonaten bei n. Temp. unter starkem Rühren aus. Der Nd. enthält dann erhebliche Mengen von  $\text{CO}_2$ , die beim Trocknen entweichen u. ihm eine lockere Struktur verleihen, bes. wenn man dazu weniger an Carbonat verwendet, als dem A stöchiometr. entspricht. Die zur Fällung nötige Carbonatmenge kann erheblich herabgesetzt werden, wenn man die Al-Salze vor ihrer Ausfällung in bas. Salze verwandelt, indem man so viel  $\text{MgO}$  oder  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zugibt, daß gerade noch kein Nd. von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  entstehen kann. Auf 100 (Gewichtsteile)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  müssen bei der Ausfällung 20  $\text{SO}_4$  vorhanden sein, zu Lsg. von  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  muß deshalb die entsprechende Menge an  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder anderen lösl. Sulfaten zugegeben werden. Unter diesen Bedingungen werden Fe, Ca u. Mg nicht mit ausgefällt. Als Ausgangsprod. verwendet man z. B. eine Lsg., die im Liter enthält: 29,10 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5,02 g  $\text{FeO}$ , 1,25 g  $\text{CaO}$ , 0,40 g  $\text{MgO}$ , 59,20 g  $\text{SO}_3$  u. 18,30 g  $\text{Cl}_2$  u. gibt auf 1000 Liter der filtrierten Lsg. eine solche von 120 kg  $\text{NaHCO}_3$  in 500 Liter W. zu. Der Nd. wird abfiltriert, Fe-frei gewaschen u. getrocknet; Gewicht: 70 kg, Zus.: 55,4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 9,20%  $\text{SO}_3$ , 0,18%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,21%  $\text{CaO}$  u. Spuren von  $\text{MgO}$ . (F. P. 906 190 vom 31/7. 1944, ausg. 26/12. 1945. D. Prior. 29/9. 1942 u. 12/3. 1943.) KALIX. 6135

**Dyckerhoff Portland-Zementwerke Akt.-Ges.**, Deutschland, *Ausfällung von Aluminiumhydroxyd aus Alkalialuminatlösungen*. Die in der üblichen Weise gewonnene Alkalialuminatlsg. wird in 2 Teile geteilt u. in die eine Hälfte so viel  $\text{CO}_2$  eingeleitet, daß nur ein Teil des Al als  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ausfällt. Die Lsg., die nun außer dem restlichen Aluminat noch  $\text{NaHCO}_3$  enthält, wird dekantiert u. zusammen mit  $\text{CO}_2$  der 2. Hälfte der ursprünglichen Aluminatlsg. zugesetzt. Hierbei wirkt die im  $\text{NaHCO}_3$  enthaltene  $\text{CO}_2$  ebenfalls ausfällend auf das Aluminat, so daß auf diese Weise  $\text{CO}_2$  erspart wird. Das  $\text{Al}(\text{OH})_3$  in der 1. Lsg. fällt sandkörnlich aus, setzt man einen Teil davon der 2. Lsg. als Kristallkeim zu, so erhält man auch hier einen körnigen Nd., der leicht filtriert u. getrocknet werden kann. Das Verf. kann kontinuierlich ausgeführt werden, wobei auch mehr als 2 Fällbäder angewandt werden können, die durch Überlauf miteinander verbunden sind. Hierdurch können die Konz. der Fällbäder weitgehend variiert u. dem Charakter des Ausgangsmaterials angepaßt werden. (F. P. 906 265 vom 3/8. 1944, ausg. 28/12. 1945. D. Prior. 18/10. 1943.) KALIX. 6135

**Aktieselskapet Norsk Aluminium Co.**, übert. von: **Magnus Hofstad und Dag Nickelsen**, Norwegen, *Gewinnung von Aluminiumhydroxyd aus Calciumaluminat*. Das Ca-Aluminat wird in mehreren Phasen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsgg. extrahiert, die steigende Konz. an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  besitzen u. außerdem in den letzten Phasen einen Zusatz von 2% Ca-Aluminat erhalten. Mit den letztgenannten Lsgg. wird die Behandlung bei 40—45° ausgeführt u. nur auf 5—10 Min. ausgedehnt; sie kann auch so modifiziert werden, daß man zuerst das zusätzliche Ca-Aluminat u. dann die  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. zugibt. In allen Fällen muß das Gemisch gut gerührt werden. (F. P. 900 621 vom 25/9. 1943, ausg. 4/7. 1945. Norw. Prior. 28/2. 1942.) KALIX. 6135

**S. A. Leuciti Potasso Aluminium (S. A. L. P. A.)**, Italien, *Gewinnung von Aluminiumhydroxyd und Kaliumsulfat aus Alaun*. Der Alaun wird in seinem Kristallwasser geschmolzen u. das letztere durch Einw. eines Gasstroms von 90—350° u. gegebenenfalls Vakuumanwendung verdampft. Das wasserfreie kryst. Pulver wird dann durch indirekte Wärme auf 800—900° erhitzt, um  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3 + \text{SO}_2$  zu zersetzen. Hierzu werden Behälter verwendet, deren Wärmeausdehnung von der des Alauns sehr verschieden



ist, damit beim Abkühlen nicht eine homogene feste M. entsteht, die schwer zu zerkleinern ist, sondern ein lockeres krümeliges Material. Dieses wird in bekannter Weise durch Auslaugen in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  getrennt. Das entweichende Gasgemisch von  $\text{SO}_2 + \text{SO}_2$  wird aufgefangen u. zur Herst. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verwendet. (F. P. 897 757 vom 1/9. 1943, ausg. 30/3. 1945. It. Prior. 7/8. 1942.) KALIX. 6135

**Th. Goldschmidt A. G.**, Deutschland, *Herstellung wasserlöslicher, basischer Salze von Aluminium und Eisen*. Metallsulfidlgg., wie sie bei der Behandlung von Mineralien, z. B. Ton, durch  $\text{SO}_2$  entstehen, werden mit denjenigen Säuren gemischt, von denen man bas. Salze herstellen will, u. zwar in einer geringeren als der  $\text{SO}_2$  äquivalenten Menge. Dann wird durch Erwärmen  $\text{SO}_2$  ganz oder zum Teil abgespalten, wobei gemischte bas. Salze von  $\text{SO}_2$  u. der zugesetzten Säure oder reine bas. Salze der letzteren entstehen, die gut wasserlös. sind. Als Ausgangsprod. können auch Salze von flüchtigen organ. Säuren, wie Essig- u. Ameisensäure, benutzt werden, wenn man reine Endprod. gewinnen will, da sich beim Erhitzen der Sulfite stets etwas Sulfat bildet. Seine Entstehung kann aber auch durch Anwendung einer nichtoxydierenden Atmosphäre bei der  $\text{SO}_2$ -Abspaltung verhindert werden. Zu 1 Liter einer Al-Sulfid-Lsg., die 51 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthält, setzt man z. B. 18 bis 20 g HCl in Form einer konz. Lsg. (z. B. 57—63 ccm einer HCl von der D. 1,16) zu u. erhitzt, bis die Lsg.  $\text{SO}_2$ -frei ist. Dann wird zur Trockne eingedampft, wobei ein wasserlös. Rückstand übrigbleibt. (F. P. 900 918 vom 3/1. 1944, ausg. 12/7. 1945. D. Prior. 19/7. u. 1/11. 1941, 6/7. 1943.) KALIX. 6135

\* **G. H. Hultman und E. G. T. Gustafsson**, *Basisches Aluminiumsulfat aus Kalialaun*. Eine Lsg. von Kalialaun versetzt man mit einer geringen Menge eines Alkalis oder eines Erdalkalisulfids, z. B. CaS, u. zwar vorteilhaft mit  $\frac{1}{10}$  der Menge, die zur vollständigen Ausfällung des Al-Hydrats nötig ist, u. erhitzt unter einem Druck von ca. 10 at. Die Zugabe des Alkalis oder des Sulfids erhöht die Ausbeute von ca. 60% auf 96—97%. (Schwed. P. 116 118, ausg. 2/4. 1946.) ROICK. 6135.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Krystallisation von Aluminiumtriformiat*. Die Ausbeute an  $\text{Al}(\text{OOC})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (I) bei der Krystallisation übersätt. Lsgg. durch starkes Rühren wird durch Zusätze von Alkali- u. Erdalkalisalzen, die nicht mit dem I reagieren, stark erhöht. Ohne diesen Zusatz erreicht man selbst nach 2tägigem ununterbrochenem Rühren eine Ausbeute von höchstens 40%, nach Zusatz von je 100 g NaCl oder  $\text{K}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{NaNO}_3$  oder  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder CaCl<sub>2</sub> oder  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  oder  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{NaCl} + \text{K}_2\text{SO}_4$  1:1 auf 700 cm<sup>3</sup> Lsg., die 350 g I enthalten, konnten die Ausbeuten auf 49,6—81,5% erhöht werden. Zweckmäßig ist hierbei eine Zugabe von 5 g kryst. I als Krystallisationskeim. Der Nd. wird mit etwas verd.  $\text{HCOOH}$  u. organ. Lösungsm. gewaschen u. getrocknet. (F. P. 897 162 vom 10/8. 1943, ausg. 14/3. 1945. D. Prior. 16/7. 1942.) KALIX. 6135

## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

**Philip Carey Mfg. Co.**, übert. von: **Henri M. Marc**, Cincinnati, und **Harold W. Greider**, Wyoming, O., V. St. A., *Silicatüberzug auf Glas, Steingut, Mauersteinen, Zement- und Asbestementkörpern und Asbestpapiererzeugnissen*. Die Prodd. erhalten zunächst einen Grundüberzug, der mittels einer wss. Lsg. aus 35 (Gewichtsteilen) Natriumsilicat, 20 Kaolin u. 10 Farbe oder 21 Kaliumsilicat, 7 Natriumsilicat, 15 Kaolin u. 15 Farbe gebildet wird. Das wss. Überzugsmaterial wird aufgesprüht oder aufgestrichen. Die Gegenstände werden sodann in einen Trockenofen gebracht, in dem eine Temp. von ca. 212° F vorherrscht. Nach ca. 15 Min. ist die Schicht genügend getrocknet. Es folgt eine Härtung des Überzuges durch ca. 20 Min. langes Erhitzen auf 500° F. Dadurch wird der Grundüberzug unlösl. u. bildet einen hoch wetter- u. feuchtigkeitsbeständigen Film großer Härte von einer Dicke von ca. 0,003 in. Während der Gegenstand noch etwa eine Temp. von 500° F aufweist, wird ein weiterer dünner Oberflächenüberzug von K-Silicat aufgesprüht. Dazu wird eine lagerfähige Standardlg. aus ca. 33% K-Silicat (29° Bé) derart verd., daß ca. 3—7% feste K-Silicatbestandteile in der Lsg. gelöst sind. Auch diese Schicht wird nach dem Trocknen bei ca. 500° F gehärtet, so daß ein dünner Oberflächenüberzug von ca. 0,0005 in. Dicke entsteht. Wenn man die Untergrundschicht erst etwas abkühlen läßt, dann die Oberflächenschicht aufbringt u. sie zunächst auch bei 250—350° F trocknen läßt, wird sie schwach lösl., so daß Flecken auf der Oberfläche durch Waschen mit W. entfernt werden können. Nach dem Härten der Schicht bei 500° F entsteht ein hochglänzender Oberflächenüberzug von großer Festigkeit u. Härte. Die Gesamtüberzugsmasse gleicht im fertigen Zustande einer guten Glasur. (A. P. 2 372 285 vom 25/9. 1941, ausg. 27/3. 1945.) BEWERSDORF. 6175

**General Electric Co.**, New York, N. Y., übert. von: **John W. Garrison** Cleveland, O., V. St. A., *Bleifreies Email für Glühlampen und Glasrohre*.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,

$H_3BO_3$ ,  $As_2O_3$ ,  $K_2CO_3$  u.  $Na_2CO_3$  werden in solchen Mengen vermischt, daß eine Fritte erhalten wird, die 25–28%  $SiO_2$ , 1–4%  $Al_2O_3$ , 4–5%  $CdO$ , 26–30%  $ZnO$ , 5–7%  $BaO$ , 20–24%  $B_2O_3$ , 0,6%  $As_2O_3$ , 4–7%  $K_2O$  u. 4–7%  $Na_2O$  enthält. Z. B. werden 200 (g)  $SiO_2$ , 10  $Al(OH)_3$ , 35  $CaO$ , 230  $ZnO$ , 80  $Ba(NO_3)_2$ , 330  $H_3BO_3$ , 15  $As_2O_3$ , 57,5  $K_2CO_3$  u. 67,5  $Na_2CO_3$  innig miteinander vermischt. Die Mischung wird in einem Schmelzofen bei ca. 900<sup>o</sup> geschmolzen, in W. geschüttet u. dann auf einem Teller getrocknet. Die Fritte setzt sich zusammen aus 200 (g)  $SiO_2$ , 0,7  $Al_2O_3$ , 35  $CdO$ , 230  $ZnO$ , 47  $BaO$ , 186  $B_2O_3$ , 5  $As_2O_3$ , 39,2  $K_2O$  u. 39,6  $Na_2O$ . Das sind 25,3%  $SiO_2$ , 0,9%  $Al_2O_3$ , 4,4%  $CdO$ , 29,2%  $ZnO$ , 6,0%  $BaO$ , 23,6%  $B_2O_3$ , 0,6%  $As_2O_3$ , 5,0%  $K_2O$  u. 5,0%  $Na_2O$ . Es wird ein ausgesprochenes Zinkborsilicatemail erhalten. Das opalescente Email hat einen niedrigen Ausdehnungskoeff., z. B. bei 92<sup>o</sup> 78·10<sup>-7</sup>, bei 185<sup>o</sup> 82·10<sup>-7</sup> u. bei 300<sup>o</sup> 87,5·10<sup>-7</sup>. Der Erweichungspunkt liegt unter 1200<sup>o</sup> F (650<sup>o</sup> C). Es besitzt hohe Stabilität, Widerstandsfähigkeit gegen Wetter u. Reinigungsmittel. (A. P. 2 379 075 vom 20/5. 1941, ausg. 26/6. 1945.)

BEWERSDORF. 6175

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Alden J. Deyrup, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Keramische Farben*. Zum Suspendieren von Emailfarben wird ein Gemisch verwendet, welches im wesentlichen aus 0,25–3,0% Äthylcellulose, 10–30% hydriertem Harz u. 55–85% Terpene als Lösungsm. besteht. 0,1–1,5% Sojalecithin, bis zu 4% Alkydharz u. 0,2–0,7% Pyrogallol können der Mischung zugesetzt werden, bei deren Herst. eine Temp. von 35<sup>o</sup> nicht überschritten werden soll. (A. P. 2 379 507 vom 1/5. 1940, ausg. 3/7. 1945.)

HOFFMANN. 6185

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt a. M., *Farbige Pigmente für keramische Produkte*. Die nach dem Verf. des Hauptpatents 818 590 durch Fällung stark ammoniakal. Chromatlgg. mit Schwermetallsalzen erhaltenen Ndd. sind noch etwas grobkörnig, so daß sie vor ihrer Verwendung als Pigmente in keram. Material noch calciniert werden müssen. Erfindungsgemäß kann man feinkörnigere Ndd. erhalten, die nicht mehr calciniert zu werden brauchen, wenn man den Chromatlgg. nur so viel  $NH_3$  zusetzt, wie zur Bindung der Anionen der verwendeten Schwermetallsalze nötig ist. Im übrigen wird nach den Angaben des Hauptpatents verfahren, d. h. die Ausfällung erfolgt mit Lsgg. von  $NiSO_4$ ,  $CoSO_4$ ,  $MnSO_4$  u.  $FeSO_4$  bei Temp. von 40–60<sup>o</sup>. (F. P. 52 432 vom 22/9. 1942, ausg. 16/4. 1945. D. Prior. 6/3. 1939. Zusatz zu F. P. 818 590; C. 1938. I. 2237.)

KALIX. 6185

Eastman Kodak Co., übert. von: Lester M. Hicks, Rochester, N. Y., V. St. A., *Ätzen von Glas*. Glas wird zunächst mit Wachs oder einer ähnlichen M. überzogen, u. in diese Schicht werden entsprechende Linien oder Zeichnungen eingraviert. Dann wird mit HF geätzt. Zu diesem Zwecke wird das Liniengebilde 1–2 Sek. in ein Bad von 50–60% ig. HF-Lsg., die auf 70–100<sup>o</sup> F (21–38<sup>o</sup> C) erwärmt ist, eingetaucht. Bei Benutzung verdünnterer Säurelsg. wird zum Ätzen längere Zeit benötigt. Der durch das Ätzen entstehende Rückstand wird durch Behandeln mit einer verd. HCl- oder  $HNO_3$ -Lsg. entfernt. Dazu wird eine Lsg. von 20 cm<sup>3</sup> Säure in 1 Liter W. benutzt. In solches Lösungsbad, das auf 70<sup>o</sup> F erwärmt ist, wird die geätzte Oberfläche des Glasgegenstandes 2 Min. unter Rühren des Bades eingetaucht. Darauf wird mit W. nachgespült. Nun wird die geätzte Oberfläche durch Zerstäuben oder Verdampfen von Metall mit einer hauchdünnen Metallschicht versehen. Der äußerst dünne Metallfilm haftet sowohl an dem Wachs als auch an den eingravierten geätzten Linien u. Zeichnungen der Glasoberfläche äußerst gut. Das Wachs wird durch Erhitzen oder durch ein Lösungsm. entfernt. Man kann auch den Glasgegenstand in ein erhitztes Flüssigkeitsbad legen, welches den Wachsüberzug ablöst, nicht aber den Metallfilm auf den Ätzlinien. Durch den dünnen Metallfilm wird ein Netz von klaren Ätzlinien geschaffen. (A. P. 2 371 758 vom 18/5. 1943, ausg. 20/3. 1945.)

BEWERSDORF. 6189

Galvin Manufacturing Co., übert. von: Hal F. Fruth, Chicago, Ill., V. St. A., *Schleifmittel*. Zum Schleifen von bestimmten Stoffen, z. B. piezoelektr. Krystallen, ist es erforderlich, Schleifflächen zu erhalten, die völlig frei von Schrammen oder Unregelmäßigkeiten sind. Außerdem müssen solche Flächen nach genauen Maßen geschliffen sein. Man verwendet zur Durchführung des Schleifvorganges Granat, gebrochene Quarz-, Kies- oder  $Al_2O_3$ -Granalie in einer Korngröße von 100–250 in. Auf diese Schleifkörner wird  $SiC$ ,  $B_4C_3$  oder Diamantstaub mittels Natriumsilicatzements aufzementiert. Die Körner werden zuerst mit Zement überzogen, etwas abgetrocknet u. dann mit einem Überschuß des Diamantstaubes vermischt. Der Diamantstaub weist eine Korngröße von 180 bis 240 Maschen-Sieb auf. Nach dem Überziehen werden die Schleifkörner voneinander getrennt u. der Trocknung überlassen. Danach werden sie auf ca. 300<sup>o</sup> F (149<sup>o</sup> C) erhitzt, um den Zement zur völligen Abbindung u. Erhärtung zu bringen. Dadurch wird das feine Schleifmaterial auf der Oberfläche der Körner fest verankert. Zur Durchführung des Schleifvorganges von piezoelektr. Krystallen werden 4 (Teile) Schleifkörner mit 1  $SiC$  (180 Ma-



schen-Sieb) innig vermischt. Mit dieser Mischung wird eine Kugelschleiftrommel zur Hälfte gefüllt, danach werden die roh vorgeschliffenen piezoelektr. Krystalle hineingegeben. Wenn die Trommel mit einer Geschwindigkeit von 30—40 Umdrehungen in der Min. läuft, werden die Krystalle schnell u. gleichmäßig abgeschliffen, ohne daß irgendwelche Ecken abbrechen. Die Schleifflächen der Krystalle zeigen danach keine Risse, Schrammen oder Kratzer. Ein ausgezeichnetes Feinpoliermaterial wird erhalten, wenn man auf die Schleifkörner Holzmehl, gemischt mit Gesteinsfüller aufzementiert. Bringt man dann das zu polierende Material zu diesen Polierkörnern in die Schleiftrommel, so wird das betreffende Material fein poliert. (A. P. 2 378 399 vom 26/4. 1943, ausg. 19/6. 1945.)

BEWERSDORF. 6191

**American Securit Co.,** Delaware, V. St. A., übert. von: **Bernard Long,** Paris, Frankreich, *Härten von Glas.* Durch gleichmäßiges plötzliches Abkühlen von bis fast zum Erweichungspunkt erhitztem Glas wird dieses so gehärtet, daß es eine große mechan. Festigkeit u. eine beständige Spannung erhält. Für bestimmte Verwendungszwecke ist Glas mit verschied. Spannungswerten in verschied. Zonen erforderlich. Zunächst wird z. B. eine Glastafel nach dem Erhitzen bis nahe an den Erweichungspunkt kurze Zeit gleichmäßig bis zur Bldg. einer dünnen Oberflächenschicht abgekühlt, so daß der Innenteil in plast. Zustand bleibt. Dazu wird die Tafel mit einer Zange aus dem Ofen entfernt u. der Luft ausgesetzt, so daß die Hitze der Oberflächenschicht frei in die Atmosphäre ausstrahlen kann. Darauf folgt weitere Abkühlung in verschied. Zonenabschnitten. Zu diesem Zweck wird die Glastafel in eine Kühlkammer gebracht, in die je nach Bedarf Luft verschied. Temp. eingeführt wird, was reguliert werden kann. (A. P. 2 365 967 vom 28/5. 1940, ausg. 26/12. 1944. Fr. Prior. 22/6. 1939.)

BEWERSDORF. 6211

**Carbonisation & Charbons actifs, S. A.,** Frankreich, *Verbesserung der kolloidalen Eigenschaften von Tonen.* Die gebildenden Eigg. gewisser Tone aus Nordafrika u. der Umgebung von Paris können durch nur partiellen Austausch der darin vorhandenen Ca- u. Mg-Ionen gegen Alkalitionen mit Hilfe von NaOH, LiNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl u. a. Alkalien in Mengen von 0,5—2% erheblich verbessert werden. Die Umsetzung kann in einer wss. Suspension der Tone ausgeführt werden oder auch durch eine einfache Anfeuchtung mit dem gleichen Gewicht der betreffenden Lsg. unter gleichzeitiger intensiver Durchknetung. Zur Vervollständigung der Umsetzung ist eine anschließende langsame Trocknung bei Temp. unter 100° notwendig. Das dabei entstehende granuliert Material wird fein gemahlen. Eine nochmalige Anfeuchtung mit 15—20% weichem W., Durchknetung u. Trocknung verbessert die koll. Eigg. des Materials noch weiter. (F. P. 893 962 vom 17/6. 1943, ausg. 14/5. 1945.)

KALIX. 6221

**General Motors Corp.,** übert. von: **Albra H. Fessler** und **Arthur P. Watts,** Flint, Mich., V. St. A., *Feuerungsverfahren für keramische Ware.* Zur Herst. von Zündkerzen wird eine keram. M. aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, die noch geringe Mengen Zr-Verbb. u. Talk enthält, mit 12 Gewichts-% einer Bindemasse aus Harz u. einem geeigneten, geschmeidig haltenden Mittel innig vermischt. Die Mischung wird geformt u. in den Sinterofen gebracht. Nach Durchlaufen eines Vorerhitzungsraumes u. dem eigentlichen Feuerungsraum gelangt die M. in einen Kühlraum. Die im Feuerungsraum zur Wrkg. gelangenden heißen Verbrennungsgase werden in den Vorerhitzungsraum abgeleitet, so daß hier eine verhältnismäßig geringe Angangerhitzung zum Austreiben des Bindemittels erreicht wird, ohne daß dadurch die Austreibung des Bindemittels zu plötzlich erfolgt, so daß Rissebldg. vermieden wird. So steigt in dem ersten Teil der Vorerhitzungszone die Temp. schnell auf 700° an. Danach erhöht sich die Temp. stufenweise bis zu ca. 1400°. Im letzten Teil der Vorerhitzungszone, die an den Feuerungsraum stößt, herrscht eine Temp. von 1700°. Der O<sub>2</sub>-Geh. beträgt in dieser Zone ca. 2—6%. Im Feuerungsraum kommen die Formlinge direkt in den Bereich der Brennerflammen, wodurch die Oberfläche der keram. M. eine Temp. um 1750° erreicht. Es erfolgt hier die eigentliche Sinterung. Danach findet die Abkühlung in dem Kühlraum statt. Hier wird zunächst in der indirekten Kühlungszone allmählich, sodann durch Luft-einw. u. schließlich durch direktes Anblasen mit kalter Luft gekühlt. Von wesentlicher Bedeutung ist es bei diesem Verf., daß das Bindemittel vor der eigentlichen Sinterung langsam u. stufenweise bis zum geringsten Anteil ausgetrieben wird, damit keine Rissebldg. oder Zerbrechen oder Bersten durch zu plötzliches Destillieren, Sublimieren oder Oxydieren des Bindemittels eintritt. Außerdem gewährleistet das eigentliche Sintern ohne eine Spur von Bindemittel eine bessere Festigkeit u. bessere andere physikal. Eigenschaften. (A. P. 2 310 578 vom 2/8. 1940, ausg. 9/2. 1943.)

BEWERSDORF. 6223

**Gladding, McBean & Co.,** San Francisco, übert. von: **Hobert R. Goodrich,** Glendale, Calif., V. St. A., *Säurefester Zement.* Dieser enthält gemahlenes Glas, geringe Mengen Asbestfasern, ein Alkali- oder Erdalkalifluorid oder -silicofluorid u. ein Na-Silicat, bei dem das Verhältnis von SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O zwischen 3,2 u. 3,86:1 liegt. Beispiel: 30 (Teile)

feiner Sand, 4 Asbest, 56 gemahlene Glas u. 10 Na-Silicofluorid werden gemischt u. mit einer Na-Silicat-Lsg. von 33,5° Bé vermischt, bei der das Verhältnis von SiO<sub>2</sub> : Na<sub>2</sub>O 3,8 : 1 beträgt. (A. P. 2 323 029 vom 31/1. 1939, ausg. 29/6. 1943.) HOFFMANN. 6231

\* Ernest A. Newton, Henry Clarke und Benjamin Morton, *Stoffe zur Benutzung bei Betonzusammensetzung*. Sand (gefärbter Sand) wird zu tonhaltigem Material (Ton oder Schieferton) zugesetzt. Die Mischung wird für eine Zeitspanne bei einer Temp., die zur Klinkerbdg. erforderlich ist (1200 bis 1300° F), gebrannt. Teile von zelliger Struktur u. frei von Kalk u. Alkali verbinden sich während des Brennens mit dem Sand. Die M. ist brauchbar für die Herst. von Betonblöcken. Die Zerkleinerung des gebrannten Materials wird vermittels Wasserzerstäubung u. Besprühen der M. bei der eigenen Wärmebeschaffenheit vorgenommen. (E. PP. 569 069 u. 569 070, ausg. 3/5. 1945.) BEWERSDORF. 6233

Chemical & Dye Corp., New York, übert. von: Guy W. Talbert, Summit, N. J., V. St. A., *Verbesserung der Eigenschaften von Stuckgips und Formgips* durch Zusatz von 0,001—1,00% eines Alkylarylsulfonats, dessen Alkylgruppe 8—19 C-Atome enthält u. z. B. aus einer Petroleumfraktion gebildet wird. — Bzl. wird mit chloriertem Pennsylvan. Kerosin (Kp. 185—275°) in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> alkyliert u. danach sulfoniert u. als Na-Salz isoliert. (A. P. 2 318 540 vom 19/2. 1941, ausg. 4/5. 1943.) F. MÜLLER. 6235

Alien Property Custodian, übert. von: Joseph Schneider, Oberursel i. Taunus, Deutschland, *Poröse Baublöcke*. Bei der Herst. poröser Blöcke aus hydraul. Bindemitteln, wie Zement oder Gips, wird die Zellenbdg. durch Zugabe des Porenstabilisators mit der letzten zugesetzten Komponente beschleunigt. Der Porenstabilisator wird hierbei entweder mit dem gaserzeugenden Bestandteil, gewöhnlich H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, oder mit einer zersetzend wirkenden Substanz, wie Ca(OCl)<sub>2</sub>, oder mit dem zersetzend wirkenden Katalysator, z. B. einem Mn-, Fe-, Co- oder Ni-Salz, zugesetzt. Die Gaserzeugung kann in der Mischvorr. beendet werden, so daß die Formen vollständig gefüllt werden können u. Materialverlust vermieden wird. Die Porengröße wird durch Wahl u. Menge des Porenstabilisators (I) geregelt. Als I dient vorzugsweise *Saponin* oder *Magermilch*. Im allg. sind die Poren um so größer, je kleiner die angewandte Menge Stabilisator ist. — Man vermischt 3200 (g) Portlandzement 800 Imm-Sand, 2200 cm<sup>3</sup> W. u. 375 cm<sup>3</sup> einer Ca(OCl)<sub>2</sub>-Suspension [100 Ca(OCl)<sub>2</sub> mit 31% akt. Cl]. Dieser Mischung setzt man 90 cm<sup>3</sup> einer Lsg. hinzu, die 50 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 40% ig, 4 cm Magermilch u. 1,5 Saponin enthält. Die Paste geht sofort auf, u. nach 15 Min. Stehen kann in die Formen gegossen werden, ohne daß noch eine Volumenzunahme erfolgt. In gleicher Weise werden 870 Gips u. 800 W. mit 50 cm<sup>3</sup> NaOCl-Lsg. (11% akt. Cl) gut gemischt. Die Paste wird mit 6 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 40% ig. versetzt, das 0,3 Saponin enthält. Nach schnellem Schäumen wird die Paste in Formen gegossen. Der erhaltene Gegenstand hat eine scheinbare D. von 0,28. Eine weitere Regelung der Zellengröße kann durch stufenweise Zugabe des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bewirkt werden. (A. P. 2 371 928 vom 28/2. 1941, ausg. 20/3. 1945. D. Prior. 4/1. 1940.) BEWERSDORF. 6237

Joseph Marie François Bouillon, gen. Yves Bouillon, Monaco, *Isoliermaterial*. Eine gegen Wärme, Schall u. Elektrizität isolierende Schicht erhält man, indem man ein *Glaswollgewebe* mit der im F. P. 817 985 (C. 1938. I. 2473) beschriebenen Lsg. imprägniert, die hauptsächlich *Al-Sulfat* enthält. Dann wird bis zur Bldg. von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erhitzt u. das Ganze mit einer Emulsion von Teer in wss. Lsgg. von Feuerschutzmitteln imprägniert. (F. P. 906 667 vom 22/3. 1944, ausg. 16/1. 1946.) KALIX. 6237

Eduard Bergen, Frankreich, *Material für Wärme- und Schallisolierung*. Das Isoliermaterial besteht aus *Cellulose* in Schuppenform von einer Größe, die durch ein Sieb von 40 Maschen (auf 1 Zoll) gerade noch hindurchgeht, u. das Bindemittel aus *Magnesiumorychlorid*. Eine daraus hergestellte Isolierschicht kann viel schwächer sein als eine solche aus Kork oder Pflanzfasern, die das gleiche Isoliervermögen hat. Zur Herst. der Isoliermasse mischt man kalt 100 g MgO, 100 g MgCl<sub>2</sub>, 100 g Cellulose, 20 g Ocker (als Farbstoff) u. 100 cm Wasser. Das Gemisch kann in dieser Form mit der Kelle auf Wände aufgetragen werden, man kann daraus aber auch durch Trocknung Kacheln oder Bauplatten formen u. diese mit Hilfe von Magnesiazement befestigen. (F. P. 907 328 vom 17/10. 1944, ausg. 8/3. 1946.) KALIX. 6237

\* Philip Evans und Kapok Ltd., *Thermisches oder schallisolierendes Material*. Man gibt in lose Kapokfasermassen ohne Änderung ihrer losen Anordnung die Ausgangsstoffe für ein Kunstharz u. bildet das Kunstharz ohne Druckenwendung auf der Faser. Man mischt in die Fasern z. B. *Harnstoff-* oder *Phenolpulver* u. läßt HCHO-Dämpfe durch die Fasermasse streichen. (E. P. 570 182, ausg. 26/6. 1945.) PANKOW. 6237

## VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

Roger-Jean Chaffort, Toulouse, Frankreich, *Superphosphatherstellung*. Die rohen Tricalciumphosphate werden nicht nur gemäß dem Verf. des Hauptpatents mit der aus



Kalkbrennöfen gewonnenen  $\text{CO}_2$  behandelt, sondern mit der Gesamtmenge der daraus entweichenden Gase, da gefunden wurde, daß auch  $\text{CO}$ ,  $\text{N}$  u. a. Bestandteile des beim Kalkbrennen entstehenden Gasmisches die Löslichkeit der Rohphosphate erhöhen. Es wurde ferner gefunden, daß auch das aus Zementöfen entweichende Gasmisch die gleiche Wrkg. hat. Das Verf. eignet sich bes. zur Verarbeitung der Pyrenäen- u. Lot-Phosphaten, ebenso zur Behandlung von Gemischen dieser Phosphate mit Torf u. Al-Sulfat. (F. P. 53 328 vom 31/1. 1944, ausg. 16/10. 1945. Zusatz zu F. P. 892 495; C. 1947. 1231.)

KALIX. 6283

**Vetrocoke, S. A.**, Italien, *Herstellung von Diammonphosphat*. Es ist möglich, auch aus sehr verd. Phosphorsäurelsgg. durch Einleiten von  $\text{NH}_3$  Diammonphosphat (I) zu gewinnen, wenn man die  $\text{NH}_3$ -Zufuhr bei  $59,5^\circ$  vornimmt, da bei dieser Temp. I die geringste Löslichkeit hat. Der Lsg. wird soviel  $\text{NH}_3$  zugegeben, daß sie im Liter ca. 105 g überschüssiges  $\text{NH}_3$  enthält. Dann fällt kryst. I aus, das durch Zentrifugieren von der Mutterlauge getrennt wird. Es wird dann durch Warmluft vollständig getrocknet, der zur Neutralisation des anhaftenden freien  $\text{NH}_3$  gasförmige Säure, z. B.  $\text{HCl}$ , zugesetzt ist. In einer Lsg. von 1000 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mit einem Geh. von 17,5%  $\text{P}_2\text{O}_5$  u. D.<sup>15</sup> 1,145 leitet man  $\text{NH}_3$  bei  $59,5^\circ$  ein, bis sie davon einen Überschuß von 105 g enthält. Der entstehende Nd. besteht aus 218 g I mit 50%  $\text{P}_2\text{O}_5$  u. 26%  $\text{NH}_3$ ; in der Mutterlauge sind 10%  $\text{P}_2\text{O}_5$  u. 6%  $\text{NH}_3$  verblieben. (F. P. 896 799 vom 28/7. 1943, ausg. 2/3. 1945. It. Prior. 28/7. 1942.)

KALIX. 6283

**Vetrocoke, S. A.**, Italien, *Herstellung von Ammonphosphat*. Zur Gewinnung von Ammonphosphat aus Phosphorsäurelsgg. mittlerer Konz. leitet man  $\text{NH}_3$  unter Druck von 1,5 at ein, bis die Lsg. einen Überschuß von 180 g  $\text{NH}_3$  im Liter enthält. Dann fällt  $\text{P}_2\text{O}_5$  fast quantitativ als Ammonphosphat selbst bei Temp. bis zu  $50^\circ$  aus, ohne daß eine Abkühlung oder ein Eindampfen der Lsg. notwendig ist. Der Nd. wird abfiltriert u. gegebenenfalls mit wenig W. unter Zusatz von etwas  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zur Herst. konz. Lsgg. von  $\text{P}_2\text{O}_5$  gelöst, das Filtrat durch Dest. vom überschüssigen  $\text{NH}_3$  befreit, das im Verf. wiederverwendet wird. Bei Einleiten von  $\text{NH}_3$  mit 1,5 at Druck in eine Lsg. von 1000 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , die 17,5%  $\text{P}_2\text{O}_5$  enthält, fallen bei  $50^\circ$  515 g Ammonphosphat aus, die 34%  $\text{P}_2\text{O}_5$  u. 10% Mutterlauge enthalten. Das Filtrat besteht aus 780 g 18% ig.  $\text{NH}_3$ -Lsg., in der nur noch 0,2%  $\text{P}_2\text{O}_5$  vorhanden sind. (F. P. 896 766 vom 27/7. 1943, ausg. 2/3. 1945. It. Prior. 28/7. 1942.)

KALIX. 6285

**Directie van de Staatsmijnen in Limburg**, im Auftrage des Niederländischen Staates, Holland, *Herstellung eines Gemisches aus Dicalciumphosphat und Calciumnitrat*. Als Ausgangsmaterial wird Rohphosphat u.  $\text{HNO}_3$  benutzt u. in einem kontinuierlichen Verf. so gearbeitet, daß die Rk. nach den Gleichungen  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{HNO}_3 \rightarrow 2 \text{CaHPO}_4 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  oder  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4 \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  verläuft. Dies wird dadurch erreicht, daß man im Anfang u. im Verlaufe des Verf. nicht, wie bisher üblich, mindestens 6 Moll  $\text{HNO}_3$  auf 1 Mol Rohphosphat zusetzt, sondern nur diejenige Menge, die den obigen Gleichungen entspricht. Ebenso werden gleichzeitig die nötigen Mengen Rohphosphat zugegeben u. die Reaktionsprod. period. entfernt. Die Mengen für die Zusätze müssen nach der Zus. des Rohmaterials auf Grund von beigegebenen Diagrammen genau geregelt werden, ebenso die Reaktionstemperaturen. (F. P. 907 470 vom 5/11. 1942, ausg. 13/3. 1946. Holl. Prior. 25/9. 1941.)

KALIX. 6291

**Pierre Louis Joseph Vilain**, La Brosse-Lunery, Frankreich, *Düngemittel*. Zur Zuführung der sogenannten Spurenelemente nach GABRIEL BERTRAND in den Boden, z. B. S, Mg u. Na, werden die Mutterlaugen der Seesalzgewinnung verwendet. Sie können in dem Zustande angewandt werden, wie sie anfallen, oder auf Natur- u. Kunstdünger versprüht werden. In gleicher Weise kann man auch verschied. Mutterlaugen der Kaliindustrie oder auch die Wässer mancher natürlicher Solquellen benutzen. (F. P. 914 472 vom 14/9. 1945, ausg. 9/10. 1946.)

KALIX. 6305

**Léon Bercoviei**, Belgien, *Bodenverbesserung durch Spurenelemente*. Die bekannte günstige Wrkg. des Zusatzes minimaler Mengen von Cu-Salzen zum Boden in bezug auf die Grünfütterentw. wird durch gleichzeitige Zugabe von Co-Verbb. erheblich verstärkt. Die Co-Menge muß dabei mindestens gleich der Cu-Menge sein, sie kann auch ein Mehrfaches davon betragen, vorzugsweise enthält der Zusatz jedoch nur 0,1% mehr Co als Cu. In der Praxis verwendet man dazu pulverisierte Schlacken, die beide Elemente im entsprechenden Mengenverhältnis enthalten. Die Wasserlöslichkeit der Cu- u. Co-Verbb. wird zweckmäßig durch Behandlung der Schlacken mit starken Säuren, z. B.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , verbessert. Bei zu hohem Geh. der Schlacken an Cu u. Co setzt man inerte Stoffe zu oder mineral. K-, N- oder P-Düngemittel. (F. P. 915 207 vom 1/10. 1945, ausg. 30/10. 1946. Belg. Prior. 27/10. 1945.)

KALIX. 6305

**Norddeutsche Affinerie**, Deutschland, *Bodenverbesserung durch Kupfer*. Zur Verbesserung des Wachstums von Pflanzen auf sumpfigen Böden setzt man diesen feingemah-

lene, Cu enthaltende, Mineralien zu, die einer sulfatierenden oder chlorierenden Röstung unterworfen worden sind. Gegenüber den bisher hierfür angewandten Cu enthaltenden Schlacken bietet das Material den Vorteil, daß zu seiner Vermahlung weniger mechan. Kraft erforderlich ist, außerdem braucht diese infolge der größeren Löslichkeit nicht so fein wie bei Schlacken zu sein. Die chlorierende Röstung wird nicht, wie bisher üblich, in Ggw. von NaCl, sondern in Ggw. von KCl, MgCl<sub>2</sub>, Carnallit u. a. leichtlös. Chloriden ausgeführt. Außerdem können dem Rohmaterial vor der Röstung noch feingemahlene, Mn enthaltende, Stoffe oder MnSO<sub>4</sub> zugesetzt werden. (F. P. 896 149 vom 5/7. 1943, ausg. 13/2. 1945. D. Prior. 3/6. 1942.) KALIX. 6305

\* **Ranchhodji D. Desai und Minoo D. Mehta**, *Insektenbekämpfungsmittel*. Trockenes Cl<sub>2</sub>-Gas wird in 200 g Petroleum-KW-Stoffe vom Kp. 90—200° eingeleitet, die 2 g Jod enthalten, wobei dauernd so stark gekühlt wird, daß die Temp. der Lsg. 5° nicht übersteigt. Nach 2 Stdn. beginnt ein Nd. sich abzusecheiden, nach 6 Stdn. wird die Rk. beendet. Der Nd. wird abfiltriert u. das Filtrat so lange chloriert, bis kein Nd. mehr entsteht. Der Nd. wird aus PAc. umkryst. u. getrocknet; Ausbeute 120 g. Das Filtrat wird mit NaOH gewaschen u. eingedampft. Der Rückstand ist ebenfalls als Insektenvertilgungsmittel verwendbar. Beide Prodd. werden in Form von Staub mit Zusatz von Gips, Talk, Kaolin, Fullererde oder in Kerosinlsg. angewandt. (Ind. P. 33 241, ausg. 14/8. 1941.) KALIX. 6313

**Ira L. Griffin und Caddis F. Marris**, Charlotte, N. C., V. St. A., *Insektenbekämpfungsmittel*. Anstatt der üblichen Melasse wird zur Herst. von Ca-Arsenat-Präpp. Sirup aus Citrusfrüchten verwendet, der nur 1/3 des Preises der Melasse kostet. Außerdem kann man die Citrusiruppräpp. stärker als die Melassepräpp. verdünnen, wobei sie trotzdem noch hochviscos bleiben. Man verwendet dazu einen Sirup, der so weit eingedampft ist, daß er 1/3 fl. u. 2/3 feste Bestandteile, darunter 20,9% Invertzucker u. 19,9% nichtreduzierende Zuckerkarten, enthält. Die Mengenverhältnisse sollen in den Präpp. 1 (Volumenteil) Sirup, 7 W. u. 4 Ca-Arsenat betragen. Die Präpp. sind bes. zur Bekämpfung von *Anthonomus grandis* auf Baumwolle geeignet. (A. P. 2 394 683 vom 16/5. 1944, ausg. 12/2. 1946.) KALIX. 6313

\* **Imperial Chemical Industries Ltd.**, übert. von: **Walter Bridge**, *Insektenbekämpfungsmittel* stellen *aromat. Deriv. von Trichloräthan* von der allg. Formel R<sub>2</sub>CHCCl<sub>2</sub> dar, in der R ein *aromat. KW-stoff Radikal* darstellt, das halogeniert sein kann. Sie werden durch Behandlung von Chloral oder Chloralhydrat oder Chloralalkoholat mit einem *aromat. KW-stoff* oder einem *Halogenderiv.* davon in Ggw. von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Oleum u. einem *inerten Pulver* wie Kaolin oder Talkum hergestellt. Das Gewicht des letzteren soll 15—40% der Chloralmenge betragen. Das Reaktionsprod. wird fein gemahlen u. als *Verstäubungsmittel* verwendet. (E. P. 576 231, ausg. 25/3. 1946.) KALIX. 6313

**Howard A. Jones und Bernard V. Travis**, Orlando, Fla., V. St. A., *Insektenbekämpfungsmittel*. Als *Abwehrmittel* gegen *Anopheles quadrimaculatus* u. *Aedes aegypti* haben sich *organ. Säuren*, wie *Hendecylen-, 2-Äthylcapron-, Pelargon- u. Cyclohexancarbonsäure*, bes. bewährt. Sie können unverd. als *Verstäubungsmittel*, als Lsgg. in *Mineral- oder Pflanzenölen*, als wss. Emulsionen oder als *Hautcreme* verwendet werden, ebenso zur *Imprägnierung* von Textilien. Die letztgenannte Anwendungsart ergibt die am längsten anhaltende *Schutzwirkung*. (A. P. 2 396 012 vom 9/3. 1945, ausg. 5/3. 1946.) KALIX. 6313

**Howard A. Jones und Bernard V. Travis**, Orlando, Fla., V. St. A., *Insektenbekämpfungsmittel*. Zur *Abwehr* von *Aedes aegypti*, *Anopheles quadrimaculatus*, *Aedes taeniorhynchus*, *Stomoxys calcitrans* u. *Pediculus humanus corporis* sind *Verbb. der allg. Formel C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>(OH)R* bes. geeignet, wobei R eine *Aryl-, Cyclohexyl- oder substituierte Arylgruppe* bedeutet. Beispiele dafür sind: *2-Cyclohexylcyclohexanol, 2-Phenylcyclohexanol, 2-p-Tolylcyclohexanol, 2-m-Tolylcyclohexanol u. 2-(2,5-Dimethylphenyl)-cyclohexanol*. Sie können für sich allein oder zusammen mit anderen *Insektenbekämpfungsmitteln*, wie *Dimethylphthalat* u. *2-Äthyl-1,3-hexandiol*, unverd. oder in *Mineralöl, Pflanzenöl oder Alkoholen* gelöst oder als wss. Emulsionen zur *Imprägnierung* von Textilien oder als *Hautcreme* verwendet werden. Bes. geeignet ist *2-Phenylcyclohexanol*, weil es nicht nur ein *Abwehrmittel*, sondern auch ein *Insektengift* darstellt. (A. P. 2 396 013 vom 9/3. 1945, ausg. 5/3. 1946.) KALIX. 6313

**Winthrop Chemical Co., Inc.**, New York, N. Y., V. St. A., übert. von: **Kaspar Pfaff, Walter Erlenbach und Michael Finkenbrink**, Frankfurt a. M.-Höchst, **Hans Maier-Bode, Wolfen, Kr. Bitterfeld, Kurt Meisenburg und Marianne Meisenheimer**, Leverkusen, Deutschland, *Insektenvertilgungsmittel* stellen diejenigen *Substitutionsprodd.* von Carbazol dar, die mindestens in 3- u. 6-Stellung *Substituenten*, wie *Halogenatome, NO<sub>2</sub>- oder NH<sub>2</sub>-Gruppen*, besitzen. Beispiele dafür sind: *3,6-Diamino-, 3,6-Dinitro-, 3,6-Dinitro-N-äthyl-, 3-Nitro-6-chlor-9-äthyl-, 3-Nitro-6-amino-N-äthyl- u. Tetranitrocarbazol*. Die *Verbb.* sind zum *Verstäuben* mit den üblichen *inerten Zusätzen*, wie *Kaolin, Talkum u. Kieselgur*, u. zum *Verprü-*



hen verwendbar. Sie sind bes. wirksam gegen *Carpocapsa pomonella*, *Euproctis chrysotheca*, *Clysia ambiguella*, *Polychrosis botrana* u. *Meligethes aeneus*. Weitere Beispiele sind: 3.6-Dichlor-, 1.3.6-Trichlor-, 3-Brom-6-chlor-, 3-Brom-6-chlor-9-acetyl-, 3.6-Dibrom-, 3.6-Dijod-, Tetrabrom-, Pentabrom- u. Heptabromcarbazol; sie werden vorzugsweise gegen *Bupalus piniarius* angewandt, gegebenenfalls unter Zusatz von anderen Schädlingsbekämpfungsmitteln, wie Cu-Verbb. u. Bordeauxlösung. Ein Gemisch enthält z. B. 25% Tetranitrocarbazol, 10% Celluloseester, 2% Netzmittel u. 63% inerte Zusätze. (A. P. 2 375 382 vom 2/3. 1940, ausg. 8/5. 1945. D. Prior. 25/2. 1939.) KALIX. 6313

Yngve Gustafsson, Untersuchungen über die Strömungsverhältnisse in gedrähtem Boden. Uppsala: Almqvist & Wiksell. 1946. (157 S. m. Abb.) gr. 8° Kr 10,25.

### VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

Albert Portevin, *Eigenschaften von Konstruktionswerkstoffen*. Es werden die wesentlichen Eigg. u. Anforderungen zusammengestellt, die für die Auswahl von Werkstoffen für Konstruktionsteile u. Werkzeuge maßgeblich sind. Die Zusammenhänge zwischen den einzelnen Eigg. werden aufgezeigt. (*Métaux Corrosion Usure* 20 [21], 71—76. Juni. 85—96. Juli. 99—106. Aug. 1945.) BAEDERER. 6388

Pierre Laurent, *Theorie der Plastizität der Metalle und Legierungen*. Schrifttumsübersicht. Im wesentlichen werden behandelt: Kristallplastik, alte u. neue Theorien der Kristallplastik, krit. Abscherung, atomarer Zusammenschluß, Deformationskurven bei konstanter Geschwindigkeit, Dauerstandfestigkeit bei konstanter Belastung, Wiederherst. bei konstanter Temp., dynam. Zusammenschluß, Bruch der Einkristalle durch Schlupf, Deformation der Polykristalle u. vorübergehende Deformation. (*Rev. Métallurg.* 42. 79—92. März. 125—32. April. 156—67. Mai. 194—202. Juni. 230—39. Juli 1945.) BAEDERER. 6388

K. J. B. Wolfe, *Beziehungen zwischen den Tiefzieheigenschaften von Karosseriestahlblechen, ihrer Austenitkorngröße und ihrer McQuaid-Ehn-Charakteristik*. Karosseriestahlbleche wiesen bei der Verarbeitung teils gute Tiefziehfähigkeit auf, teils neigten sie zum spröden Bruch, bes. bei Zwischenverformungen. Chem. Analyse, Kleingefügeunters. sowie Zerreißvers. zeigten keine Unterschiede. Zementationsunters. der Austenitkorngröße u. der MCQUAID-EHN-Charakteristik hingegen ergaben, daß die Bleche schlechter Tiefziehfähigkeit ein großes Austenitkorn u. ein n. MCQUAID-EHN-Verh. besitzen. Die guten Tiefziehbleche besitzen ein feines Austenitkorn; ihr MCQUAID-EHN-Verh. ist „anormal“. Weiterhin wurde festgestellt, daß die Austenitkorngröße u. somit die Tiefziehfähigkeit von der Menge u. Verteilung der Carbidausscheidungen, u. zwar bereits im Gußblock, in Verb. mit der mechan. u. Wärmebehandlung abhängt. Eine geringe Austenitkorngröße hat also aller Wahrscheinlichkeit nach eine gut verteilte feine Carbidphase zur Voraussetzung. — Schrifttumsangaben, Diskussion. (*Trans. Amer. Soc. Metals* 37. 1—26. Birmingham, England, B. S. A. Tools, Ltd.) PAHL. 6408

M. A. Hughes und J. G. Cutton, *Graphit in kaltgewalzten, unterkritisch geglühten untereutektoiden Stählen*. Untersucht wurden feinkörnige u. grobkörnige SM-Stähle mit 0,08—0,67% C. Die warmgewalzten Proben wurden kaltgewalzt u. dann bei 595—705° geglüht. Die Versuchsergebnisse zeigten: Die besten Glühtemp. liegen bei 620—675°; jede Abweichung hiervon vermindert die Graphitbildung. Die zur Graphitisierung erforderliche Glühdauer ist länger als die sonst allg. übliche. Cr-Gehh. stabilisieren die Carbide, Cu-Gehh. hingegen nicht. Unterwirft man die Blechen pro 2 Kaltstichen von insgesamt 50% Stauchung u. 2 interkrit. Glühungen von insgesamt 144 Stdn. bei 650°, so erzeugen erste Stauchungen von 10, 20 u. 30% mehr Graphit als erste Stauchungen von 0, 40 u. 50%. Warmgewalzte Brammen aus grobkörnigen Stählen graphitisieren nicht, wenn man sie in gleicher Weise kaltwalzt u. glüht, wie Brammen aus feinkörnigen Stählen gleicher Zus.; anscheinend sind Al u. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> einzeln oder gemeinsam von Einfl. auf die unterkrit. Graphitisierung. Ausglühen der warmgewalzten Brammen vor der Kaltverformung u. unterkrit. Glühen steigern in hohem Maße die Graphitisierung. Warmgewalzte u. auf Feinkorn geglühte Bleche mit 0,08, 0,43 u. 0,67% C u. Si-Mn-Stahl werden durch Kaltwalzen u. subkrit. Glühen graphitisiert. Die Lösungsgeschwindigkeit für Graphit in kaltgewalzten geglühten Blechen bei Glühtemp. ist abhängig von Temp., Graphiteilchengröße u. Graphitgehalt. — Schrifttum, Diskussion. (*Trans. Amer. Soc. Metals* 37. 110—35. 1946. Youngstown, O., Carnegie-Illinois Steel Corp.) PAHL. 6408

Hanns Wentrup und Friedrich Wilhelm Linder, *Oxydische Ausscheidungen beim Vergießen von Stahl*. Untersucht wurden sowohl Gießschäume bei steigendem u. fallendem Guß, deren Bldg. durch die verwendeten feuerfesten Stoffe u. durch Oxydations- u. Desoxydationsprodd. verursacht wird, als auch Abscheidungen auf Blockoberfläche, Gieß-

knochen u. Kanalsteinen u. Sandstellen in Radreifen. Die Zuss. dieser Ausscheidungen werden im Dreistoffsystem  $MnO-SiO_2-Al_2O_3$  miteinander verglichen. (Stahl u. Eisen 63. 873—80. 2/12. 1943.)  
HABBEL. 6408

**B. G. Liwshütz und L. I. Zuprun**, *Die Erscheinung der Ausscheidung beim Altern von technischem Eisen*. Zwecks Aufklärung des Charakters u. der Natur der Alterung von techn. Eisen wurde das Anfangsstadium dieses Vorganges, bes. der Ausscheidungsverlauf, an einem 4 mm starken, bei 680° geglähten Draht aus *Martinstahl* untersucht. Durch längeres Erwärmen dieses Stahles bei wesentlich niedrigeren Temp. wurde gezeigt, daß der ausgeglühte Stahl keiner Alterung unterworfen war. Eine Abschreckung von 680° rief jedoch eine Alterung sowohl bei Zimmertemp. als auch erhöhten Temp. hervor. Bestimmt wurden die Zugfestigkeit, Dehnung, Biegezahl um 180° bis zum Bruch, Verwindungszahl, Härte, der elektr. Widerstand u. die Koerzitivkraft  $H_c$ . Ferner wurden die von 680° abgeschreckten u. bei 50° 20 Stdn. lang gealterten Proben noch einer kurzzeitigen Erwärmung auf 200 u. 250° mit nachfolgender Abkühlung an Luft unterworfen. Dieses kurzzeitige Erwärmen beseitigt die durch Alterung bei 50° erhaltene Härteerhöhung. Nach der Ausscheidung bei 200 u. 250° wurden die Proben wiederum einer Alterung bei 50 oder 75° unterworfen. Diese wiederholte Alterung nach der Ausscheidung erhöht aufs neue die Drahtstärke, jedoch ist diese Härteerhöhung geringer als bei der ersten Alterung nach der Abschreckung. Um Zweifel zu beseitigen, ob nicht die Alterung nach der Erwärmung auf 200 oder 250° u. nach der schnellen Abkühlung eine Folge der erhöhten C-Löslichkeit gemäß Zustandsdiagramm sein könnte, wurden die geglähten Proben von diesen Temp. abgeschreckt u. bei 50 u. 75° angelassen. Die so behandelten Proben veränderten die Härte nicht, woraus folgt, daß die Erwärmung auf 200—250° nach der Alterung zu einer Ausscheidung führt. Ferner wurden die Drahtproben der zweiten Serie einer Abschreckung von 680°, einer Alterung bei 150°, einer Ausscheidung bei 250 u. 300° u. einer nachfolgenden Alterung bei denselben Temp. unterworfen. Diese Proben wurden auf Verwindung untersucht, wobei festgestellt wurde, daß der Ausscheidungsvorgang die Wrkg. der vorhergehenden Alterung beseitigt u. das Material aufs neue die Möglichkeit zu einer Alterung bei 250 u. 300° bekommt. Aus den Unters. wird gefolgert, daß im techn. Eisen eine Ausscheidung wie bei der Alterung von Al-Cu-Legierungen stattfindet. Dieser Vorgang wie auch die Veränderung der Eigg. des Eisens während der Alterung bei Raumtemp. u. bei erhöhten Temp. wird durch Bldg. einer festen Lsg. u. deren Zerfall erklärt. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 16. 1319—24. 1946. Moskau, Stalin-Inst. für Stahl.)  
HOCHSTEIN. 6408

**Linde Air Products Co.**, Ohio, übert. von: **Robert B. Aitchison**, Grasmere, N. Y., V. St. A., *Schmelzbohrverfahren*. Zur Herst. von tiefen Sprenglöchern in harten Fe-Erzen, Gesteinen oder Beton durch autogenes Schmelzen wird der Brennerflamme ein 200 bis 300 Maschen feines Gemisch aus 10—50(%) Zr, 30—60 Si, Rest Fe (vorzugsweise 6 Zr, 8 Si, 86 Fe) als flußmittelbildender Brennstoff zugeführt. Dieser bildet mit dem Erz oder dgl. eine dünnfl., im festen Zustand leicht zerbröckelnde u. durch die Verbrennungsgase, Preßluft, Wasserspülung oder eine am Brennerrohr angeordnete Förderschnecke aus dem Sprengloch zu entfernende Schlacke. (A. P. 2 392 353 vom 15/1. 1943, ausg. 8/1. 1946.)  
WÜRZ. 6361

**Russell H. B. Jones**, Duluth, Minn., V. St. A., *Herstellung von Briketten aus feinkörnigen Eisenerzen*. Für die Verhüttung in Herdöfen werden die Erze, falls erforderlich, gemahlen, gesiebt u. von hygroskop. u. Krystallwasser befreit, wobei ein Schmelzen der Erze oder die Bldg. von Fe-Silicat verhindert werden muß. Das getrocknete Erz gelangt unmittelbar in einen Behälter, von dem es in abgemessenen Mengen einer Brikettpresse zugeführt wird, die mit einem Druck von 20 tons/sq. in. (31,5 kg/qmm) arbeitet. Die Erzbrikette werden bis zur beginnenden Sinterung auf 2200—2400° F (1204—1316° C) erhitzt, wobei sich eine harte Schale bildet. (A. P. 2 336 618 vom 23/12. 1941, ausg. 14/12. 1943.)  
HAUG. 6361

**Erie Mining Co.**, übert. von: **Fred D. De Vaney**, Hibbing, Minn., V. St. A., *Gewinnung von Magnetitkonzentraten durch Flotation*. Aus auf ca. 100 Maschen zerkleinerten magnetit-haltigen Erzen mit quarziger Gangart wird durch Magnetscheidung ein Konzentrat erhalten, das sowohl reinen als auch mit Quarz verwachsenen Magnetit enthält. Dieses Konzentrat wird als wss. alkal. Trübe mit einem  $Na_2SiO_3$ - oder NaOH-Zusatz einer kation. Flotationsbehandlung unterzogen, wobei ein aliphat. Amin als Kationsammler benutzt wird. Der reine Magnetit wird durch die Wrkg. des  $Na_2SiO_3$ - bzw. NaOH-Zusatzes gedrückt u. als fertiges Konzentrat gewonnen, während der verwachsene Magnetit herausflotiert u. gegebenenfalls nach weiterer Aufschließung nochmals magnet. oder durch Flotation angereichert wird. — Das Verf. ist für alle quarzigen  $Fe_3O_4$ -haltigen Erze, bes.



für die Hämatit, Limonit, Magnetit, Martit u. Siderit führenden Takonite geeignet. (A. P. 2388 471 vom 3/11. 1943, ausg. 6/11. 1945.) WÜRZ. 6363

**American Cyanamid Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Corbin Marsh**, Old Greenwich, Conn., V. St. A. *Aufarbeitung von Molybdänit*. Eine wss. Aufschwemmung von fein pulverisiertem Molybdänit mit 22% festen Bestandteilen wird einer Flotation unterworfen, indem man als Kollektor ein Gemisch aus wenigstens einem höheren aliph. Alkohol mit 6—10 C-Atomen, ca. 40% eines KW-stoffes aus der Paraffinreihe u. ca. 20% eines KW-stoffes der Terpenreihe zusetzt, wobei der Geh. an Alkoholen mindestens 40% betragen soll. Die Mischung ist sehr wenig empfindlich gegenüber Schwankungen im pH-Wert der Erze. (A. P. 2316 743 vom 9/11. 1939, ausg. 13/4. 1943.) KALIX. 6365

**Lake Shore Mines Ltd.**, übert. von: **David Leo Cramp**, Kirkland Lake, Ont., Canada, *Abrüstung von sulfidischen Erzen* in mechan. einetägigen Fortschaufelungsöfen, in denen die Beschickung mittels um senkrechte Achsen umlaufender Krählarne über die Ofensohle befördert wird (EDWARDS-Öfen). Zur Regelung der Rösttemp., die bei ca. 570° liegen soll, leitet man entsprechende Mengen Luft durch die Krählarne u. gegebenenfalls durch das aus hohlen Metallformkörpern aufgebaute Gewölbe des Ofens. Man kann auch die Ofensohle aus Hohlkörpern aufbauen u. Luft durch diese leiten. (A. P. 2202 245 vom 15/7. 1939, ausg. 28/5. 1940.) GEISSLER. 6375

**Clinton E. Dolbear**, Alameda, Calif., V. St. A., *Brikettieren fein verteilter Chromiterze*, bes. für die Ferrochromgewinnung. Die Erze werden mit einem plast. tonart. Stoff, z. B. 1,5—3,5 Ton, Bentonit, Montmorillonit oder Wyomingit, gemischt u. die Mischung angefeuchtet, verpreßt u. auf Rotglut erhitzt. Der Druck beim Brikettieren richtet sich nach der Festigkeit, die die Brikette besitzen müssen. Bei hohen Anforderungen sind z. B. 15—20 t/sq.in. (23,6—31,5 kg/mm<sup>2</sup>) erforderlich. Die Brikette schm. im elektr. Ofen wie stückförmige Erze ohne Staubbildung. (A. P. 2279 033 vom 10/5. 1941, ausg. 7/4. 1942.) GEISSLER. 6379

**Joseph M. Merle**, Pittsburgh, V. St. A., *Raffination von Metallen*. Zur Schaffung einer innigen Berührung zwischen Metallschmelze u. dem geschmolzenen Reinigungsmittel führt man die Stoffe in sich schnell bewegendende u. sich berührende Filme über, indem man z. B. die Schmelzen auf eine um die waagerechte Achse sich drehende Zylinderfläche aus feuerfestem Stoff gießt. Man kann auch die Schmelzen jede für sich auf die Oberflächen von 2 Walzen gießen u. die Vereinigung der Filme an der Berührungsstelle der Walzen vornehmen. Schließlich kann man die reagierenden Stoffe auf die Innenwand eines sich drehenden senkrechten Zylinders aufbringen, an der sie unter der Einw. der Schleuderkraft nur langsam nach unten sinken. Nach dem Verf. kann man P, Si, Mn u. C aus fl. *Roheisen* mit geschmolzenem Fe-Erz oder Fe-Oxyden weitgehend entfernen. Reste von P u. S können durch eine weitere Behandlung mit einer kalkreichen Schlacke abgetrennt werden. In ähnlicher Weise lassen sich S u. P aus *Stahl* u. *Ni* oder dgl. mit einer Schlacke aus 50 (%) CaO, 25 Fe-Oxyd, 10 Mn-Oxyd, Rest SiO<sub>2</sub> + CaF<sub>2</sub> entfernen. Zur *Cu*-Raffination bläst man Luft auf einen Film des unreinen Metalls u. drückt dann eine Ca-Schlacke u. Holzkohlenpulver in den Film. Das reine Cu wird von den Reaktionsprodd. durch Schleudern getrennt. (A. P. 2355 885 vom 19/7. 1941, ausg. 15/8. 1944. Brasilian. Prior. 22/1. 1941.) GEISSLER. 6381

**Auguste-Eugène Le Thomas und Soc. An. Métallurgique d'Aubrives et Villerupt**, Meurthe-et-Moselle, Frankreich, *Veredelung von flüssigen Metallen und Legierungen*. Die Metalle werden entweder als Anode oder als Kathode der Schmelzflußelektrolyse unterworfen, wobei dem Elektrolyten Stoffe zugesetzt werden, die sich bei der Elektrolyse mit gewissen Bestandteilen der Metalle umsetzen oder sich mit den Metallen legieren. Man kann auf diese Weise z. B. *Eisen*- u. *Stahlbäder* von Schlackeneinschlüssen reinigen, desoxydieren, entschwefeln, wobei ca. 0,05—0,1% Na erforderlich sind. *Kupfer* kann durch anod. Behandlung in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, das bei der Elektrolyse O<sub>2</sub> entwickelt, von Si befreit werden. Aus As-haltigem Cu, das in einem Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Elektrolyten unter Umrühren anod. behandelt wird, läßt sich das As als AsCl<sub>3</sub> verflüchtigen. *AlSi*-Legierungen werden veredelt durch kathod. Abscheidung von Na u. K. Auch das Legieren von *Eisen*, *Cu*, *Ni* mit Be ist auf diese Weise durchführbar. Zeichnungen. (F. P. 893 834 vom 13/5. 1943, ausg. 2/11. 1944.) HAUG. 6381

**John E. Greenawalt**, New York, N. Y., V. St. A., *Sintern von kieselsäurehaltigen Erzen*. Eine Erzbeschickung mit einem Brennstoffgeh., der zur unmittelbaren Zündung nicht ausreicht, wird auf einem Saugzugverblaseapp. mit einer dünnen Lage einer brennstoffreicheren Beschickung überschichtet. Hierauf wird in üblicher Weise gezündet. Die Vorteile der Arbeitsweise sind die folgenden: Geringerer Brennstoffaufwand bei Erzeugung eines festen Agglomerats, vollständige S-Entfernung, bes. aus Fe-Erzen, Abkürzung der Sinterdauer, Vermeidung einer Bldg. von Fe-Silicaten, die im Hochofen nur schwer reduzierbar sind. (A. P. 2191 911 vom 2/3. 1938, ausg. 27/2. 1940.) GEISSLER. 6381

**James E. Lose**, Wilkinsburg, Pa., V. St. A., *Guß von Tiefziehstählen*. Aus unberuhigtem unlegierten Kohlenstoffstahl, z. B. mit 0,07(%) C, 0,37 Mn, 0,01 Si, 0,04 Cu, 0,027 S u. 0,009 P, wird in steigendem Guß ein Block hergestellt. Nach Bldg. einer erstarrten Randzone wird der Guß fortgesetzt mit der gleichen Schmelze, der jedoch gleichzeitig so viel Al zugesetzt wird, daß der fl. Blockkern desoxydiert wird, so daß nach seiner Erstarrung der Block im wesentlichen aus beruhigtem Stahl ohne Gasblasen u. Seigerungen mit einer ebenfalls gasblasenfreien Randzone aus unberuhigtem Stahl besteht. Beispiel: Eine Kokille wird mit 11,5 t unberuhigtem Stahl gefüllt, von dem 1,5 t als Randzone erstarren. Dem noch fl. Blockkern von 10 t werden weitere 2 t Stahl zugegossen, der 36 lbs. (ca. 16 kg) Al enthält, das den 12-t-Kern des Blockes desoxydiert u. in einen beruhigten Stahl umwandelt. — Der erhaltene Stahlguß zeichnet sich durch feine Oberflächenbeschaffenheit u. gute Tiefzieheigg. aus. (A. P. 2 387 919 vom 7/1. 1942, ausg. 30/10. 1945.) WÜRZ. 6383

**Vereinte Leichtmetall-Werke G. m. b. H.**, Deutschland, *Strangguß von spannungsempfindlichen Legierungen*, bes. von Leichtmetall-, z. B. Al-Cu-Mg-Legierungen. Das Abschrecken des gegossenen Metallstranges mit W. wird nicht, wie üblich, unmittelbar nach seinem Austritt aus der kurzen Ringform vorgenommen, sondern erst nach seiner vollständigen Erstarrung in einer gewissen Entfernung unterhalb der Form. Dies wird erreicht durch eine höhenverstellbar mit der Form verbundene u. an deren Kühlsyst. angeschlossene Abschreckbrause oder durch ein den Strang aufnehmendes Wasserbad, dessen Oberfläche derart eingestellt wird, daß sie unter dem noch fl. Kern des Stranges liegt. — Wesentliche Verminderung der Schrumpfspannungen. (F. PP. 901 149 u. 901 150 vom 12/1. 1944, ausg. 18/7. 1945. D. Prior. 12/12. 1942.) WÜRZ. 6383

**Thoger G. Jungersen**, Summit, N. J., V. St. A., *Guß von Schmuckgegenständen*, bes. von kleinen, kompliziert gestalteten Gegenständen aus Pt oder Pt-Ir. Um das Grundmodell wird eine aus 2 Hälften zusammengesetzte Vorform aus Gummi oder einer aus 50(%) Bi, 25 Pb, je 12,5 Sn u. Cd bestehenden Legierung (WOODSches Metall) hergestellt, die im Schleuderverf., z. B. mit Wachs, ausgefüllt wird. Das erhaltene Wachsmo- dell wird im Formkasten mit der Gußformmasse umgeben, z. B. einer Mischung aus feinem Quarz, Tonerde, Zr-Silicat oder dgl., mit einem Bindemittel, wie Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Hierauf wird die entstandene Gußform auf ca. 1200° F (650° C) erhitzt u. verfestigt, wobei das Wachs schm. u. ausläuft. Nach Senkung der Formtemp. auf 800° F (427° C) wird das Pt im Schleudergußverf. eingebracht. — Die Gußstücke sind frei von Oberflächenfehlern u. bedürfen keiner besonderen Nachbearbeitung. (A. P. 2 200 449 vom 28/4. 1937, ausg. 14/5. 1940. Can. Prior. 27/9. 1934.) WÜRZ. 6383

**Charles B. Francis**, Pittsburgh, **Roy H. Noderer** und **Ralph B. Porter**, Johnstown, Pa., V. St. A., *Guß von Eisen- und Stahlgegenständen*, bes. von großen Stahlwalzen für Walzwerke. Zur Vermeidung der Lunkerbldg. durch vorzeitiges Erstarren des oberen Teiles der steigend vergossenen Stahlwalze wird das Kopfe der Sandform mit einer aus feuerfesten Steinen gemauerten Warmhaube versehen, die vor dem Guß mittels Gasbrenners auf 1700—1900° F (927—1038° C) erhitzt wird. Unmittelbar nach dem Guß wird der fl. Stahl mit einer 1/4—1/2 in. (6—12 mm) starken Thermitsschicht bedeckt, über die eine den Querschnitt der Form nicht ganz ausfüllende starke Holzplatte gelegt wird. Diese wird von bituminöser Feinkohle umgeben u. durch ein leichtes, die schnelle Verbrennung der Holzplatte verhinderndes Stahlblech abgedeckt. Die Thermitsschicht besteht vorzugsweise aus „Lunkerit F“, einer Mischung aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 2—3(%) metall. Al u. etwas Ca-Carbid oder aus Al-Pulver u. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 1 Mg-Pulver u. 3 Flußspat, Ferromangan- u. Ferrosiliciumpulver. Sie bildet eine hochviscose Schlackeschutzschicht zwischen dem fl. Stahl u. der wärmeisolierenden Holzplatte. Diese Anordnung ermöglicht eine Verkleinerung des oberen Formhalses u. damit des verlorenen Kopfes, wodurch die Nachbearbeitung des Gußstückes erleichtert wird. Außerdem wird eine wesentliche Verminderung der Hohraum- u. Lunkerbldg. erzielt. Diese kann weiterhin herabgesetzt bzw. beseitigt werden durch kontinuierliche Zuführung von Stahlkugeln während des Gusses, die durch Vorbehandlung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, NaCN u. Öl zunder- u. rostfrei gemacht werden. (A. PP. 2 294 169 u. 2 294 170 vom 25/3. 1941 u. 9/4. 1941, beide ausg. 25/8. 1942.) WÜRZ. 6383

**Schiess A. G.**, Deutschland, *Herstellung von Sandformen* zum Guß von Metallen. Über die das Modell bedeckende dünne Modellsandschicht wird eine 200—300 mm starke Füllsandschicht aufgebracht, die aus tonfreiem Sand (Flußsand, Quarzsand, Schlackensand mit nicht mehr als 1/2—3/4% Ton) besteht, der von porösen u. leichten Gesteinsstücken durchsetzt sein kann u. leicht angedrückt wird. — Der ohne die übliche Stampf- arbeit aufzubringende Sand ermöglicht die Verwendung leichterer Modelle, die vor Verfestigung der in diesem Falle noch nicht haftenden Modellsandschicht aus der Form entfernt werden können. Diese ist standfest u. sehr gasdurchlässig. (F. P. 905 703 vom 7/7. 1944, ausg. 12/12. 1945. D. Prior. 27/3. 1943.) WÜRZ. 6383



**Austen Laboratories, Inc.**, New York, übert. von: **Eric H. Zahn**, Pound Ridge, N. Y., V. St. A., *Guß von Metallgegenständen mit feinen Durchbohrungen*, bes. von Gegenständen aus hochschm., sehr harten u. zähen Legierungen. Der zur Aussparung der Bohrung erforderliche Gußkern, um den das Metall gegossen wird, besteht aus einer stranggepreßten oder gezogenen M., die durch Behandlung mit einer Säure, Lauge oder dgl. aus dem Gußstück herausgelöst wird. Der Kern kann z. B. ein gezogener Nickeldraht oder Quarzdraht sein, der nach dem Guß durch  $\text{HNO}_3$  bzw. HF gelöst wird. Vorzugsweise wird ein keram. Hohlkern benutzt, der durch Lsg. in einem HF-Bad entfernt wird. — Das Verf. bietet die Möglichkeit, Gußstücke aus Hartmetallegerungen, z. B. aus Cr-Co-Mo-Legierungen, mit Bohrungen bis zu 0,025 mm herzustellen. (A. P. 2 362 875 vom 3/6. 1943, ausg. 14/11. 1944.) WÜRZ. 6383

**Horace E. Deputy**, Brooklyn, Mich., V. St. A., *Angießen von Nichteisenmetallen auf Gegenständen aus Eisen und Stahl*, bes. von Al-Kühl muffen auf Stahlzylindereinsätze für luftgekühlte Flugmotore. Der auf 500—850° F (260—455° C) vorgewärmte Stahlzylinder wird mit einem galvan. Zn-Überzug versehen u. mit dieser Temp. in die auf 750—850° F (340—455° C) vorgewärmte Form eingesetzt, worauf das Al mit einer Gießtemp. von ca. 1300° F (705° C) um den mit der Muffe zu versiehenden Zylinderteil gegossen wird. Ca. 1 Min. nach dem Guß wird der Zylinder von innen mittels Wasserberieselung gekühlt, um die Härte des Stahles zu erhalten. Nach weiteren 4—9 Min. wird auf die erstarrte, jedoch noch verhältnismäßig weiche Al-Muffe ein Preßdruck ausgeübt, der das Metall verdichtet. (A. P. 2 328 788 vom 28/11. 1941, ausg. 7/9. 1943.) WÜRZ. 6383

**Wingfoot Corp.**, übert. von: **Henry A. Pace**, Akron, O., V. St. A., *Kernbindemittel*, bes. für Kerne zum Guß von Al, Mg u. deren Legierungen. Es besteht aus einer Mischung von 1—5 Teilen Chlorkautschuk u. 9—5 Teilen Chlorparaffin mit einem Cl-Geh. von ca. 70%. Als geeignetes Lösungsm. dieser Mischung kann „Solvesso“ Nr. 1, eine hydrierte Naphtha mit geringem Toluolgeh., benutzt werden. (A. P. 2 394 522 vom 4/1. 1944, ausg. 5/2. 1946.) WÜRZ. 6383

**Chas. E. Townsend**, Piedmont, übert. von: **Robert D. Pike**, Diablo, Calif., V. St. A., *Herstellung von Verbundgusslagern* mit einer äußeren Lagerhülse aus Flußbeisen u. einer angegossenen Lagermetallauskleidung aus einer Cu-Pb-, Cu-Sn-Pb- oder Cu-Sn-Ni-Pb-Bronze mit 10—45% Pb. Die Lagerhülse wird zunächst auf 750—900° erhitzt. Der zwischen der Hülse u. dem Gußkern zum Eingießen der Lagermetallegerung gebildete Ringraum (Form) wird mit einem Flußmittel ausgefüllt, das vorzugsweise aus 80 (%) wasserfreiem Borax, 10 Kryolith u. 10 Borsäure besteht. Dieses Flußmittel hat einen F. von ca. 600° u. wird in stark überhitztem Zustand, z. B. mit 1400—1500° in die Form eingebracht. Es löst alle Oxyde u. Gase auf der Oberfläche der Lagerhülse u. bringt diese auf Schweißtemperatur. Unmittelbar nach dem Eingießen der auf 1100—1200° erhitzten Lagerbronze wird die Hülse von außen durch einen Wasserstrahl schnell abgekühlt. — Durch Teilseigerung der Bronzebestandteile entsteht an der Angußfläche eine Pb-freie, z. B. nur aus Cu bestehende feste Verbindungszone zur Lagerhülse, während an der Lagerleitfläche eine die Reibungseigg. verbessernde Pb-Anreicherung der Bronze erzielt wird. (A. P. 2 234 904 vom 3/8. 1931, ausg. 11/3. 1941.) WÜRZ. 6383

**Edward J. Dunn**, Duquesne, Pa., V. St. A., *Herstellung von Stahlgußblöcken*. An Stelle der üblichen Warmhaube wird zur Verzögerung der Erstarrung des Gußkopfes u. damit zur Vermeidung der Lunkerbildung eine Schicht zerkleinerten Anthrazits als exotherm. Abdeckmittel verwendet. Die günstigsten Bedingungen werden erzielt mit einem Anthrazit, dessen Aschegeh. in einem bestimmten Verhältnis zum C-Geh. des Stahlgusses steht, u. zwar kommt für einen Stahl mit bis zu 0,14 (%) C ein Anthrazit mit einem Aschegeh. bis zu 23, u. für einen Stahl mit bis zu 0,4 C ein solcher bis zu 26 in Betracht. (A. P. 2 293 972 vom 13/2. 1941, ausg. 25/8. 1942.) WÜRZ. 6383

**Lewis B. Lindemuth**, Port Washington, N. Y., V. St. A., *Guß von Stahlblöcken*. Zur Verzögerung der Abkühlung des Kopfes frisch vergossener Stahlblöcke werden diese mit einer 2—4,5 in. (ca. 50—115 mm) dicken Schicht aus pulverförmigem bis grobkörnigem Kork abgedeckt, der mit 5—20 Gewichts-% Wasserglas imprägniert u. mit ca. 1% eines Desoxydationsmittels, z. B. Ferrosilicium oder Al-Pulver, vermischt ist. Der Kork wirkt als Isoliermittel u. erzeugt eine reduzierende Atmosphäre, während der Wasserglaszusatz die Verbrennung des Korkes u. das Desoxydationsmittel den Erstarrungsvorgang hemmen. (A. P. 2 183 576 vom 26/5. 1936, ausg. 19/12. 1939.) WÜRZ. 6383

**Electro Metallurgical Co.**, West Virginia, übert. von: **Augustus B. Kinzel**, Douglaston, Long Island, N. Y., V. St. A., *Behandlung schmelzflüssiger Gußblöcke oder -stücke*. Unmittelbar vor oder nach Beendigung des Gießvorganges wird die Oberfläche des Gußkopfes mit einem Sauerstoffstrahl angeblasen u. gleichzeitig mit einer verhältnismäßig dünnen Schicht einer aus einem exotherm oxydierbaren Desoxydationsmittel u. einem

inerten oder langsam oxydierbaren Stoff (z. B. Graphit oder weißer Quarzsand) bestehenden Mischung bedeckt. Als Desoxydationsmittel können Ferrosilicium mit z. B. 75% Si, ferner Al, Zr, V, Mn einzeln oder zu mehreren benutzt werden, deren Oxydation mit einer starken Wärmeentw. verbunden ist, die den Abkühl- u. Erstarrungsprozeß verzögert u. damit die Gasbildg., Entstehung von Blasen, Saugtrichtern, Lunkern u. Ausseigerung von Verunreinigungen innerhalb des Gußblockes bzw. des Steigers ganz oder im wesentlichen verhindert. (A. P. 2 280 833 vom 30/8. 1939, ausg. 28/4. 1942.)

WÜRZ. 6383

**Linde Air Products Co.**, Ohio, übert. von: **William G. Edwards** und **Edward L. McCandless**, Kenmore, N. Y., V. St. A., *Behandlung von Gußblöcken*. Zwecks Verminderung der Lunker- bldg. wird der Gußkopf des erstarrenden Blockes mit einem Sauerstoffstrom angeblasen, der eine Mischung von Kohlen- mit verbrennbarem Metallpulver (z. B. Ferrosilicium, Mangansilicium, Ferromangan) mit sich führt, deren Verbrennungsrückstände eine die Schmelze abdeckende u. isolierende Schutzschicht bilden. Vor Beginn des Sauerstoff- zustromes werden große Blöcke oder Gußstücke mit einer dünnen Schicht aus feiner Hochofenschlacke oder eines Schlackenbildners abgedeckt. (A. P. 2 353 657 vom 29/1. 1942, ausg. 18/7. 1944.)

WÜRZ. 6383

**Joseph A. Gitzen**, River Hills, Wis., V. St. A., *Behandlung von Gießereisanden*. Durch Zusatz von 2—6 Gewichts-% einer aus ungefähr gleichen Teilen bestehenden Mischung aus  $Fe_2O_3$  u. C, oder aus  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ , Al u. C zum Kern- oder Formsand werden Gußfehler verursachende Ribbildungen in Kernen u. Formen vermieden. Der C kann als Steinkohle, Feinkoks, Ruß oder Graphit vorliegen. (A. P. 2 330 418 vom 2/5. 1941, ausg. 28/9. 1943.)

WÜRZ. 6383

**Steel Ingot Production, Inc.**, Delaware, übert. von: **Lewis B. Lindemuth**, Port Washington, N. Y., V. St. A., *Verfahren und Masse zum Schutz von Blockformen*. Um das Kleben der Blöcke am Kokillenboden zu verhindern, wird in die Kokille eine Mischung aus 2 Teilen Korkmehl u. 1 Teil Pech, Steinkohlenteer oder einem ähnlichen Bitumen eingebracht, die auf dem heißen Kokillenboden oder dem Gießespann eine verhältnismäßig dünne, isolierende u. stoßdämpfende Schutzschicht bildet u. das Ziehen der Blöcke erleichtert. Der Mischung kann gegebenenfalls etwas Wasserglas als die Verbrennung verzögerndes Mittel zugesetzt werden. (A. P. 2 359 321 vom 16/3. 1943, ausg. 3/10. 1944.)

WÜRZ. 6383

**Steel Ingot Production, Inc.**, Delaware, übert. von: **Lewis B. Lindemuth**, Port Washington, N. Y., V. St. A., *Guß von Stahlblöcken*. Zwecks Vermeidung der erodierenden Wrkg. des auf den Boden der Kokille auftreffenden Gießstrahles wird der Boden vorher mit einer schützenden Pb-Schicht bedeckt, die auch die Ablösung u. das Ziehen des Gußblockes erleichtert. (A. P. 2 373 036 vom 30/6. 1943, ausg. 3/4. 1945.)

WÜRZ. 6383

**Kelly Foundry and Machine Co.**, übert. von: **John F. Kelly** und **William J. Kelly**, Elkins, W.-Va., V. St. A., *Guß von bimetallicischen Formen für Glasgießereizwecke*. Der Innenteil einer z. B. zur Herst. von Trinkgläsern bestimmten Metallform, der einen den äußeren Umrissen des Trinkglases entsprechenden Hohlraum aufweist, in den ein Metallkloben mit den Abmessungen des Glasinnenraumes einführbar ist, wird aus einer warmfesten u. korrosionsbeständigen Hartgußlegierung mit 2,25—3,25(%) C, 1—3 Si, 0,5—1 Mn, 0—6 Cr, 20—50 Ni u. 0—2 Mo, oder mit 1,5—4 C, 6—35 Cr, 1—3 Si, 0,5—12 Mn, bis 3 Cu, je bis 1 W u. Mo, oder mit 3—4 C, 1—3 Si, bis 2 Ni, je bis 1 Cr u. Mo, gegossen, danach mit einem galvan. Cu-Überzug als Oxydationsschutz versehen, auf ca. 1600° F (870° C) erhitzt u. bei dieser Temp. mit einem dickwandigen u. gut wärmeleitenden Mantel aus grauem oder weißem Gußeisen, Cu oder Al umgossen, so daß sich zwischen Innenteil u. Mantel eine breite, diese fest miteinander verbindende Schweißzone bildet. In gleicher Weise wird der aus einem mit der für den Forminnenteil gewählten Hartgußlegierung umgossenen Graugußkern bestehende Kolben hergestellt. (A. P. 2 411 998 vom 12/6. 1943, ausg. 3/12. 1946.)

WÜRZ. 6383

**Aviation Corp.**, New York, N. Y., übert. von: **Sidney Adels**, Detroit, Mich., V. St. A., *Angießen von Lagerweißmetall*, bes. auf die Drucklagerringfläche von Gelenkverbindungs- kranzen für Kardanwellen. Die nicht zu metallisierenden Teile des Verbindungskranzes erhalten einen Schutzüberzug, der die Entfernung von Lagermetallspritzern ohne Beschädigung der Oberfläche gestattet u. mit dem Grundmetall chem. nicht reagiert. Zu diesem Zweck wird der entfettete Kranz auf 350—400° F (177—204° C) erwärmt u. in eine fl. Mischung getaucht, die aus 1 Teil 18,2% ig. koll. Graphit (*Aquadag*) u. 16 Teilen dest. W. besteht. Diese bildet nach ihrer Erkaltung einen dichten Schutzüberzug über dem ganzen Werkstück, der auf der zu metallisierenden Ringfläche des Kranzes abgedreht wird. Nach Erwärmung des Kranzes, Aufspritzen eines Flußmittels u. Aufbringen eines Sn-Überzuges im Tauchverf. auf die Ringfläche wird diese im Schleuderguß mit dem auf 750° F (400° C) gehaltenen Lagerweißmetallüberzug versehen. Der Schutzüberzug



von den übrigen Kranzteilen wird mittels Gebläsesand oder einer Bürste entfernt. (A. P. 2 381 797 vom 16/6. 1943, ausg. 7/8. 1945.) WÜRZ. 6383

**Unit Rays, Inc.**, Cleveland, übert. von: **Antonio Longoria**, South Euclid, O., V. St. A., *Angießen von Metallen*, bes. Herst. von Stellitüberzügen auf die kon. ausgebildete Sitzringfläche an Ventiltellern, z. B. für Flugzeugmotorenventile. Die zu überziehende Ringfläche des in entsprechenden Ringelektroden eingespannten Ventiltellers wird durch direkte elektr. Erhitzung auf eine oberhalb des F. von 2300—2400° F (1260—1315°) der Co-Cr-W-Stellitlegierung liegende Temp. weichgeglüht u. dann mit Stelit umgossen, so daß eine feste Verb. zwischen dem Grundmetall u. dem stofffesten u. gegen Oxydation durch die Pb-haltigen höheren Octanbrennstoffe beständigen Stelitüberzug entsteht. (A. P. 2 377 163 vom 4/2. 1942, ausg. 29/5. 1945.) WÜRZ. 6383

**J. E. Reinecker Akt.-Ges.**, Deutschland, *Verfahren zur Beschleunigung der Verfestigung von Form- und Kernmassen*. Außer der Luft wird ein CO<sub>2</sub>-haltiges Gas bei Raumtemp. zusätzlich auf die mit einem wss. Bindemittel durchsetzte Form- oder Kernmasse zur Einw. gebracht. (F. P. 904 343 vom 17/5. 1944, ausg. 2/11. 1945. D. Prior. 12/3. 1943.) WÜRZ. 6383

**Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg Akt.-Ges.**, Deutschland, *Auskleidung für Schleudergußformen*. Zum Schutz der Formwände beim Eingießen des Metalls wird eine Cellulosemasse, bes. als wss. Papiersuspension, der ein hitzebeständiger Stoff, z. B. Graphit, zugesetzt sein kann, in die rotierende Gußform eingebracht. Sie bildet einen porigen Überzug, durch den das fl. Metall zunächst nur in Tropfen bis zur Formwand dringen kann, u. der unmittelbar danach verbrennt. (F. P. 898 597 vom 5/10. 1943, ausg. 26/4. 1945. D. Prior. 29/10. 1942.) WÜRZ. 6383

**United States Pipe and Foundry Co.**, Burlington, N. J., übert. von: **Max Langenohl** und **Heinrich Projahn**, Gelsenkirchen, Deutschland, *Masse zum Ausfüllen von Schleudergußformen*. Hitzebeständige Faserstoffe, wie Asbest, Insuperiererde, Gesteins-, Schlacken- oder Glaswolle, werden zusammen mit körnigen Stoffen entweder schichtweise oder gemischt auf die Forminnenwand aufgebracht u. ergeben ein erosionsfestes Futter von geringer Wärmeleitfähigkeit u. großer Gasdurchlässigkeit. Als körnige Stoffe können Gieberei- oder Schlackensande, granuliertes Gußeisen, Stahl, Ferrophosphor, Ferrosilicium oder dgl. verwendet werden. Für hochschm. Legierungen (z. B. Stahl) kommen als Gußkontaktschicht vorzugsweise Quarzit, Magnesit, Al-Nitrid oder calcinierte Tonerde in möglichst gleichmäßiger Körnung von 0,5—2 mm in Betracht. Gegebenenfalls können der M. Bindemittel zugesetzt werden, z. B. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Sulfitlauge für Sande oder gekörnte keram. Stoffe, oder in Aceton gelöste Alkydharze, deren flüchtige Bestandteile vor dem Gießen durch Erwärmen entfernt werden. (A. P. 2239 530 vom 3/1. 1939, ausg. 22/4. 1941. D. Prior. 10/1. 1938.) WÜRZ. 6383

**Brown, Boveri & Cie.**, Schweiz, *Herstellung von korrosions-, warm- und zunderfesten Innenauskleidungen für rohr- und düsenförmige Maschinenteile*. Die z. B. für Gasturbinenzuführungen bestimmten hochhitzebeständigen W-Cr-Ni-Stahlauskleidungen werden maßgerecht für sich allein hergestellt u. von dem zu schützenden Metall umgossen, indem sie als Kerne in die Gußformen eingesetzt werden. Größere oder kompliziert gestaltete Maschinenteile werden in mehrere zusammensetzbare Gußabschnitte unterteilt. (F. P. 906 231 vom 2/8. 1944, ausg. 27/12. 1945. Schwz. Prior. 15/6. 1943.) WÜRZ. 6383

**Augustin Witzig**, Frankreich, *Herstellung dünner Stahlbleche*, bes. von Si-Stahlblechen für Elektromotore. Der Stahl wird in einen trichterförmigen Behälter vergossen, der in schnelle Umdrehungen versetzt wird. Der Behälter ist durch eine Öffnung seines Verschlussdeckels an eine Vakuumpumpe angeschlossen. In dem rotierenden Behälter steigt die Stahlschmelze an der Trichterwandung empor u. verliert in dem erzeugten Vakuum die in ihr enthaltene Luft. Nach Kühlung des Behälters von außen entsteht ein blasenfreies dünnes Gußstück, das zu einem Blech ausgewalzt wird. (F. P. 904 718 vom 13/1. 1944, ausg. 14/11. 1945.) WÜRZ. 6383

**Heinrich Mack Nachf.**, Deutschland, *Vermeiden des Haftens von Wachskörpern an metallischen Gußformen und Walzen*. Vor dem Gießen werden die Gußformen angefeuchtet mit einer stark verd. wss. Lsg. (ca. 0,5—5g/l) eines wasserunlös. KW-stoffes, das eine wasserlös. machende Gruppe enthält. Als Beispiel ist angegeben eine Lsg. von 1 g Na-Alkylnaphthalinsulfonat in 1 Liter Wasser. (F. P. 904 898 vom 6/6. 1944, ausg. 19/11. 1945. D. Prior. 7/6. 1943.) HABBEL. 6383

**Aluminiumwerke Nürnberg G. m. b. H.**, Deutschland, *Erhöhen der Haltbarkeit der äußeren Oberflächen von Gußformen und -kernen aus trockenem Sand*. Die Formen oder Kerne werden mit Lsgg., Emulsionen oder Suspensionen von Harzen, bes. synthet. Harzen oder Lacken, die vorzugsweise Albumin oder Albuminderivv. enthalten, bespritzt.

Diesen Mitteln können auch noch Graphit, Talk oder Tonerde zugesetzt sein. — Hohe Härte u. Gasdurchlässigkeit in Formen u. Kernen. (F. P. 898 562 vom 4/10. 1943, ausg. 26/4. 1945. D. Prior. 23/2. 1942.)  
HABEL. 6383

**Fonderies Jules Bonvarlet**, Frankreich, *Schutz von Kokillen*. Zur Vermeidung des Oxydierens der Innenwand von Kokillen wird diese mit einem metall. Überzug versehen, vorzugsweise durch Verchromen. — Die gegossenen Stücke erhalten eine einwandfreie Oberfläche. (F. P. 911 817 vom 27/6. 1945, ausg. 22/7. 1946.)  
HABEL. 6383

**Minerals and Metals Corp.**, übers. von: **Herman A. Brassert**, New York, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Metallkörpern*. Von der Gangart befreite oxyd. Erze des Fe oder anderer Metalle oder Oxyde, z. B. Walzunder, werden in Mischung mit Kohle sowie gegebenenfalls geringen Mengen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaF}_2$  oder anderen Flußmitteln u. Legierungszusätzen auf einem Rüttelherd mit ca. 3000—7000 Schwingungen in der Min. reduziert. Die Erhitzung auf Reaktionstemp. geschieht zweckmäßig mittels Hochfrequenzstromes. Durch die ständige Bewegung der Teilchen erreicht man eine dauernde Erneuerung des diese umgebenden Gasschleiers u. damit eine Beschleunigung der Reduktion. Die entwickelten Gase (CO) werden im Gegenstrom zu der Beschickung durch den Ofen geführt u. dabei durch vorsichtige Luftzuführung verbrannt. Am Ofenaustrag fällt das heiße Gut in den Aufnehmer einer Strangpresse, die es als homogener Metallkörper verläßt. Die geringen Schlackenmengen werden bei der Behandlung ausgepreßt. (A. P. 2 277 067 vom 16/2. 1940, ausg. 24/3. 1942.)  
GEISLER. 6389

**Alfred M. Thomsen**, San Francisco, Calif., V. St. A., *Aufarbeitung sulfidischer Eisen-erze*. Die Erze werden geröstet. Einen Teil der Röstgase leitet man durch die Reaktionszone eines Gaserzeugers, wo eine Red. zu elementarem S bzw.  $\text{H}_2\text{S}$  vor sich geht. S u.  $\text{H}_2$  entweichen mit dem Generatorgas, das man in einem Gaswäscher mit  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  behandelt. Dabei wird der S niedergeschlagen u.  $\text{H}_2\text{S}$  in  $\text{MgS}$  übergeführt. Man läßt  $\text{MgS}$  u. S absitzen u. behandelt den Schlamm mit dem restlichen Teil der Röstgase. Dabei tritt folgende Umsetzung ein:  $\text{MgS} + 2 \text{SO}_2 = \text{MgSO}_4 + 2 \text{S}$ . Aus der S u.  $\text{MgSO}_4$  enthaltenden Mischung entfernt man das letztere durch Auswaschen, während elementarer S zurückbleibt.  $\text{MgSO}_4$  wird zur Regeneration des  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  behandelt. Das S-freie Generatorgas benutzt man zur Red. des Fe-Geh. im Röstgut. Das abströmende Gas, das etwa die Zus. von Gichtgas besitzt, wird Gasmotoren zugeleitet, die den zum elektr. Schmelzen des red. Fe benötigten Strom liefern. (A. P. 2 292 305 vom 27/10. 1941, ausg. 4/8. 1942.)  
GEISLER. 6391

**Holland & Hannan and Cubitts Ltd.**, übers. von: **Marcel Gallai-Hatchard**, London, England, *Herstellung von Granalien oder Schaumslagge aus Hochofenschlacke*. Die fl. Schlacke wird auf das eine Ende eines Transportbandes gegossen u. dabei der Einw. eines Wasserstrahles ausgesetzt. Zur Erzeugung eines Wasserfilmes oder Sumpfes auf dem Band kann man einen Teil der Fl. durch seitliche Begrenzungsflächen zurückhalten, oder man arbeitet mit einem in der Längsrichtung vertieften Band. Bei Bändern, die schräg nach oben führen, kann man die Fl. durch eine hinter der Wasserzuführung angeordnete Platte oder dadurch zurückhalten, daß man das Band an der Zuführungsstelle für Fl. u. Schlacke durchhängen läßt. Die Arbeitsweise hat den Vorteil, daß zur Erstarrung etwaiger schmelzfl. Anteile der Schlacke, zu ihrer Abkühlung u. zur Vollendung der Schaumbldg. genügend Zeit vorhanden ist, so daß man eine Schaumslagge mit bes. günstiger zelliger Struktur erhält bzw. Granalien anfallen, die nicht zusammenbacken. (A. P. 2 286 078 vom 28/2. 1940, ausg. 9/6. 1942.)  
GEISLER. 6391

**Dyckerhoff Portland Zementwerke A. G.**, Deutschland, *Gewinnung von Eisen aus pulverförmigen, Fe-haltigen Stoffen*, wie Rotschlamm. Durch red. Brennen in Mischung mit Kalk, wobei auf 1  $\text{SiO}_2$ , 2  $\text{CaO}$  u. auf 1  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u. 1  $\text{TiO}_2$  je 1  $\text{CaO}$  entfallen, entsteht beim Erkalten ein von selbst zu Pulver zerfallender Klinker, von dem das Eisen leicht, z. B. auf magnet. Wege, abgetrennt werden kann. Beispiel: 100 kg Rotschlamm mit 10 (%)  $\text{SiO}_2$ , 10  $\text{TiO}_2$ , 60  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 12  $\text{Al}_2\text{O}_3$  werden 40 kg  $\text{CaCO}_3$  zugesetzt. Die Mischung wird im Drehofen auf 1300—1400° red. erhitzt. Es entsteht pulverförmiger Klinker, von dem durch Magnetscheidung ca. 33,6 kg Fe getrennt werden, das sehr rein an Si, P u. S ist. (F. P. 906 268 vom 14/5. 1945, ausg. 28/12. 1945. D. Prior. 30/12. 1939.)  
HAUG. 6391

**Combustion Processes Co.**, übers. von: **Norman J. Urquhart**, Charleroi, Pa., V. St. A., *Reduktion von Metall-, besonders Eisenoxyden*. Fein gemahlenes Eisenerz u. bituminöse Kohle werden im Verhältnis 1—2 Teile Kohle auf 2 Teile Metall in einen Drehofen mit axial angeordnetem Brenner eingeführt, der mit 1—2 Umdrehungen/min umläuft. Infolge leichter Neigung des Ofens bewegen sich Erz u. Kohle langsam aus der Brennkammer, in der eine Temp. von ca. 1200° F (649° C) entwickelt wird, in die Reaktionszone. Hier wird durch Zuführung von Zweitluft u. Verbrennung der entwickelten Gase eine Temp. von



1800—2200° F (982—1204° C) erzielt u. das Erz durch den weißglühenden Koks reduziert. Durch weitere Steigerung der Temp. auf 2500° F (1371° C) wird die Schlacke geschmolzen u. der Eisenschwamm zu Kugeln geballt, so daß Schlacke u. Metall leicht getrennt werden können. — Zeichnungen. (A. P. 2 397 993 vom 16/3. 1943, ausg. 9/4. 1946.)

HAUG. 6391

**Bethlehem Steel Co.**, übert. von: **Hobart M. Kraner**, Bethlehem, Pa., V. St. A., *Synthetisches Eisenerz*. Gesiebtes Feinerz wird innig mit gemahlenem u. vorzugsweise ungeranntem Kalk, der nicht mehr als 1% SiO<sub>2</sub> enthalten soll, gemischt. Walzenöfener oder Hochofengichtstaub, wenn der Überschuß an SiO<sub>2</sub> u. C durch Aufbereitung entfernt ist, kann das Erz vollständig oder zum Teil ersetzen. Die Mischung wird dann geschmolzen, ihr F. liegt bei 2300° F (1260° C); bei 2380° F (1305° C) kann sie leicht in Formen gegossen werden. Besondere Ersparnisse an Brennstoff werden erzielt, wenn die Schmelze unmittelbar mittels Pfannen in Herdöfen eingebracht wird, was mit weiteren Vorteilen (Zeitgewinn u. Schonung des Ofenfutters) verbunden ist. Das geschmolzene Prod. enthält z. B. 79% CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 15% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 6% CaO·SiO<sub>2</sub>. (A. P. 2 308 984 vom 14/6. 1941, ausg. 19/1. 1943.)

HAUG. 6391

**Harry Heuer**, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Veredelung geschmolzener Metalle*. Die Entfernung der Verunreinigungen, bes. P u. S aus fl. Roheisen mit Hilfe einer fl. Schlacke wird beschleunigt durch oscillierende Bewegung von Metall u. Schlacke in einem im allg. zylindr. Gefäß, das an seinen Enden halbzylindr. Verlängerungen hat, die exzent. zur Achse des Gefäßes liegen. (A. P. 2 352 321 vom 29/7. 1941, ausg. 27/6. 1944.)

HAUG. 6401

**Vereinigte Hüttenwerke Burbach-Eich-Düdelingen A. G.**, Deutschland, *Thomas-Verfahren*. Um die Mn-Verluste auf ein Mindestmaß zu reduzieren, wird ein Mn-armes Roheisen aus der Hauptmenge der Fe-Erze erschmolzen. Gleichzeitig wird aus den Mn-Trägern ein Roheisen mit bis zu 8% Mn u. 4% P hergestellt. Dieses Roheisen wird, gegebenenfalls nach Entschwefelung, Oxydation des V u. Entfernung des Si, mit der Hauptmasse des Roheisens gemischt u. in der üblichen Weise verblasen. (F. P. 894 809 vom 20/3. 1944, ausg. 8/1. 1945. D. Prior. 4/6. 1942.)

HAUG. 6403

**Nicholas L. Pedersen**, Clifton, N. J., V. St. A., *Ausscheidung von Eisenoxyden aus Gußeisen*. Dem aus dem Kupolofen ausfließenden Roheisen wird Na-Silicofluorid zugesetzt. Man verwendet z. B. 5 lbs. auf 2000 lbs. Eisen u. erzielt dadurch ein blasenfreies, gereinigtes, dichtes, festes u. zähes Gußeisen. (A. P. 2 306 976 vom 23/3. 1942, ausg. 29/12. 1942.)

HAUG. 6403

**Hanna Furnace Corp.**, übert. von: **Glenn A. Beaumont**, Buffalo, N. Y., V. St. A., *Feinkörniges, in der Hauptsache perlitisches Gußeisen* wird dadurch erzeugt, daß im Hochofen erschmolzenes Gußeisen in einer Pfanne so lange verbleibt, bis es sich um 200—400° F (110—165° C) auf ca. 2400° F (1316° C) abgekühlt hat. Dann wird das Eisen in einen anderen Behälter u. von diesem in Massen gegossen. Das Prod. ist unporös, weich, leicht bearbeitbar u. hat hohe Dichtigkeit bei feinkörnigem Gefüge mit feinen, gleichmäßig verteilten Graphitflocken, während Zementit fast vollständig fehlt. — Gefügebilder. (A. P. 2 363 496 vom 22/7. 1941, ausg. 28/11. 1944.)

HAUG. 6403

**Goetzewerk Friedrich Goetze A. G.**, Deutschland, *Herstellung von Werkstücken aus Gußeisen* mit 2—4,5% C, der als Zementit oder Graphit vorliegt, wobei einem höheren C-Geh. ein geringerer P-Geh. entspricht u. umgekehrt. Bei über 3,8% C liegt der P-Geh. unter 0,08%. Platten oder Blöcke dieses Gußeisens werden bei 850—950°, vorzugsweise 875—925° plast. verformt, z. B. gewalzt, u. ergeben rißfreie Erzeugnisse. (F. P. 906 294 vom 4/8. 1944, ausg. 28/12. 1945. D. Prior. 16/4. 1943.)

WÜRZ. 6403

**Ruhrstahl A. G.**, Deutschland, *Lagerschalen aus kupferhaltigem Eisen*. Temperhohguß mit bis zu 1,5% Cu u. 0,5 Al wird in Kokillen gegossen u. nach dem Glühfrischen ausgehärtet. Man kann auch weichen, mit Al beruhigten Stahl verwenden, der bis zu 1,5% Cu enthält. Die Lagerschalen werden nach dem Normalisieren u. Aushärten hergestellt. Besonders günstig ist die Verwendung eines ferrit. Gußeisens mit 1,5% Cu, das durch Gießen in Metallformen u. Regelung der Abkühlung eine sehr feine Verteilung des Graphits unter Vermeidung der Bldg. von Zementit erhält. (F. P. 903 511 vom 18/4. 1944, ausg. 8/10. 1945. D. Prior. 4/1. 1940.)

HAUG. 6405

**International Nickel Co., Inc.**, New York, N. Y., übert. von: **John T. Eash**, Westfield, und **Kenneth A. De Longe**, Cranford, N. J., V. St. A., *Gebälsekieis zum Putzen und Reinigen*. Gußeisenkies in Form scharfkantiger Stücke wird hergestellt aus einem Gußeisen mit 2,7—3,5(%) C, ca. 0,3—0,6 Mn, ca. 2—2,5 Si, 0,75—1,5 Ni u. 0,25—0,5 Cr. Ni u. Cr sollen im Verhältnis von ca. 2:1 bis 4:1 vorhanden sein. Das Gefüge besteht fast vollständig aus Zementit in einer Grundmasse von Martensit u. Austenit. Ca. 5—10% der Grundmasse soll Austenit sein, der Rest Martensit. Die VICKERS-Härtezahl des Materials beträgt mindestens ca. 750. (A. P. 2 336 001 vom 29/12. 1942, ausg. 7/12. 1943.)

HAUG. 6405

**United Engineering and Foundry Co.**, Pittsburgh, Pa., übert. von: **Stephen L. Feduska**, Canton, O., V. St. A., *Warmbehandlung von Schalenhartgußwalzen* mit einer massiven, Zementit enthaltenden Schale. Zwecks Erhöhung ihrer Zähigkeit u. Temperaturwechselbeständigkeit wird die Walze bei einer Temp. u. so lange geglüht, daß nur ein verhältnismäßig kleiner Teil dieses Zementits zerfällt u. in durch die Schale fein verteilten körnigen Graphit umgewandelt wird, z. B. werden Mo-legierte Hartgußwalzen mit 0,2—0,3% Mo 16—32 Std. bei 1500° F (ca. 820° C) geglüht. Die zur Graphitbildg. erforderliche Glühzeit u. -temp. können herabgesetzt werden durch mehrstd. Vorwärmung der Walze auf eine unterhalb der Graphitbildungstemp. liegende Temp.; diese Vorbehandlung empfiehlt sich bes. zur Aufhebung der die Graphitisierung verzögernden Wrkg. des beim Schmelzen der Gußlegierung gegebenenfalls aufgenommenen Wasserstoffes. (A. P. 2 338 171 vom 30/5. 1942, ausg. 4/1. 1944.)

WÜRZ. 6405

**Harold A. Lomax**, Wyomissing, Pa., V. St. A., *Warmbehandlung von Hartgußwalzen* für Warmwalzwerke. Die aus einer Fe-Gußlegierung mit 0,75—2,5 (%) C, bis 0,5 Cr, bis 1,5 Mn, 0,2—0,75 Mo, bis 0,6 Si u. 1,5—2,5 Ni bestehenden Walzen werden bei mindestens 1700° F (930° C) geglüht u. mit einer Geschwindigkeit von 50—300° F/Std. (28—167° C/Std.) abgekühlt. — Das erhaltene Gefüge ist feinkörniger als das ursprüngliche Gußgefüge u. gek. durch die Zementitumwandlung der einzelnen Körner. Je nach der Zus. wird bei einer Zugfestigkeit von ca. 110 000 lbs./sq.in. (77 kg/mm<sup>2</sup>) eine Oberflächenhärte von 320—410 BRINELL-E. erzielt. (A. P. 2300792 vom 10/11. 1939, ausg. 3/11. 1942.)

WÜRZ. 6405

**Oel- und Chemie-Werk A. G.**, Schweiz, *Wärmebehandlung von austenitischem Gußeisen* mit 1,5—4 (%) C, 2—5 Si, 4—18 Mn, 1,5—8 Ni u. 0—10 Co. Durch Erwärmung des Gußeisens auf 350—550° werden eine Härtezunahme u. ein höherer Wärmeausdehnungskoeff. erzielt. — Werkstoff für Ventilsitze, Kolben- u. Zylinderteile. (F. P. 894 817 vom 20/5. 1943, ausg. 8/1. 1945. D. Prior. 1/6. 1942.)

WÜRZ. 6405

**General Electric Co.**, New York, übert. von: **James H. Powers**, Fort Wayne, Ind., V. St. A., *Oberflächenhärtung von Tempergußstücken* mit 0,8—1,1 (%) C, 0,9—1,1 Si, 0,7—0,9 Mn, 0,5—1,1 Mo u. 0,4—0,6 Cu. Sie werden 45—75 Min. bei 1600° F (870° C) geglüht, auf 650° F (ca. 345° C), vorzugsweise in Öl, abgeschreckt, danach ca. 2 Std. bei einer Anlaßtemp. von 400° F (205° C) gehalten u. schließlich an der Luft auf Raumtemp. abgekühlt. — Oberflächengehärtete Tempergußstücke dieser Art, z. B. Reiß- u. Sortiertrommeln für Müllaufbereitungszwecke, weisen bei einer Härtetiefe von ca. 0,04 in. (1 mm) eine ROCKWELL-Härte C von 62—71 auf. (A. P. 2 354 055 vom 24/3. 1942, ausg. 18/7. 1944.)

WÜRZ. 6407

**Surface Combustion Corp.**, übert. von: **Roysel J. Cowan**, Toledo, O., V. St. A., *Tempergußherstellung* durch graphitisierendes Glühen von weißem Gußeisen in 2 Stufen, u. zwar einer 1. Glühung über dem krit. Umwandlungspunkt, nämlich bei 1600—1750° F (870 bis 955°) u. einer 2. Stufe, die aus einer Abkühlung bis nahe an die krit. Temp. u. einer längeren 2. Glühung bei dieser Temp. besteht. Um eine für die Temperkohlebildg. nachteilige teilweise Entkühlung des weißen Gußeisens zu verhindern, wird das Erhitzen u. ein kurzer Abschnitt der 1. Glühung in einer aufkohlenden Atmosphäre durchgeführt, z. B. in einem Gemisch aus Verbrennungs- u. KW-stoffhaltigen Brenngasen, während die anschließende Glühbehandlung in einer entkohlenden, nur aus Verbrennungsgasen bestehenden Atmosphäre vorgenommen wird. — Vermeidung ungetemperter, d. h. harter u. nicht bearbeitbarer Stellen, bes. an Ecken u. Kanten. (A. P. 2 195 078 vom 11/7. 1938, ausg. 26/3. 1940.)

WÜRZ. 6407

**Great Lakes Steel Corp.**, Escore, übert. von: **Clarence L. Altenburger**, Dearborn, Mich., V. St. A., *Herstellung nichtalternder Stähle*. Unberuhigter oder beruhigter N<sub>2</sub>-haltiger Stahl wird in einer im wesentlichen aus H<sub>2</sub> bestehenden Atmosphäre geglüht, die laufend von N<sub>2</sub> gereinigt wird, bis der N<sub>2</sub>-Geh. des Stahles unter 0,002% beträgt. — Durch Entziehung des N<sub>2</sub> wird das Altern des Stahles nach Kaltverformungen vermieden. (A. P. 2 271 242 vom 23/5. 1940, ausg. 27/1. 1942.)

WÜRZ. 6409

**William P. Cottrell**, Los Angeles, Calif., V. St. A., *Herstellung von Schneidwerkzeugen*, bes. von Tiefbohrkernen. Die Schneiden bestehen aus einem Stahlkern mit durch Lichtbogen-schweißung aufgebrachtem W-, Mo-, V-, Ti-, Co-, Mn-, Ni- oder Si-Hartmetallüberzug u. werden im Kastenguß mit einer Weichmetallfassung versehen. (A. P. 2 184 776 vom 25/5. 1937, ausg. 26/12. 1939.)

WÜRZ. 6409

**Oberhütten Vereinigte Oberschlesische Hüttenwerke Akt.-Ges.**, Deutschland, *Wärmebehandlung von unlegierten oder legierten Stählen* mit mehr als 0,06% C, die unmittelbar nach dem Warmwalzen von einer bei oder über dem oberen Umwandlungspunkt liegenden Temp. abgeschreckt werden. Durch direkte elektr. Erhitzung der Werkstücke während des Walzens oder eines Walzabschnittes, wobei entweder die betreffenden Walzgerüste zur unmittelbaren Stromzuführung eingerichtet oder besondere Zylinderelektroden vor-



gesehen sind, werden die üblichen Zwischenglühungen vermieden. Diese Maßnahme ist auch bei der weiteren Kaltverformung von Blechen, Bändern oder Drähten mit Vorteil anzuwenden (F. P. 52 543). — Nach dem letzten Warmwalzstich gelangen die z. B. zylind. geformten Werkstücke in ein Metall- oder Salzabschreckbad, rollen selbsttätig über den abgeschrägten Boden des Badbehälters in ein Zwischenbad u. schließlich in das Anlaßbad. Durch besondere Heiz- u. Kühlvorrichtungen wird die Temp. der baulich zusammengefaßten Einzelbäder geregelt (F. P. 52 575). — Die Temp. des Abschreckbades wird auf 100—350° gehalten. Innerhalb dieser Grenzen ist sie um so höher, je geringer die Endwalztemp., die letzte Stichabnahme u. die Walzgeschwindigkeit sind. Hierdurch werden Härtespannungen u. das Verziehen der Werkstücke vermieden. Diese sind von gleichmäßiger Gefügebeschaffenheit (F. P. 52 576). — Unmittelbar aus der Walzhitze gelangen die Werkstücke in ein Warmbad von 200—500° u. werden nach einer kurzen Haltezeit auf Raumtemp. abgekühlt. Diese kombinierte Vergütung ergibt bessere physikal. Eig. als die übliche getrennte Abschreck- u. Anlaßbehandlung (F. P. 52 577). — Zwecks Verbesserung ihrer Kerbzähigkeit, Alterungsbeständigkeit u. ihres Widerstandes gegen interkristalline Korrosion werden die Werkstücke nach dem Abschrecken entsprechend ihrer Zus. bei 200—700° angelassen (F. P. 52 578). — Nach dem Walzen werden die Werkstücke auf geeignete Längen geschnitten u. unter einer Brause nur so weit abgekühlt, daß sie auf Grund der ihnen belassenen Eigenwärme mit der Temp. des Anlaßbades (z. B. 230°) in dieses eintreten. Streckgrenze, Zugfestigkeit, Striktion u. Kerbzähigkeit werden hierdurch wesentlich verbessert (F. P. 52 611). (F. PP. 52 543 vom 29/9. 1942, ausg. 17/4. 1945. D. Prior. 12/8. 1941; 52 575, 52 576, 52 577, 52 578 vom 24/10. 1942, ausg. 30/4. 1945. D. Prior. 25/10. 1941; 52 611 vom 17/11. 1942, ausg. 2/5. 1945. D. Prior. 20/12. 1941. Zusatz zu F. P. 884 526; C. 1945. I. 484.) WÜRZ. 6409

**American Steel and Wire Co. of New Jersey**, übert. von: **Harold J. Elmendorf**, Cleveland, O., V. St. A., *Verbesserung der Duktilität von Draht aus vergütetem Stahl mit hohem Kohlenstoffgehalt*. Der Draht wird zweckmäßig in Bundform bei 300—600° F (150—315° C) ohne Beeinträchtigung seiner Zugfestigkeit u. Elastizität erhitzt. Die Behandlungszeiten sind im Einzelfall durch Verss. zu bestimmen u. schwanken zwischen 1 u. 12 Stunden. Als Beispiele sind angegeben ein unlegierter Stahl mit 0,64 (%) C, ferner legierte Stähle mit 0,64 C u. 1,04 Mn, mit 0,45 C, 1,03 Cr u. 0,17 V, mit 0,66 C u. 0,25 Mo, sowie mit 0,60 C u. 2,0 Si. (A. P. 2 394 434 vom 18/12. 1943, ausg. 5/2. 1946.) WÜRZ. 6409

**McCabe Rolling Mill Co.**, übert. von: **Robert S. Burns**, Middletown, und **Arthur S. MeCabe**, Seven Mile, O., V. St. A., *Gefügeverbesserung von Tiefziehblechen aus beruhigtem nichtalterndem Flußeisen mit weniger als 0,08 (%) C*, 0,15—0,4 Mn, möglichst geringem Cu- u. S-Geh. u. einem nach der Desoxydation verbleibenden Al- oder Ti-Geh. von 0,02 bis 0,08%. Die aus einem Gußblock im letzten Stich bei 1525—1650° F (830—900° C) auf ca. 0,1 in. (2,5 mm) warmgewalzten Bleche werden vor dem Kaltwalzen unmittelbar aus der Warmwalzhitze derart abgekühlt, daß sie ein Gefüge aus sphäroid. geformten Körnern halten. Zu diesem Zwecke werden die Bleche zunächst an der Luft auf 1100 bis 1375° F (ca. 595—745° C) u. danach durch Stapeln (bzw. durch Aufwickeln bandförmigen Walzgutes) langsamer auf Kaltwalztemp. abgekühlt. Hierauf werden sie mit einer Abnahme von 30—70% auf Endmaß kaltgewalzt, dann 4 oder mehr Stdn. bei 1250 bis 1400° F (ca. 675—760° C) geglüht u. schließlich allmählich, z. B. mit 25° F/Stde. (13° C/Stde.) auf Raumtemp. abgekühlt. — Gute Tiefzieheigg., geringe u. konstante Fließgrenze, hohe Dehnung, geringe ROCKWELL-Härte u. keine Blaubrüchigkeit. (A. P. 2 381 435 vom 3/8. 1940, ausg. 7/8. 1945.) WÜRZ. 6409

**Dortmund-Hoerder Hüttenverein A.-G.**, Deutschland, *Verfahren zur Erzielung eines grobkörnigen Gefüges in weichem Stahlguss oder Eisen*. Die legierten oder unlegierten Stähle, bes. für magnet. hochpermeable Dynamo- u. Transformatorenbliche, werden einer Folge von unterkrit. Warmverformungen in Verb. mit mehr oder weniger langen Zwischenglühungen bei Verformungstemp. oder einer allmählichen Abkühlung unterzogen. (F. P. 907 871 vom 16/11. 1944, ausg. 25/3. 1946. D. Prior. 22/11. 1943.) WÜRZ. 6409

**Oberhütten Vereinigte Oberschlesische Hüttenwerke Akt.-Ges.**, Deutschland, *Wärmebehandlung von Bau- und Werkzeugstählen*. Die Stähle werden nach ihrer Warmverformung innerhalb mindestens ½ Stde. auf über 1000° gebracht, dann auf oder etwas unterhalb Ar<sub>3</sub> langsam abgekühlt, in einem Wasserbad oder unter der Brause einer kurzen Zwischenabschreckung unterzogen u. schließlich in einem zweiten Wasserbad auf Raumtemp. abgeschreckt. — Die Stähle besitzen hohe Zähigkeit, bes. bei tiefen Temp., sind sehr hitzebeständig, Werkzeugstähle sehr schneidhaltig. (F. P. 899 405 vom 4/11. 1943, ausg. 30/5. 1945. D. Prior. 6/11. 1942.) WÜRZ. 6409

**Oberhütten Vereinigte Oberschlesische Hüttenwerke Akt.-Ges.**, Deutschland, *Vergütungen von Stahlwerkstücken* durch gleichzeitiges schroffes Abschrecken u. Anlassen in einem

innerhalb eines Hochfrequenzfeldes liegenden Wasserbad. Die Werkstücke werden hierbei schnell von der Härtetemp. auf eine unter dem Umwandlungspunkt liegende Temp. gebracht u. gleichzeitig induktiv erhitzt, so daß sie bei einem schnell eintretenden Temperaturengleich eine bestimmte Anlaßtemp. annehmen. Durch anschließende Drosselung oder Abschaltung des Hochfrequenzfeldes werden sie dann in dem gleichen Bade auf Raumtemp. abgekühlt. — Die zeitsparende kombinierte Abschreck- u. Anlaßbehandlung ist der Größe u. Stahls. der Werkstücke leicht anzupassen. Härterisse u. Verziehen der Werkstücke werden vermieden. (F. P. 899 218 vom 28/10. 1943, ausg. 24/5. 1945. D. Prior. 6/11. 1942.) WÜRZ. 6409

**United States Steel Corp. of Delaware**, übert. von: **Clarence D. King**, Mount Lebanon, Pa., V. St. A., *Niedrig legierter, hochwertiger Stahl* soll enthalten bis 0,1(%) C, 0,1—0,5 Mn, 0,5—1,5 Si, 0,5—1,5 Cr, 0,1—0,16 P u. 0,2—0,5 Cu. Er wird hergestellt durch Windfrischen im sauren Konverter, wobei eine Charge mit mehr als 0,04 C u. mindestens 0,1 P erblasen wird, der die erforderlichen Mengen an Ferrochrom, Ferromangan u. Ferrosilicium sowie Cu u. P zugesetzt werden. (A. P. 2 245 482 vom 10/9. 1940, ausg. 10/6. 1941.) HAUG. 6409

**A. M. Byers Co.**, Pittsburgh, übert. von: **Edward B. Story**, Bethel Township, Allegheny County, Pa., V. St. A., *Flusseisen*, das durch Eingießen von fl. gefrischtem Eisen in fl. Schlacke nach dem ASTON-Prozeß hergestellt ist, erhält bessere Eigg. bzgl. der Widerstandsfähigkeit gegen Abschreck- u. gegen Rekalterung, wenn das gefrischte Eisen nur 0,03 bis 0,06 % C enthält. (A. P. 2 311 002 vom 20/9. 1941, ausg. 16/2. 1943.) HAUG. 6409

**Mannesmannröhren-Werke**, Deutschland, *Schweißrissefreie Stähle* werden durch einen höheren Geh. an P u./oder S erzielt. Bes. gute Widerstandsfähigkeit gegen Ribblgd. zeigte ein Stahl mit 0,09 (%) C, 0,46 Si, 0,82 Mn, 0,186 P u. 0,250 S. Auch auf schwach legierte Stähle, z. B. mit 2 Cr, haben P u. S dieselbe Wrkg., jedoch nicht auf Ni-Stähle. Der Stahl eignet sich zur Herst. von Röhren u. Röhrenstreifen. (F. P. 894 936 vom 26/5. 1943, ausg. 10/1. 1945. D. Prior. 24/1. 1942.) HAUG. 6409

**Victor Fabian**, Hamburg, *Herstellung von Zahnrädern*. Zur Erzielung einer harten Zahnoberfläche u. eines zähen Kerns wird ein unlegierter oder schwach legierter Stahl verwendet, dessen krit. Abkühlungsgeschwindigkeit mit steigendem Zahnmodul abnimmt; die Zahnräder werden über die für den verwendeten Stahl übliche Härtungtemp. erhitzt (ca. 10—40°) u. dann in einem Bade abgekühlt, dessen Temp. wenig, z. B. 20°, über der Martensitumwandlung des verwendeten Stahles liegt. Die Stähle enthalten üblicherweise 0,5—1%, vorzugsweise 0,7—0,8% C; die geringere krit. Abkühlungsgeschwindigkeit kann durch die im Stahl vorhandenen n. Beimengungen an 0,1—0,7% Mn u. Si oder durch geringe Gehh. (bis 0,5%) an Cr, Ni oder Cu erreicht werden. Für Zahnräder mit einem Modul von 1—7 werden vorzugsweise Stähle mit 0,1—0,7% Mn verwendet, wobei der Mn-Geh. mit dem Modul steigt. Beispiel: ein Zahnrad mit einem Zahnmodul 1 wird aus Stahl mit 0,7—0,8% C u. 0,1% Mn gefertigt, auf 800° erhitzt, in einem BaCl<sub>2</sub> enthaltenden u. 200° warmen Bade abgeschreckt u. dann an Luft auf Raumtemp. abgekühlt. (A. P. 2 288 999 vom 28/8. 1939, ausg. 7/7. 1942. D. Prior. 25/4. 1935.) HABEL. 6409

**Cerium Corp.**, Chicago, Ill., übert. von: **Harold E. Phelps**, Detroit, Mich., V. St. A., *Die Ausscheidung nichtmetallischer Einschlüsse im Stahl* wird dadurch herbeigeführt, daß dem fl. Stahl nach der Desoxydation Ce in der Pfanne oder beim Gießen in die Kokillen zugesetzt wird. Zweckmäßig wird das Ce als CeF<sub>3</sub> verwendet, das einen hohen F. hat. Für Stähle mit bis zu 0,2 (%) C werden 0,03—0,06 Ce, für Stähle mit 0,2—0,6 C werden 0,02—0,04 Ce u. für Stähle mit über 0,6 C werden 0,01—0,03 Ce benötigt. Das Ce red. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. SiO<sub>2</sub>, während das Al u. Si im Stahl verbleiben. Nitrierstähle mit 1—1,5% Al können so ohne nichtmetall. Einschlüsse mit immer gleichem Al-Geh. hergestellt werden. (A. P. 2 360 717 vom 27/11. 1942, ausg. 17/10. 1944.) HAUG. 6409

**Licentia Patent Verwaltungs-Gesellschaft m. b. H.**, Deutschland, *Verbesserung der Anfangspermeabilität von Silicium-Stählen* mit maximal 6% Si durch Glühen bei 900 bis 1300° in einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre mit weniger als 0,1% N<sub>2</sub> u. gegebenenfalls weniger als 0,01 g H<sub>2</sub>O/m<sup>3</sup>. Anwendung dieses Verf. auf solche Stähle, in denen das Si ganz oder z. T. durch Al ersetzt ist. (F. P. 52 707 vom 7/1. 1943, ausg. 17/5. 1945. D. Prior. 26/1. 1942. Zusatz zu F. P. 872 952; C. 1942. II. 2416.) WÜRZ. 6409

**Jean Charles Fourmanoit**, Belgien, *Mit Kohlenwasserstoffen imprägnierter Kalk* wird zum Desoxydieren u. Entgasen von Stahlbädern entweder im Ofen oder Konverter, in der Gießpfanne oder in den Kokillen verwendet. Die Imprägnierung mit KW-stoffen von der Petroleum- oder Kohlendest., wie Teer oder Bitumen, kann im Vakuum, unter Druck, oder durch Vakuum u. Druck, oder durch längeres Kochen des Kalks in dem KW-stoff erzielt werden. (F. P. 52 567 vom 16/10. 1942, ausg. 30/4. 1945. Belg. Prior. 30/9. 1942. Zus. zu F. P. 884 248. C. 1944. I.\*) HAUG. 6409



**Frederick G. Campbell** und **Edward L. Robinson**, Apollo, Pa., V. St. A., *Weicher, kaltverformter Stahl* für Bleche, die verzinkt werden sollen. Von unruhig vergossenen Blöcken mit 0,06—0,1 (%) C, 0,3—0,4 Mn, 0,02 Si, bis 0,012 P u. bis 0,03 S u. sehr geringen Seigerungen u. Einschlüssen wird das Blockende (ca.  $\frac{1}{3}$  des Blockes) entfernt; dann wird der Block kontinuierlich warm ausgewalzt auf eine Dicke, die dem Mehrfachen des Endprod. entspricht bei einer Temp. von 1600° F (ca. 870° C). Das warm gewalzte Gut wird dann bei einer Temp. nicht unter 1225—1275° F (665—690° C) aufgewickelt. Bei weiterer Kühlung werden die Carbide in feiner, gut verteilter Form zurückgehalten. Anschließend wird das Gut um ca. 50—85% kaltverformt, so daß ein letzter Dressierwalzstich mit 2—10% Längsstreckung die gewünschte Endform erbringt. Dadurch werden gute Oberfläche, gleichmäßige Dicke u. die Entw. gleicher Korngrößen im ganzen Querschnitt erzielt. Das Gut wird dann bei einer Temp. von 1200—1300° F (650—705° C) 8—14 Stdn. geblüht, je nach dem Grad der Reckspannung. (A. P. 2 377 922 vom 5/5. 1941, ausg. 12/6. 1945.) HAUG. 6409

**Eric H. Heckett**, Titusville, Pa., V. St. A., *Die Gewinnung und Verwertung von Eisenabfall* aus Herdofen- u. BESSEMER-Schlacke erfolgt durch magnet. Aufbereitung, um freien Schrott u. Schlackenstücke, in denen Eisenstücke eingebettet sind, voneinander zu trennen. Das feine Material unter 1 in. wird dem Møller eines Hochofens, die größeren Stücke nach einer zweiten magnet. Trennung von der Schlacke dem Herdofen zugesetzt. — Zeichnungen. (A. P. 2 352 712 vom 24/11. 1941, ausg. 4/7. 1944.) HAUG. 6409

**Friedr. Krupp Grusonwerk A. G.**, Deutschland, *Schmelzen von Lupfeneisen*. Um aus den nach dem KRUPP-RENN-Verf. erzeugten Luppen fl. Stahl zu gewinnen, werden sie nach einem Duplexverf. zunächst in einem intermittierend arbeitenden Drehrohrofen, der zweckmäßig mit Kohlenstaub beheizt wird, geschmolzen u. dann einem SIEMENS-MARTIN- oder Elektrofen zugeführt. Bei Anwendung eines MARTIN-Ofens ist es zweckmäßig, in dem Drehofen eine Aufkohlung des Bades auf 2—2,5% C u. eine Entschwefelung, gegebenenfalls auch eine Entphosphorung vorzunehmen. (F. P. 896 625 vom 2/5. 1944, ausg. 27/2. 1945. D. Prior. 13/8. 1942.) HAUG. 6409

**American Rolling Mill Co.**, übert. von: **Victor W. Carpenter**, **Franklin** und **John M. Jackson**, Middletown, Ohio, und **Jack E. Lucas**, **Butler**, Pa., V. St. A., *Herstellung eines Silicium-Stahles mit geringer Verlustziffer*. Aus niedriggekohltem Si-Stahl mit z. B. 2% Si warmgewalztes Blech oder Band von 0,06—0,1 in. (1,5—2,5 mm) Stärke wird auf Kaltverformungstemp. abgekühlt u. mit seiner Zunderschicht kalt gewalzt, u. zwar mit einer so geringen Abnahme (etwa 7—8%), die gerade zur Erzielung einer bleibend deformierenden Reckspannung ausreicht. Hierauf wird das Stahlblech oder -band durch Kisten- glühung bei 1400° F (760° C) entkohl bis zu einem maximalen C-Geh. von 0,15%, dann gebeizt, mit einer Abnahme von mindestens 50% auf Endmaß kalt gewalzt u. schließlich einer Schlußglühung unterzogen. — Die Bleche oder Bänder erhalten ein grobkörniges Gefüge, haben eine kleine Verlustziffer u. sind geeignet für Kerne von Wechselstrom- maschinen. (A. P. 2 358 788 vom 3/8. 1940, ausg. 26/9. 1944.) WÜRZ. 6409

**Oberhütten Vereinigte Oberschlesische Hüttenwerke Akt.-Ges.**, Deutschland, *Behandlung von Werkzeugstählen*. Durch Ausübung spezif. Walzdrücke bei geringen Abnahmen, bes. bei den ersten Stichen, mittels Walzen großen Durchmessers in Verb. mit einem Abschrecken aus der Walzhitze u. Anlassen bei niedrigen Temp. werden die mechan. Eigg. der Werkzeugstähle, bes. die Härte u. Schneidhaltigkeit der aus ihnen gefertigten Werkzeuge u. Maschinenteile, wie Gesteinsbohrer, Sägeblätter, Ringe u. Walzen von Rollenlagern oder dgl., wesentlich verbessert. (F. P. 906 204 vom 1/8. 1944, ausg. 27/12. 1945. D. Prior. 14/1. 1943.) WÜRZ. 6411

**Robert Bosch G. m. b. H.**, Deutschland, *Dauermagnetstahl*. Ein Stahl mit 1—15 (%) Al u. 5—25 V wird bei 1100—1300° geblüht, danach mit einer Geschwindigkeit von 10 bis 180°/Min. auf 600°, anschließend beliebig schnell weiter abgekühlt, dann wiedererwärmt auf eine Temp. zwischen 550 u. 800° u. schließlich langsam auf Raumtemp. abgekühlt. Die Schlußkühlung wird zweckmäßig im Ofen durchgeführt, da die Kühlgeschwindigkeit unter derjenigen der Luftkühlung liegen muß. — Der so behandelte Al-V-Stahl hat nach seiner Magnetisierung eine hohe Remanenz u. Koerzitivkraft. (F. P. 896 370 vom 13/7. 1943, ausg. 20/2. 1945. D. Prior. 15/7. 1942.) WÜRZ. 6411

**Hughes Tool Co.**, übert. von: **Robert W. Schlumpf**, **Houston**, Tex., V. St. A., *Hartlöten von Chromstählen* mit 1,5—4,5 (%) C, 5—40 Cr, je 0,5—3 Mn u. Si sowie 0—20 Mo, W, Ni u./oder V. Durch Zulegieren von 0,5—2,5 B können die aus diesen hochverschleißfesten Stählen gegossenen Werkzeuge, z. B. aus einem Stahl mit 2,5 C, 20 Cr, 1 Mn, 1 Si, 5 Mo u. 1 B, mit anderen Metallgegenständen, z. B. mit Halte- u. Führungsteilen, durch Hartlötung unter Verwendung von Messingloten verbunden werden. Der B-Geh. fördert eine gleichmäßige Diffusion des Lotes an der Lötstelle u. verhindert bzw. beseitigt den störenden Cr-Oxyd-Film. (A. P. 2 311 878 vom 28/4. 1941, ausg. 23/2. 1943.) WÜRZ. 6411

**Babcock & Wilcox Co.**, Rockleigh, übert. von: **Howard J. Kerr**, Westfield, N. J., V. St. A., *Herstellung von Werkstücken aus Kohlenstoff-Molybdän-Stahl*, bes. von durch Schweißen miteinander zu verbindenden Hochdruckrohren aus mit Al beruhigtem Stahl dieser Art mit mehr als 0,15% C. Bei den mit Al desoxydierten Stählen findet in einer parallel zur Schweißnaht verlaufenden Zone, die während des Schweißvorganges auf 1300—1400° F (704—760° C) erhitzt wird, eine Graphitausscheidung statt, die das Gefüge schwächt u. zur Bruchbildg. führt. Da die zur Beseitigung dieses Nachteiles erforderliche Entspannungsglühung bei ca. 1650° F (900° C) bei örtlicher Beschränkung auf diese Gefügezone nur eine Verlagerung des Gefügefahlers bewirkt, für das ganze Werkstück nach dem Einbau, z. B. bei Rohrverlegungsarbeiten, jedoch meist prakt. undurchführbar ist, wird vorgeschlagen, für die kurzen Endabschnitte solcher Hochdruckrohre einen Si-beruhigten C-Mo-Stahl, dagegen für den zwischen diesen Enden liegenden Rohrabschnitt einen Al-beruhigten C-Mo-Stahl mit 0,15—0,2 (%) C, 0,4—0,6 Mn, 0,15—0,25 Si, 0,45—0,6 Mo u. 0,04 Al zu verwenden. Die Zus. des Stahles für die Rohrenden ist bis auf den in diesem Falle unter 0,005% liegenden Al-Geh. die gleiche. Die Enden u. das Rohrmittelstück werden miteinander verschweißt, worauf das ganze Rohr normalisierend geglüht wird. Die während der Rohrverlegung hergestellten Schweißverb. zwischen den einzelnen Rohren werden einer örtlichen Entspannungsglühung unterzogen. (A. P. 2396704 vom 11/3. 1944, ausg. 19/3. 1946.) WÜRZ. 6411

**Crane Co.**, Chicago, übert. von: **Jerome J. Kanter**, Palos Park, Ill., V. St. A., *Bolzen und Zapfen*, die bei Temp. über 850° F (455° C) beansprucht werden, bestehen aus einer Stahllegierung mit ca. 0,35—0,5 (%) C, 0,4—0,7 Mn, 0,15—0,3 Si, 0,8—1,1 Cr, 0,3—0,4 Mo, 0,2—0,3 V u. Rest Fe. Nach Normalisieren u. Anlassen besitzt dieser Stahl Zugfestigkeit 135 000 lbs./sq. in. (95 kg/mm<sup>2</sup>), Streckgrenze 115 000 lbs./sq. in. (81 kg/mm<sup>2</sup>), Dehnung 15% u. Einschnürung 45%. Verwendungsgebiete: Dampfkraftübertragung, Ölraffinerien u. chem. Betriebe. — Diagramme u. Gefügebilder. (A. P. 2244 881 vom 4/4. 1940, ausg. 10/6. 1941.) HAUG. 6411

**National Tube Co.**, übert. von: **Herbert Davis**, Cleveland, O., und **Joseph Pawoll**, Ellwood City, Pa., V. St. A., *Dorne für Röhrenwalzwerke* werden hergestellt durch Gießen aus einer Eisenlegierung mit 0,15—0,5 (%) C, 0,4—1,5 Mn, 0,4—1,5 Si, 0,5—2,5 Cr, 0,5—2,5 Co, 0,5—2,5 Cu, 0,05—2,5 Ni, unter 0,06 P, unter 0,06 S, Rest Fe. Bes. geeignet ist eine Eisenlegierung mit 0,2 C, 0,75 Mn, 1 Si, 1,5 Cr, 1 Co, 1 Cu, 0,5 Ni, unter 0,06 P, unter 0,06 S, Rest Fe. Die Gußstücke werden zwischen 900 u. 1000° geglüht u. langsam abgekühlt. Hierbei bildet sich dicht anhaftender Zunder, der beim Gebrauch schmilzt. So behandelte Werkstücke sind frei von Warm- u. Kaltbrüchigkeit u. auch von der sogenannten Blausprödigkeit. Sie können geformt, geschmiedet, geschliffen oder sonstwie kalt oder warm bearbeitet werden, ohne daß ihre Eigg. darunter leiden. — Zeichnungen. (A. P. 2 197 098 vom 7/12. 1936, ausg. 16/4. 1940.) HAUG. 6411

**General Electric Co.**, New York, übert. von: **Robert T. Reardon**, Fort Wayne, Ind., V. St. A., *Wärmebehandlung von Dynamoblechen*, bes. von gestanzten Ständerblechen für Elektromotoren. Zwecks Verbesserung ihrer magnet. Eigg. werden die zu Ständern gebündelten Blechringe in ca. 1<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stde. auf 650—1100° gebracht u. ca. 1/2 Stde. bei dieser Temp. geglüht, dann in einer Zeit von 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stdn. langsam auf 275—475° u. schließlich schneller an der Luft auf Raumtemp. abgekühlt. Das Glühen u. Abkühlen wird in einer Gasatmosphäre folgender Zus. vorgenommen: 3—12 (%) CO, 3—10 CO<sub>2</sub>, 3—25 H<sub>2</sub>, 0,8—3,5 Wasserdampf u. gegebenenfalls bis zu 1 CH<sub>4</sub>, Rest N<sub>2</sub>. Dieses Gasgemisch wirkt bei der maximalen Glühtemp. nicht oxydierend bzw. reduzierend u. verhindert das Kleben der Bleche, während es bei niedrigeren Temp. einen homogenen, elektr. isolierenden Oxydfilm auf den Blechen bildet. — Gegenüber den üblichen Glühverf. werden eine höhere Permeabilität u. geringere Hystereseverluste erzielt. (A. P. 2 227 156 vom 20/9. 1938, ausg. 31/12. 1940.) WÜRZ. 6411

## IX. Organische Industrie.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Halogenierung von Kohlenwasserstoffen*. Die bei der Halogenierung von KW-stoffen in Ggw. von geringen Mengen Metallen oder Metallverb. auftretenden unerwünschten sek. Rkk. mit Halogenwasserstoffen, die auch zu Verfärbungen des halogenierten KW-stoffes führen, können dadurch vermieden werden, daß man während der Halogenierung geringe Mengen von solchen Verb. zugibt, die mit den Metallen oder Metallsalzen beständige komplexe Salze zu bilden vermögen, die selbst in der Wärme durch Halogenwasserstoffsäuren nicht aufgespalten werden können. Verb. dieser Art sind z. B. die Aminocarbonsäuren, die mehr als eine Carbonsäuregruppe in  $\alpha$ -Stellung zu einem N-Atom enthalten, wie die Reaktionsprodd. von Ammoniak oder Äthylendiamin mit Monochloressigsäure, oder die Salze dieser Produkte.



— Zu 1000 (Gewichtsteilen) einer synthet. KW-stoff-Fraktion mit einem Siedebereich von 240—320° gibt man 10 des Reaktionsprod. von 1 Mol Äthylendiamin mit 4 Mol Monochloressigsäure, führt dann bei 95—100° unter Rühren Cl<sub>2</sub> ein, bis ca. 40% des Gases absorbiert sind, u. arbeitet in üblicher Weise auf. Man erhält ein Prod., das bzgl. Reinheit, Klarheit u. Wärmebeständigkeit einem Prod., das auf gleiche Weise, aber ohne Zugabe der komplexbildenden Verb. hergestellt wird, überlegen ist. — 3 weitere Beispiele. (F. P. 900 781 vom 23/12.1943, ausg. 9/7. 1945. D. Prior. 8/11. 1942.) ROICK. 424

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Gewinnung von Bromkohlenwasserstoffen* durch Bromierung von aliphat. KW-stoffen oder Halogen-KW-stoffen, bes. in Ggw. von Cl<sub>2</sub>, dad. gek., daß die bromierten KW-stoffe von den unverändert gebliebenen Anteilen durch selektive Lösungsmittel, wie Acetonitril (I), Methanol, fl. SO<sub>2</sub> oder ihre Gemische, abgetrennt werden, z. B. kontinuierlich in Kolonnen, in die man oben das Reaktionsgemisch u. unten im Gegenstrom das Lösungsm. eintreten läßt. — Man behandelt z. B. ein öliges KW-stoff-Gemisch, das zwischen 230 u. 320° siedet, aus der CO-Hydrierung herrührt u. durch Nachhydrierung von ungesätt. u. O-haltigen Bestandteilen befreit wurde, in Ggw. von Cl<sub>2</sub> mit einer solchen Menge Br<sub>2</sub>, daß ein Reaktionsgemisch mit einem Br-Geh. von 19% anfällt. 100 (Volumenteile) desselben werden mit 300 I einige Min. geschüttelt, die untere Schicht, die die Brom-KW-stoffe in I enthält, durch Dest. von I befreit u. in die Mono- sowie etwas Di- u. Polybromderiv. zerlegt. Die obere Schicht ergibt bei nochmaliger Behandlung mit I usw. weitere Mengen. (F. P. 906 145 vom 28/7 1944, ausg. 24/12. 1945. D. Prior. 2/3. 1943.) DONLE. 424

\* **Japanese Volatile Oil Co.**, *Synthese von Isobutylen aus Butanol*. Säureton gemischt mit Th(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>O (im Verhältnis 100:6,6:70) wird 24 Stdn. an der Luft getrocknet, zerrieben, verformt u. in ein Reaktionsrohr eingefüllt, in das unter Erhitzen auf 300—500° ein ständiger C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH-Strom eingeführt wird. Das entstandene W. u. Gas macht 94 bis 100% der berechneten Menge aus. Das Gas besteht zu 97—100% aus Butylenen, wovon 28% Isobutylen sind. Mo- u. W-Verbb. (Sulfat, Sulfit, Nitrat, Carbonat, Oxyd, Hydroxyd) sowie andere Th-Verbb. können ebenfalls allein oder im Gemisch wie der beschriebene Katalysator mit ähnlichen Ergebnissen Verwendung finden. (Jap. P. 163 171, ausg. 23/3. 1944.) ROICK. 425

**Solvay & Cie.**, Belgien, *Herstellung von Olefinhalogeniden* durch Umsetzung von Halogen u. gasförmigem KW-stoff, z. B. von Cl<sub>2</sub> u. Acetylen, dad. gek., daß die beiden Ausgangsstoffe jeder für sich in dem fl. Reaktionsprod. gelöst u. die beiden Lsgg. derart miteinander umgesetzt werden, daß keine gasförmigen Verb. in der App. auftreten können. Man preßt z. B. die Ausgangsstoffe in 2 getrennte Kolonnen, die Lösungsm. enthalten, ein, u. vereinigt die beiden Lsgg. im Reaktionsraum unterhalb des Flüssigkeitsspiegels. — Vorrichtung. (F. P. 910 545 vom 30/4. 1945, ausg. 11/6. 1946. Belg. Prior. 24/11. 1943.) DONLE. 425

**Phillips Petroleum Co.**, Del., übert. von: **Jean Paul Jones**, Bartlesville, Okla. V. St. A., *Herstellung von Diolefinen* durch katalyt. *Dehydrierung* von *Paraffinen* mit 4 u. 5 C-Atomen, bes. von *n-Butan* u. *n-Pentan*. Dabei entstehen teilweise auch *Isoparaffine* u. *Isoolefine* als Nebenprodd., z. B. *Isobutylen* u. *Isopentilen*. Neben dem *n-Diolefin* wird eine Fraktion von gasförmigen Stoffen erhalten, welche Olefine enthält, die eine geringere C-Zahl haben als das Ausgangsparaffin. Außerdem wird eine Fraktion abgetrennt, welche das *n-Paraffin* u. das entsprechende *n-Olefin* u. die entsprechenden *Isoparaffine* u. *Isoolefine* enthält. Ein großer Teil dieser Fraktion wird in die Dehydrierungszone zurückgeleitet. Der restliche Teil der Fraktion wird einer Hydrierung unterworfen, um die ungesätt. KW-stoffe in gesätt. KW-stoffe überzuführen u. ebenso die ungesätt. Isoolefine in gesätt. Isoparaffine zu verwandeln. Die hierbei erhaltenen isoparaffinhaltigen KW-stoff-Gemische werden direkt zur katalyt. Alkylierung verwandt, indem sie mit den Olefinen, welche in der gasförmigen Fraktion enthalten sind, umgesetzt werden. Bei der Aufarbeitung des Alkylierungsgemisches wird eine Alkylatfraktion u. Fraktion aus den nicht umgesetzten *n-Paraffin-KW-stoffen* erhalten. Letztere wird in die Dehydrierung zurückgenommen. Die Menge der in die Hydrierung zurückgenommenen u. anschließend der Alkylierung unterworfenen Fraktion wird so groß bemessen, daß bei der Dehydrierungsstufe eine wesentliche Bldg. an Iso-KW-stoffen im Verhältnis zu dem Geh. an *n-Paraffin-KW-stoffen* vermieden wird. — Zeichnung. (A. P. 2 396 854 vom 1/1. 1944, ausg. 19/3. 1946.) F. MÜLLER. 427

**Standard Oil Development Co.**, Delaware, übert. von: **Richard N. Meinert**, Westfield, N. J., V. St. A., *Verfahren zum Dehydrieren von Kohlenwasserstoffen*, bes. zur Herst. von *Butadien* aus *Butenen* durch kontinuierliche Dehydrierung. Als Katalysator dient ein Oxydgemisch, welches zum größten Teil aus MgO u. zum kleineren Teil aus den Oxyden des Fe, Cu u. K besteht. Die Dehydrierung wird in Ggw. von Wasserdampf in solcher

Menge durchgeführt, daß der Partialdruck des Ausgangsolefins, z. B. des Butens, ca.  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{10}$  at beträgt. Dadurch wird die C-Abscheidung auf dem Katalysator während der Dehydrierung vermieden. Als Wasserdampfquelle wird das beim Regenerieren des Katalysators entweichende, wasserdampfhaltige Gasgemisch verwendet, welches auf 1200 bis 1500° F (650—815° C) vorehitzt worden ist. Der in die Regenerierzone eintretende überhitzte Wasserdampf hat 1200—1300° F (650—705° C). Die Olefin-KW-stoffe werden vor der Dehydrierung u. vor dem Einleiten des Wasserdampfes auf 800—1000° F (425—540° C) vorehitzt. — Zeichnung. (A. P. 2 387 524 vom 14/8. 1942, ausg. 23/10. 1945.)

F. MÜLLER. 427

**Jasco Inc.**, Louisiana, übert. von: **Kenneth K. Kearby**, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Katalytische Dehydrierung von niedermolekularen Kohlenwasserstoffen* mit 2—5 C-Atomen bei 1000—1600° F (538—871° C) u. bei einem Druck von 40—250 mm in Ggw. eines Katalysators, welcher zum größeren Teil aus MgO u. zu einem kleinen Teil aus MnO<sub>2</sub> u. einer geringen Menge CuO besteht. Für den Katalysator sind folgende Mengen genannt: 50—90 (%) MgO, 1—40 MnO<sub>2</sub> u. 1—10 CuO. Der Katalysator wird durch Fällen von Carbonaten aus einer Lsg. von MnCl<sub>2</sub> u. Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, welche die erforderliche Menge MgO enthält, ferner durch Waschen des Nd. u. durch Trocknen des Nd. bei 600° F (316° C) hergestellt. — 1-Buten wird bei einem Partialdruck von 80—100 mm u. bei 1100—1300° F (593—704° C) über den Katalysator geleitet. Dabei bildet sich 1,3-Butadien. (A. P. 2 377 083 vom 19/9. 1941, ausg. 29/5. 1945.)

F. MÜLLER. 427

**Standard Oil Development Co. und Kenneth K. Kearby**, V. St. A., *Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen* mit niedrigem Mol.-Gew. (2—5 C-Atome), mit höherem Mol.-Gew. (z. B. Äthylbenzol.) u. bes. von niedrigmol. Olefinen (Buten). Man verwendet Katalysatoren, die MgO als Grundstoff, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als akt. Mittel u. eine kleine Menge eines Beschleunigers (Alkali- oder Erdalkalioxyd) enthalten. Außerdem kann eine geringe Menge eines Stabilisators vorhanden sein; dieser besteht aus einem Oxyd eines Metalls der rechten Spalte der 1., 2. oder 3. Gruppe des Period. Syst. oder aus nichtsauren Oxyden von Cr, Mn, Co, Ni, Th, Zr, Ce, Pb, Bi u. Al. — Beispiel für die Zus.: 72,4 (Gew.-%) MgO; 18,4 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4,6 K<sub>2</sub>O; 4,6 CuO. — Herst.: Man mischt MgO mit einer Lsg. von Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, gibt gegebenenfalls NH<sub>4</sub>OH zu, wäscht den Nd., mischt ihn mit Lsgg. von Cu- u. K-Nitrat, trocknet das Gemisch durch Erhitzen auf 537° u. formt es zu Kügelchen oder dgl. — Der KW-stoff wird, vorzugsweise mit Wasserdampf (Mengenverhältnis ca. 8:1), mit einer Geschwindigkeit von 50—5000 Vol. (n. Druck u. n. Temp.) pro Stde. u. Vol. Katalysator bei 537—871° durchgesetzt. Am besten ist es, den Katalysator in so feiner Verteilung zu verwenden, daß er zusammen mit dem Gas- u. Wasserdampfgemisch als Quasi-Fl. kontinuierlich in der App. umgepumpt werden kann. — Die Regenerierung geschieht durch Behandlung mit Wasserdampf u./oder Luft bei 593—704°. — Für die Dehydrierung von Buten zu Butadien verwendet man z. B. als Ausgangsmaterial die bei der therm. oder katalyt. Spaltung von KW-stoff-Ölen anfallende C<sub>4</sub>-Gasfraktion. — Beispiele. (F. P. 914 123 vom 7/9. 1945, ausg. 30/9. 1946. A. Priorr. 14/2., 6/8. u. 26/9. 1942.) DONLE. 427

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. Main, *Herstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe*. Für Rkk. in Ggw. von Halogenwasserstoff galten Fe u. seine Legierungen bisher nur für Temp. bis zu 200° als hinreichend korrosionsfestes Gefäßmaterial. Es hat sich herausgestellt, daß solche Gefäße auch bei kontinuierlichem Verf. zur Herst. von Butadien durch Abspalten von HCl aus Dichlorbutan, von Butylen aus Monochlorbutan u. ähnliche Rkk. bei Temp. bis zu 800°, bes. zwischen 450—700°, hinreichend korrosionsfest bleiben. (F. P. 880 528 vom 23/1. 1942, ausg. 29/3. 1943. D. Prior. 15/9. 1938.) GANZLIN. 427

\* **Standard Oil Development Co.**, übert. von: **Edward D. Reeves**, *1,3-Butadien aus Butan*. Man führt Butan (I) durch eine Reihe von Arbeitsverff. in Butadien (II) über. Aus I erhält man bei einer Kontaktzeit von 1—40 Sek. u. bei einer Temp. von 1000—1100° F (538—593° C) in Ggw. eines Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators 20—60% Olefine. Die C<sub>4</sub>-KW-stoffe werden von den leichteren Substanzen durch Extraktion mit einer 3:1-Methylamin—H<sub>2</sub>O-Lsg. abgetrennt u. in die Katalysatorschicht zurückgeführt. Es folgt eine weitere Lösungsmittlextraktion. Die Dest. ergibt dann ein Azeotrop von II (ca. 72% Methylamin enthaltend), Kp. 116° F (47° C) bei 90 lbs./sq. in. Die KW-stoffe werden aus den Aminazeotropen durch Waschen mit H<sub>2</sub>O gewonnen. Azeotrope von 1-Buten (40%), Kp. 110° F (43° C), von trans-2-Buten (42%), Kp. 111° F (44° C) u. von cis-2-Buten (35%), Kp. 114° F (46° C) (alle mit Methylamin u. bei 90 lbs./sq. in.) werden beschrieben. (A. P. 2 388 078, ausg. 30/10. 1945.) ROICK. 427

**Usines Chimiques Hongroises Soc. An.**, Ungarn, *Herstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe*. Butylenglykol wird durch katalyt. Dehydratation in Butadien umgewandelt, was bei Ggw. eines schwach flüchtigen Katalysatorenngemisches erfolgt, das zumindest einen Katalysator aufweist, welcher die Wasserabspaltung beschleunigt, z. B. (NH<sub>4</sub>)-



Phosphat, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al- oder u. Ca-Phosphat. (F. P. 889 385 vom 23/12. 1942, ausg. 7/1. 1944. Ung. Prior. 23/12. 1941.)  
PROBST. 427

Usines Chimiques Hongroises, Ungarn, *Herstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe*. Aus einer alkoh. Lsg. von Butylenglykol, wie sie bei der Hydrierung von Aldol in Ggw. von A. erhalten wird, kann man ohne weitere Fraktionierung ein Gemisch von Äthylen u. Butadien gewinnen, wenn man es in Ggw. eines wasserentziehenden Mittels, z. B. Phosphat, erhitzt. Man bringt z. B. 1 kg eines Hydrierungsgemisches aus ½ kg Aldol u. ½ kg A. in Ggw. von Phosphat auf 280–300° u. kühlt dann auf –30 bis –40° ab. Dabei erhält man 170–190 g fl. Butadien u. 320–330 g 95%ig. Äthylengas. Eine Verharzung des Reaktionsgemisches wie bei der Fraktionierung von Butylenglykol u. A. tritt dabei nicht ein. (F. P. 889 386 vom 23/12. 1942, ausg. 7/1. 1944. Ung. Prior. 23/12. 1941.)

KALIX. 427

\* Air Reduction Co., übert. von: Richard C. Tollefson, *Butadien*. Die Dehydratisierung von 1.3-Butylenglykol zum 1.3-Butadien wird dadurch verbessert, daß man einem im Reaktionsraum befindlichen sauren Dehydratisierungskatalysator laufend eine flüchtige bas. Verb. zuführt. So kann sich im Reaktionsraum als Katalysator (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> befinden u. während der Rk. kontinuierlich mit NH<sub>3</sub> in Berührung gebracht werden. (Can. P. 431 155, ausg. 13/11. 1945.)

ROICK. 427

\* Shell Development Co., übert. von: Paul H. Williams, Harry de V. Finch and Seaver A. Ballard, *Methylpentadiene*. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO wird durch Behandlung mit einem festen bas. Kondensationsmittel zum Diacetonalkohol (I) kondensiert. I wird katalyt. zum Diacetonglykol (II) hydriert u. II in fl. Phase unterhalb des n. Kp. mit I oder HCl zum Methylpentadien dihydratisiert. (E. P. 572 602, ausg. 16/10. 1945.)

ROICK. 427

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Trennen von Butadien und Chlorwasserstoff*. Bei der Herst. von Butadien (I) durch Spaltung von Dichlorbutan (II) in der Wärme trennt man I vom HCl (III) nicht durch Behandlung der Gemische dieser Gase mit W. oder wss. HCl ab, sondern durch Waschen mit dem zum pyrogenen oder katalyt. Aufspalten dienenden II, oder mit fl. Substanzen, die sich als Nebenprodd. bei der Aufspaltung in I u. III bilden, oder mit einer Fraktion dieser Substanzen. Hierbei werden nur geringe Mengen III, aber sehr große Mengen I gelöst. Durch Dest. des Absorptionsgemisches kann man dann I erhalten, das trocken u. arm an III ist. Der im abgetriebenen I noch vorhandene III kann dadurch leicht beseitigt werden, daß man I kondensiert, wieder verdampft u. dann über kaut. Alkalien, Ca-Oxyd oder Ca-Hydroxyd leitet. Der bei der Waschung mit II nicht absorbierte III enthält noch kleine Mengen I, die man durch eine zweite Waschung absorbiert, wobei man als Absorptionsmittel ein Öl verwendet, das gegen III beständig ist u. III nur in geringstem Maße löst. Durch einfaches Abreiben kann dann das von diesem Öl absorbierte I gewonnen werden. — Die durch das vorliegende Verf. erhaltenen Ausbeuten an I sind sehr hoch. Da in Abwesenheit von W. gearbeitet wird, kann in eisernen App. gearbeitet werden, u. der ebenfalls in trockenem Zustand erhaltene III kann ohne Schwierigkeiten nach dem DEACON-Verf. in Cl<sub>2</sub> umgewandelt werden. (F. P. 892 927 vom 27/3. 1943, ausg. 24/5. 1944. D. Prior. 18/9. 1941.)

ROICK. 427

Phillips Petroleum Co., Del., übert. von: Charles E. Welling, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Trennung von Diolenen, besonders von Pentadienen und Hexadienen aus Kohlenwasserstoffgemischen* durch Dest. unter Verwendung von Ameisensäuremethylester als azeotropes Trennungsmittel. Das Verf. dient bes. zur Trennung von Piperlylen aus Gemischen mit Cyclopenten unter Zusatz von Methylformiat durch azeotrop. Dest., wobei das Cyclopenten mit dem Formiat überdestilliert. — Ein Gemisch von 68–73% Isopren mit 2-Methyl-1-buten u. Penten-2 wird unter Zusatz von Methylformiat fraktioniert destilliert. — Zeichnung. (A. P. 2 376 104 vom 19/2. 1942, ausg. 15/5. 1945.)

F. MÜLLER. 427

\* Charles Weizmann, *Abtrennung von Butadien aus gasförmigen Gemischen*. Aus gasförmigen Butadien(I)-Gemischen, die neben I Butane, Butene oder allg. C<sub>4</sub>-KW-stoffe enthalten, trennt man I unter Anwendung solcher organ. Lösungsmittel ab, die aus Dioxy-, Dihalogen- oder Diphenylverb. bestehen, in denen die Substituenten durch 3, 4 oder 5 Methylengruppen voneinander getrennt sind. Das I enthaltende Gemisch befindet sich während der Abscheidung in gasförmigem Zustand, u. die Trennung wird kontinuierlich im Gegenstrom bei –5 bis –40° durchgeführt. (E. P. 574 058, ausg. 19/12. 1945.)

ROICK. 427

\* Dow Chemical Co., übert. von: Charles L. Gregg, *Abtrennung von 1.3-Butadien aus Kohlenwasserstoffgemischen*. Eine Trennung von Butan (I), 1-Buten (II), 1.3-Butadien (III) u. Vinylacetylen (IV) enthaltenden Gemischen kann man durch azeotrop. Dest. mit SO<sub>2</sub> erreichen. Arbeitet man bei Temp. unter 70°, so wird Sulfonyldg. zum größten Teil vermieden. Ein Azeotrop von SO<sub>2</sub> mit I u. II ist Vorlauf, ein Azeotrop von SO<sub>2</sub> mit III

kann aus der Mitte der Kolonne abgezogen werden, u. schließlich ist ein Azeotrop von SO<sub>2</sub> mit IV unterstes Erzeugnis. Die Dest. einer Spaltölgasfraktion, die sich zu 50% aus II u. zu 50% aus III zusammensetzt, mit SO<sub>2</sub> im Verhältnis 1:0,76 u. bei Atmosphärendruck wird beschrieben. (A. P. 2 390 934, ausg. 11/12. 1945.) ROICK. 427

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Entfernung von kleinen Mengen Dien-Kohlenwasserstoffen aus Olefine und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen** von der Dehydrierung der Homologen des Methans oder der Gasgemische daraus, z. B. von der *katalyt. Dehydrierung* von Butan, wobei neben hauptsächlich Butylenen auch kleine Mengen Butadien entstehen. Das die Dien-KW-stoffe enthaltende Gasgemisch wird bei bes. 180—200°, aber unterhalb 250° über Katalysatoren in Form von Cr- u. Ni-Verbb., bes. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, geleitet. — Über einen Katalysator aus Cr- u. Ni-Oxyd, welcher ca. 5% Ni enthält, leitet man bei 180—200° ein Gasgemisch, welches ca. 25 Vol.-% Olefine, 27 H<sub>2</sub>, 47 gesätt. KW-stoffe u. 1 Butadien enthält. Dabei wird das Butadien ganz entfernt, während der Olefingeh. unverändert geblieben ist. (F. P. 903 096 vom 30/3. 1944, ausg. 24/9. 1945. D. Prior. 5/3. 1941.) F. MÜLLER. 427

**Rubber Stichting, Holland, Gewinnung von Isopren (I)** durch Pyrolyse von Kautschuk, Guttapercha, Balata, hochpolymeren natürlichen oder synthet. Olefin-KW-stoffen, die Molekülbausteine mit 5 C-Atomen enthalten, oder Mischungen dieser Stoffe, indem man diese in gelöstem, geschmolzenem, festem oder dispergiertem Zustand u. in Teilchenform mit einer erhitzten Oberfläche in Berührung bringt. Die Spaltprodd. werden möglichst schnell aus der Spaltzone entfernt, z. B. durch Anwendung eines geringen Überdrucks in dieser Zone, durch Anwendung eines Trägergases, wie N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Wasserdampf. Bes. vorteilhaft ist es, Wasserdampf nicht als solchen einzuführen, sondern in der Spaltzone durch Verdampfung von Latex zu erzeugen, der unmittelbar vor der Spaltung so stark wie möglich erhitzt werden soll. Dies geschieht in einer Vorheizzone, die der Latex in Tröpfchenform passiert. Die Spaltzone enthält eine wärmeleitende, katalyt. wirksame Substanz (Metalle, wie Cu, Pt, Co, Ni, Fe, in Spänen; ferner Gase). — Z. B. läßt man eine Lsg. von 10 g plastifiziertem „first latex Krepp“ in 30 g Toluol tropfenweise in ein Rohr fallen, in dem ein Druck von 30 mm Hg herrscht u. sich auf 700° erhitzte Cu-Späne befinden. Durchsatzgeschwindigkeit der Lsg. 0,7 g/min. Die Spaltgase werden mit N<sub>2</sub> abgezogen u. kondensiert. Das Kondensat enthält 30% I, bezogen auf Ausgangsstoff. (F. P. 912 985 vom 30/7. 1945, ausg. 26/8. 1946.) DONLE. 428

**Gevaert Photo-Producten, N. V., Belgien, Herstellung von Vinylverbindungen** durch Anlagerung einer Säure oder eines Alkohols an einen KW-stoff mit Dreifachbindung in Ggw. von Hg-Salzen u. von BF<sub>3</sub>, bes. Herst. von *Vinylacetat (I)* aus Acetylen (II) u. Essigsäure, dad. gek., daß man der Reaktionsm. oder einem ihrer Bestandteile vor der Umsetzungeine oder mehrere Vinylverb. in katalyt. wirksamer Menge zusetzt. — Z. B. leitet man in eine Lsg. von 3 (Teilen) HgO in 1000 Eisessig 5 BF<sub>3</sub> u. 5 HF in Gasform ein, gibt unter Rühren u. Kühlen 30 Vinylacetat zu u. leitet bei 15—20° 2—3 Stdn. lang II ein. Die Lsg. wird mit 10 wasserfreiem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> behandelt u. stark verrührt, dann im Vakuum destilliert. Ausbeute an I 85% u. mehr. — Weitere Beispiele für die Herst. von Vinylbutyrat; Laurinsäurevinylester; für die Umsetzung von Oxalsäuremonoäthylester mit II; von Methylalkohol mit Butylacetylen zu  $\alpha$ -Butylvinyläther usw. (F. P. 907 514 vom 11/9. 1944, ausg. 14/3. 1946. D. Prior. 10/8. 1943.) DONLE. 457

**Reinhard Staeger, Schweiz, Vinylester** von Carbonsäuren erhält man in bes. guten Ausbeuten, wenn man Acetylene u. Carbonsäuren, bes. Essigsäure, in Dampfform bei 200—250° über Katalysatoren leitet, die bas. Zn-Acetat, bes. das in Chlf. lösl. Zn<sub>3</sub>O(OOCC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, allein oder im Gemisch mit anderen Katalysatoren, enthalten. Ein Gemisch von n. Zn-Acetat u. bas. Zn-Acetat ist bes. wirksam. Die Herst. des Katalysators erfolgt durch Imprägnieren der Trägersubstanz, Aktivkohle oder Silicagel, mit einer Lsg. des bas. Zn-Acetats in Chloroform. Man kann auch von einem Katalysator ausgehen, der n. Zn-Acetat enthält, u. dieses n. Zn-Acetat, mindestens zum Teil, in bas. Zn-Acetat überführen, indem man den Katalysator in Ggw. von W. in einem essigsäurefreien Gasstrom mehrere Stdn. auf 220—250° erhitzt. Es ist für die Haltbarkeit des Katalysators u. für die Umsetzung von Vorteil, wenn die Rk. in Ggw. geringer Mengen W. (z. B. 0,2%) durchgeführt wird. — 3 Beispiele erläutern das Verfahren. (F. P. 900 835 vom 29/12. 1943, ausg. 10/7. 1945. Schwz. Prior. 2/2. 1942.) ROICK. 457

**Soc. Belge de l'Azote et des Produits Chimiques du Marly (S. A.), Belgien, Herstellung von Vinylestern von Carbonsäuren**, bes. Vinylacetat, durch Umsetzung der Carbonsäuredämpfe mit Acetylen in homogener Gasphase, dad. gek., daß das gasförmige Gemisch, gegebenenfalls nach Vorwärmung, über Katalysatoren geleitet wird, die aus Silicaten u. Polysilicaten von Zn u./oder Cd bestehen, auf Silicagel verteilt sein u. ohne Aktivkohle verwendet werden können. Für die Herst. der Katalysatoren behandelt man z. B. Na-



Silicat-Lsg. (36° Bé) in der Kälte mit der Lsg. eines Zn-Salzes (ZnCl<sub>2</sub>), wäscht u. formt die Ndd. u. trocknet sie bei ca. 140°. D. ca. 0,5. — Beispiele für die Herst. von *Vinylacetat* u. *-butyrat*. (F. P. 910 575 vom 3/5. 1945, ausg. 12/6. 1946. Belg. Prior. 21/3. 1944.)

DONLE. 457

**Dr. Alexander Wacker, Ges. für Elektrochemische Industrie, G. m. b. H.**, Deutschland, *Herstellung von Vineylestern*. Durch Einw. von *Acetylen* auf *organ. Säuren* in Ggw. eines Katalysators u. eines Vineylesters mit erheblich höherem Kp. als der darzustellende erhält man die entsprechenden Vineylester in guter Ausbeute u. ohne Nebenprod., wie *Äthylidenester* u. *Vinylharze*. Als Zusatz bei der Herst. von *Vinylformiat* verwendet man z. B. *Vinylbutyrat*, in den meisten Fällen ist jedoch *Vinylacetat* gut brauchbar. In ein Gemisch aus 352 Buttersäure, 516 Vinylacetat, 10 Mercuriacetat u. 1,8 konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> leitet man z. B. bei 84—88° 2 Stdn. Acetylen ein. Bei Fraktionierung des Reaktionsgemisches erhält man 245 Vinylbutyrat (= 54% Ausbeute); die restliche Buttersäure findet sich unverändert wieder u. kann von neuem zur Rk. verwendet werden, ebenso der größte Teil des Vinylacetats. Äthylidenester hat sich nur spurenweise gebildet. (F. P. 897 033 vom 6/8. 1943, ausg. 9/3. 1945. D. Prior. 2/11. 1942.)

KALIX. 457

**Lonza-Werke Elektrochemische Fabriken G. m. b. H.**, Deutschland, *Herstellung von Vineylestern* aus Acetylen (I) u. Carbonsäuren, gek. durch Verwendung eines Katalysators, der aus einem durch Rk. von HgO u. einem Sulfettsäureanhydrid gewonnenen sulfettsäuren Hg-Salz besteht. Die Bldg. von Äthylidendiestern u. Harzen auf diese Weise weitgehend unterdrückt. — Z. B. löst man 21 g HgO in 320 g krystallisierbarer Essigsäure (II) u. behandelt die Lsg. bei n. Temp. mit einem Gemisch von 13,6 g Sulfocessigsäure u. 56 g II. In die entstehende feine Dispersion leitet man bei geringem Überdruck u. bei 25° I ein. Mehr als 90% Ausbeute an *Vinylacetat*. (F. P. 898 138 vom 17/9. 1943, ausg. 11/4. 1945. D. Prior. 5/10. 1942.)

DONLE. 457

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure (I) und ihren Homologen*, durch Oxydation von Cyclohexanderivv., wie Cyclohexanoll u. Cyclohexylamin, dad. gek., daß als Oxydationsmittel Stickstoffperoxyd (II), gegebenenfalls zusammen mit O<sub>2</sub> oder mit O<sub>2</sub>-haltigen Gasen, verwendet u. das Oxydationsmittel in die fl. Ausgangssubstanz eingeleitet wird. Lösungsm., wie W., verd. HNO<sub>3</sub> oder Eisessig, ferner Katalysatoren, wie Verbb. von Fe, Mn, Vd oder Mo, können zugesetzt werden. Die entweichenden Stickoxyde lassen sich zu II regenerieren u. wieder verwenden. — Z. B. leitet man in Cyclohexanol durch eine Glasfilterplatte einen lebhaften II-Strom, wobei man eine Temp. von 40—50° einhält. Nach einiger Zeit verfestigt sich die M. unter Abscheidung von I-Krystallen. (F. P. 905 080 vom 15/6. 1944, ausg. 23/11. 1945. D. Prior. 27/2. 1939.)

DONLE. 698

\* **Carbide & Carbon Chemicals Corp.**, übert. von: **Raymond W. McNamee** und **Jesse T. Dunn**, *Dicarbonsäuren* mit höchstens 5 C-Atomen sowie Hydrate u. Polymere dieser erhält man dadurch, daß man die Dämpfe eines Alkylenglykols oder Polyalkylenglykols mit höchstens 5 C-Atomen in der Alkylengruppe gemischt mit O<sub>2</sub> bei 225—450° über einen Metall- oder Metalloxydoydationskatalysator leitet u. die Menge der ebenfalls entstehenden Monocarbonsäuren u. Oxyde des C dadurch einschränkt, daß man den Umsetzungsteilnehmern einen Halogenwasserstoff in einer Menge zugibt, die 0,002 bis 0,3 Vol.-% der vorhandenen Gesamtgasmenge entspricht. (E. P. 576 877, ausg. 24/4. 1946.)

ROICK. 698

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Gewinnung von mehrbasischen aliphatischen Carbonsäuregemischen aus den Rückständen der Adipinsäureherstellung* durch Oxydation von Cyclohexanol, Cyclohexylamin u. a. cycloaliph. Verbb. mit HNO<sub>3</sub>. Nach der Abtrennung der aus dem Oxydationsgemisch kryst. Adipinsäure wird die HNO<sub>3</sub>-Lsg., welche noch beträchtliche Mengen von mehrbas. aliphat. Carbonsäuren gelöst enthält, unter vorsichtigen Bedingungen bezüglich der Temp. u. der Konz. der Lsg. bei vermindertem Druck zur Trockne gedampft. Die Temp. soll nicht über 60° steigen, u. das Abdestillieren der HNO<sub>3</sub> wird durch zeitweiligen Zusatz von W. erleichtert. Es bleibt ein festes, weißes Gemisch der Dicarbonsäuren zurück, welches frei von HNO<sub>3</sub> ist. Die gewonnenen Säuren dienen zur Herst. von Estergemischen. (F. P. 899 847 vom 17/11. 1943, ausg. 12/6. 1945. D. Prior. 20/10. 1942.)

F. MÜLLER. 698

\* **Imperial Chemical Industries Ltd.**, übert. von: **Ernest Harrison**, **John M. Woolley** und **Richard May**, *Adipinsäure*. Die HNO<sub>3</sub>-Oxydation von Cyclohexanol oder Cyclohexanon zur Adipinsäure wird in Ggw. der beiden Metalle V u. Cu oder ihrer Oxyde oder Salze durchgeführt. (E. P. 572 260, ausg. 28/9. 1945.)

ROICK. 698

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von Adipinsäure (I)* durch Oxydation von *Hexahydrobrenzcatechin (II)* (aus *Brenzcatechin* durch katalyt. Hydrierung gewonnen) bei 20—40° mit HNO<sub>3</sub> mittlerer Konz., z. B. 30—70%, gegebenenfalls in Ggw.

von Oxydationsbeschleunigern, wie NH<sub>4</sub>-Vanadat (III). — 54 (Teile) II werden unter Kühlung in 1½ Stdn. in 150 HNO<sub>3</sub> (52%ig), die 0,3 III enthält, eingerührt, wobei die Temp. auf 32–37° steigt. Dann rührt man 2 Stdn. bei 35°, kühlt auf 0°, wäscht den kristallinen Nd. mit W. u. trocknet ihn. 93,5%ig. Ausbeute an I. (F. P. 898 009 vom 11/9. 1943, ausg. 9/4. 1945. D. Prior. 12/9. 1942.)

DONLE. 698

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Reinigung von Dicarbonsäuren*, die durch katalyt. Oxydation von alicycl. Ketonen mit O<sub>2</sub> oder mit Gasen, die O<sub>2</sub> enthalten, in fl. Phase gewonnen werden, dad. gek., daß die rohe, aus dem Reaktionsgemisch abgetrennte Dicarbonsäure mit einer niedrigen Fettsäure, wie Ameisensäure oder Eisessig, gewaschen wird. Die Wäsche erfolgt im allg. bei n. oder wenig erhöhter Temp. (bis etwa 50°); die Fettsäure wird in Mengen von 10–50%, bezogen auf rohe Dicarbonsäure, angewendet. Zweckmäßig nimmt man mehrere, jeweils durch eine Filtrierung oder Zentrifugierung unterbrochene Waschungen vor. Für die ersten Waschungen einer neuen Charge können die Waschflüssigkeiten dienen, die bei den letzten Waschungen einer früheren Charge benützt wurden. — Die Oxydation der cycl. Ketone zu den Dicarbonsäuren verläuft bes. glatt in Ggw. von niedrigen Fettsäuren. Es ist vorteilhaft, in Anwesenheit der gleichen Säure zu arbeiten, die anschließend bei der Reinigung eingesetzt wird. Bes. geeignet als Waschfl. ist das Kondensat, das aus den vom nicht verbrauchten Anteil der oxydierenden Gase mitgerissenen Dämpfen gewonnen wird. Oxydation u. Reinigung können in einem kontinuierlichen Verf. durchgeführt werden. — Beispiel für die Oxydation von *Cyclohexanon* mit Luft in Ggw. von Eisessig u. Mn-Nitrat u. die Isolierung reiner *Adipinsäure*. (F. P. 895 578 vom 17/6. 1943, ausg. 29/1. 1945. D. Prior. 4/6. 1942.)

DONLE. 698

**Dr. Alexander Wacker, Gesellschaft für Elektrochemische Industrie G. m. b. H.**, Deutschland, *Dicarbonsäureanhydride*. Säuren von der Art der Maleinsäure (I) oder Phthalsäure (II) kann man in einfacher Weise u. in guter Ausbeute dadurch in die Anhydride überführen, daß man die Dicarbonsäure auf organ. Vinylder, bes. das Vinylacetat (III), in Ggw. von bekannten Umesterungskatalysatoren, z. B. Hg-Salzen u. ein wenig H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Bisulfat, u. gegebenenfalls eines Polymerisationsinhibitors, wie Hydrochinon (IV), bei Temp. unter 100° einwirken läßt. Der zuerst entstehende Monovinylester zers. sich sofort zum Anhydrid. — Man läßt unter ständigem Rühren bei Raumtemp. 20 (g) I u. 30 III in Ggw. von 0,5 IV, 0,5 Hg-Acetat u. 0,05 konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufeinander einwirken u. dest. dann das überschüssige III sowie die entstandene Essigsäure u. den Acetaldehyd ab. Aus dem Rückstand gewinnt man *Maleinsäureanhydrid* in 96%ig. Ausbeute. — Verrührt man 40 II, 65 III, 0,75 Hg-Acetat u. 0,5 konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei Raumtemp., so erhält man *Phthalsäureanhydrid* in 95%ig. Ausbeute. (F. P. 906 141 vom 28/7. 1944, ausg. 24/12. 1945. D. Prior. 29/7. 1943.)

ROICK. 704

**British Industrial Plastics Ltd.**, England, *Herstellung von Melamin* (I) durch Schmelzen von *Cyanamid* u./oder *Dicyandiamid* in Ggw. eines ziemlich hitzebeständigen Salzes von Guanidin, Biguanid, von Substitutionsprodd. derselben oder von Mischungen dieser Salze, im wesentlichen ohne Zers. der Guanidinreste, dad. gek., daß unter Zusatz von NH<sub>3</sub> u. zwar zweckmäßig kontinuierlich, gearbeitet wird. Ausbeuten an I z. B. 96,6%. — Beispiele. (F. P. 916 673 vom 30/10. 1945, ausg. 12/12. 1946. E. Prior. 16/10. 1942.)

DONLE. 1020

**American Cyanamid Co., Andrews C. Wintringham und Victor Louis King, V. St. A.**, *Reinigung von Melamin* (I). Man erhitzt Cyanamid oder Dicyandiamid in fl. NH<sub>3</sub> bis zur Bldg. eines Zwischenprodd. enthaltenden I, gibt das Prod. in W., das eine organ., zur Bldg. einer komplexen, wasserlös. Fe-Verb. fähige Oxyverb., wie Weinsäure oder Mannit, enthält, u. trennt I aus der Lsg. ab. (F. P. 914 610 vom 19/9. 1945, ausg. 14/10. 1946. A. Prior. 26/2. 1941.)

DONLE. 1020

\* **Distillers Co. Ltd., Herbert M. Stanley und Francis E. Salt**, *Herstellung von Styrol* aus *Äthylbenzol*, dessen Dämpfe man allein oder in Mischung mit Wasserdampf bei ca. 600° über einen V-Oxyd-Katalysator leitet. (E. P. 572 410, ausg. 8/10. 1945.) PANKOW. 1784

**Herbert Steiner und Sidney Whincup**, England, *Herstellung von Styrol* (I) und seinen *Alkylsubstitutionsprodukten* aus *Äthylbenzol* (II) oder seinen Alkylsubstitutionsprodd. durch katalyt. Dehydrierung, dad. gek., daß der Katalysator aus Ce-Oxyd (III) u. gegebenenfalls einem bei Reaktionstemp. beständigen U-Oxyd auf als Trägerstoffen dienenden Oxyden, z. B. von Be, Mg, Ca, Sr oder Ba, besteht u. die Menge III 10–25% der Gesamtmasse beträgt. Man kann bei vermindertem Druck arbeiten u. das Ausgangsmaterial mit einem inerten Gas, wie N<sub>2</sub>, verdünnen. Die Alkylsubstituenten können sich in der Seitenkette oder am Kern befinden. — Als Ausgangsstoffe verwendet man reines II oder II-haltige Fraktionen, die beim Aromatisieren, Spalten, Umlagern von Erdöl, synthet. Ölen, Solventnaphtha usw. entstehen u. zwischen 125 u. 150° sd., ferner *n-Propyl-*



*Isopropylbenzol* (hieraus  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Methylstyrol), *o*-, *m*- u. *p*-Äthyltoluol, die *o*-, *m*- u. *p*-Vinyltoluol liefern. Temp. z. B. 600—630°, Beispiel für die Zus. eines Katalysators: 10 (Gewichts- teile)  $\text{CeO}_2$ , 5  $\text{UO}_3$ , 85 MgO. — Ausbeute an I z. B. 26%. (F. P. 914 563 vom 17/9. 1945, ausg. 11/10. 1946. E. Prior. 6/11. 1942.) DONLE. 1784

\* **Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Albert L. Mond**, *Styrol*. Ein Gemisch von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$  u. Xylol dehydriert man in Ggw. eines Katalysators, wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dem man noch zur Unterstützung ein dehydrierendes Metalloxyd zusetzen kann. Das  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$  wird selektiv in Styrol umgewandelt, während Xylol unverändert bleibt, als Verdünnungsmittel dient u. unerwünschte Nebenrkk. zu unterdrücken vermag. (E. P. 572 045, ausg. 20/9. 1945.) ROICK. 1784

**Socony-Vacuum Oil Co., Inc.**, New York, übert. von: **Alfred W. Francis**, Woodbury, N. J., und **Ebenezer E. Reid**, Baltimore, Md., V. St. A., *Trennung von Styrol und seinen Homologen aus ihren Gemischen mit Äthylbenzol* unter Verwendung einer wss. 70%ig.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. als Extraktionsmittel für das Styrol. Die Löslichkeit von Styrol beträgt bei 25° etwa 6 cm<sup>3</sup> in 100 cm<sup>3</sup> der wss. 70%ig.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. Beim Ausschütteln eines Gemisches aus 20 (Volumenteilen) Äthylbenzol u. 10 Styrol mit 50 einer 70%ig.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. werden 80% des Styrols aufgenommen. Die abgetrennte wss. Schicht wird mit 25 Volumenteilen Pentan oder eines anderen gesätt. KW-stoffes, dessen Kp. von dem des Styrols hinreichend abweicht, ausgezogen, wobei 83% des gelösten Styrols in Lsg. gehen. Das Styrol wird durch Dest. abgetrennt. Das Verf. kann fortlaufend im Gegenstrom durchgeführt werden, um das Styrol fast quantitativ in reinem Zustande abzutrennen. (A. P. 2 377 221 vom 7/7. 1942, ausg. 29/5. 1945.) F. MÜLLER. 1784

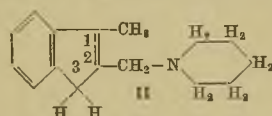
**Lummus Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Ward J. Bloomer**, Westfield, N. J., V. St. A., *Reinigung von Styrol*. Ungereinigtes Styrol, wie es durch Dehydrierung von Äthylbenzol (I) erhalten wird, wird mit Methylcellosolve (II) oder anderen Alkylenglykol- äthern gemischt u. einer azeotropen Dest. unterworfen. Bei Anwendung von 62 mm Hg- Druck am oberen Ende der verwendeten Destillationskolonne geht dann bei 124° F (51° C) ein Gemisch von 61% I u. 39% II über. Dieses wird unter Zusatz von W. bei n. Druck einer tern. azeotropen Dest. zur Wiedergewinnung von II unterworfen. Dann geht bei 194° F (90° C) ein Gemisch von 67,2% I, 7,4% II u. 25,4% W. über, das sich bei der Kondensation in 2 Schichten trennt, von denen die obere 98,5 Vol.-% I u. 1,5 Vol.-% II enthält, die untere 19,9% II u. 80,1% Wasser. Aus der oberen Schicht kann durch erneute azeotrope Dest. reines Styrol gewonnen werden. (A. P. 2 381 996 vom 30/5. 1942, ausg. 14/8. 1945.) KALIX. 1784

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung von Aminen der Indanreihe*. Prim. oder sek. Amine werden, gegebenenfalls in Ggw. von Verdünnungs- u./oder Kondensationsmitteln, mit gesätt. oder ungesätt. Estern von 2-Oxyalkylindanen umgesetzt. — Z. B. erhitzt man eine Lsg. von 4,3 (Teilen) 2-Brommethylindan (I) u. 3,8 Piperidin in 25 Volumenteilen absol. Bzl. 3 Stdn. auf 50—70°, filtriert, wäscht mit Bzl. den Rückstand aus, extrahiert aus dem Filtrat die Base mit verd. HCl, setzt sie mit  $\text{NH}_3$  frei, nimmt sie in Ae. auf, trocknet, dampft ein u. dest. den Rückstand im Vakuum. 2-(*N*-Piperidinomethyl)-indan; Hydrochlorid. — Aus I u. Diäthylamin 2-(Diäthylamino- methyl)-indan, Kp.<sub>0,1</sub> 82°; Hydrochlorid, F. 116°. — In analoger Weise entstehen: 2-(Di- propylaminomethyl)-indan, Kp.<sub>0,25</sub> 108° (hygroskop. Hydrochlorid); 2-[*N*-Methyl-*N*-( $\beta$ -phenyläthyl)-aminomethyl]-indan, Kp.<sub>0,1</sub> 150° (Hydrochlorid, F. 152—153°); 2-(3'-Carbäthoxy- piperidinomethyl)-indan, Kp.<sub>0,7</sub> 170° (Hydrochlorid, F. 236—238°). — Als Ausgangsstoff eignet sich u. a. auch 2-Chlormethylindan. (F. P. 910 698 vom 11/5. 1945, ausg. 14/6. 1946. Schwz. Priorr. 16/6. 1944 u. 20/3. 1945.) DONLE. 2620

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung von Aminen der Indanreihe*. Man läßt auf gesätt. oder ungesätt. 2-Aminoalkylindane, deren Amino- gruppe mindestens ein H-Atom trägt, oder auf ihre Deriv. Alkylierungsmittel einwirken. — Z. B. erhitzt man 4 (Teile) 2-Aminomethylindanhydrochlorid (I) mit 50 Formalinlsg. (40%ig) im verschlossenen Rohr 3 Stdn. auf 120—125°, macht mit  $\text{NH}_3$  alkal., nimmt in Ae. auf, trocknet, dampft ein u. dest. den Rückstand im Vakuum. 2-(Dimethylamino- methyl)-indan (II), Kp.<sub>16</sub> 119°; Hydrochlorid, F. 189—190°. — Aus I u.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  2-(Diäthyl- aminomethyl)-indan, Kp.<sub>0,1</sub> 82°. — Aus I u. 1,5-Dibrompentan 2-(*N*-Piperidinomethyl)- indan. — 10,3 (Teile) I u. 7,4 Benzaldehyd werden  $\frac{1}{2}$  Stde. in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre auf dem Wasserbad erwärmt, das Reaktionsgemisch ausgeäthert, der Ae. verdampft, der ölige Rückstand im verschlossenen Rohr 5 Stdn. mit 10,6  $\text{CH}_3\text{J}$  auf 100° erhitzt, die rote M. mit 100 A. 20 Min. aufgekocht, die Lsg. nach Abkühlung in die 10fache Gewichtsmenge Ae. gegossen u. filtriert. Der Rückstand wird in W. suspendiert, mit 2nNaOH alkal. gemacht, in Ae. aufgenommen, der Ae. verdampft. 2-(Methylaminomethyl)-indan, Kp.<sub>21</sub> 136 bis 137°; Hydrochlorid, F. 205—207°. Hieraus durch weitere Methylierung mit Form- aldehyd die Verb. II. — In analoger Weise können prim. u. sek. Aminomethylindane

erhalten werden, z. B. aus 2-(Methylaminomethyl)-inden das Dimethylderivat. (F. P. 910 697 vom 11/7. 1945, ausg. 14/6. 1946. Schwz. Priorr. 16/6. 1944 u. 20/3. 1945.) DONLE. 2620

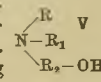
**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung von Aminen der Indangruppe*. 2-Aminoalkylindane, die in der Aminogruppe substituiert sind u. deren alicycl. Kern eine Ketogruppe, eine freie oder substituierte Carbinolgruppe oder eine Alkylengruppe trägt, werden mit Reduktionsmitteln derart behandelt, daß das O-Atom entfernt wird bzw. die ungesätt. Gruppe verschwindet, u. die entstehenden Prodd. gegebenenfalls quaternär gemacht. Die Ausgangsstoffe können in dem einen oder dem anderen der beiden Kerne noch weiter substituiert sein u. eine sek. oder tert. Aminogruppe aufweisen. Als Reduktionsmittel eignen sich katalyt. aktivierter Wasserstoff; auch P, H<sub>2</sub>, amalgamiertes Zn u. HCl. Als Katalysatoren verwendet man Verb. von Edelmetallen, wie Pt u. Pd, gegebenenfalls auf einem Träger. Man arbeitet vorzugsweise in wasserfreien Fettsäuren, wie Eisessig oder Propionsäure, sowie in Ggw. von Mineralsäuren, wie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HClO<sub>4</sub>; ferner von Verb., wie ZnCl<sub>2</sub> u. HCl oder BF<sub>3</sub> u. Essigsäure. Sind die als Ausgangsstoffe verwendeten Aminoketone in freiem Zustand wenig beständig, benützt man sie in Form ihrer Salze oder in saurer oder neutraler Lösung. Alkylengruppen können auch in Ggw. von gewöhnlichen Katalysatoren, z. B. Ni oder Co, red. werden. In diesem Fall verwendet man als Lösungsm. A., Dioxan, W. usw. — Die neuen Verb. destillieren im allg., ohne sich zu zers., sind haltbar u. bilden wasserlös. Salze. — 7,5 (Teile) 2-(N-Piperidinomethyl)-indanhydrochlorid (F. 237—238°; z. B. hergestellt durch Kondensation von  $\alpha$ -Indanon mit Paraformaldehyd u. Piperidinhydrochlorid, Red. des 1-Oxo-2-[N-piperidinomethyl]-indanhydrochlorids, F. 214°, mit Na-Amalgam zur entsprechenden 1-Oxyverb., F. 206,5—207°, u. Wasserabspaltung) werden in 50 A. gelöst, die saure Lsg. mit 30 n NaOH neutralisiert, in Ggw. von 15 zuvor red. Ni-Katalysator bei gewöhnlicher Temp. hydriert, die Lsg. filtriert, eingedampft u. der Rückstand destilliert. 2-(N-Piperidinomethyl)-indan (I), Kp<sub>0,35</sub> 110—112°; Hydrochlorid, F. 220—221°. Die gleiche Verb. wird erhalten, wenn 1-Oxy-2-(N-piperidinomethyl)-indan mit Wasserstoff in Eisessiglg. u. in Ggw. von Pd-BaSO<sub>4</sub>-Katalysator u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> red. wird. In analoger Weise wird 2-(Dimethylaminomethyl)-indanhydrochlorid, F. 189—190°, gewonnen. — 1-Oxo-2-(N-piperidinomethyl)-indanhydrochlorid wird in Eisessig u. in Ggw. von PtO u. HCl bei 60° hydriert, bis 4 Mol H<sub>2</sub> aufgenommen sind. Es entsteht I. Geht man von 1-Oxo-2-(methylaminomethyl)-indanhydrochlorid, F. 158—159°, aus, so erhält man in analoger Weise 2-(Methylaminomethyl)-indan; Hydrochlorid, F. 205—207°. — Aus 1-Methyl-2-(N-piperidinomethyl)-inden (II) 1-Methyl-2-(N-piperidinomethyl)-indan; Hydrochlorid. — In analoger Weise werden andere im Fünfring u./oder im arom. Kern substituierte Derivv., bes. die 1-Äthyl-, 1-Propyl-, 1-Isopropyl-, 1-Butyl-, 1-Phenyl-, 1-Benzylindane, die in 2-Stellung eine N-substituierte Aminomethylgruppe aufweisen, erhalten. (F. P. 908 608 vom 4/1. 1945, ausg. 15/4. 1946. Schwz. Priorr. 4/1. u. 21/9. 1944.) DONLE. 2620



**Augustin Eugène Armand Félix Mache**, Frankreich, *Herstellung löslicher und in saurem Medium haltbarer Zubereitungen von Theobromin (I)*. Man fügt zu I oder einem seiner lösl. Salze ein Puffergemisch. — Beispiele: 1 g I-Na, 5 ccm m/15-KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Lsg., 95 ccm m/15-Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-Lsg.; oder: 1 g I-Li, 95 ccm m/15-Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-Lsg., 100 ccm m/15-K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-Lsg.; oder: 1 g I-Na, 70 ccm m/15-Lsg. von B(OH)<sub>3</sub> u. NaCl, 10 ccm m/20-Na-Boratlg. (pH jeweils 8); 1 g I-Na, 20 ccm m/5-Lsg. von B(OH)<sub>3</sub> u. NaCl, 80 ccm m/20-Na-Boratlg.; oder: 1 g I, m/5-NaOH (21 ccm + zur Neutralisierung von I ausreichende Menge), 50 ccm m/5-Lsg. von B(OH)<sub>3</sub> u. KCl, 20 ccm W. (pH jeweils 9). (F. P. 906 340 vom 25/4. 1942, ausg. 31/12. 1945.) DONLE. 3542

**Herbert Schwaneberg**, Polen, *Herstellung von Kaffein (I) durch Methylierung von Xanthin (II)*, dad. gek., daß eine wss. alkal. II-Lsg. zunächst unter Kühlung, dann bei n. Temp. u. schließlich bei erhöhter Temp. mit Methylierungsmitteln behandelt wird. — Z. B. werden 30,4 g II mit 200 cm<sup>3</sup> 3 n NaOH u. 60 cm<sup>3</sup> Dimethylsulfat bei höchstens 30° unter Kühlung, dann 1 Stde. bei n. Temp. ohne Kühlung u. ½ Stde. bei 70° verrührt, abgekühlt, mit 10 cm<sup>3</sup> 40%ig. NaOH versetzt, der Nd. abfiltriert u. das Filtrat mit Chlf. extrahiert. 20—25 g I. (F. P. 894 391 vom 30/4. 1943, ausg. 21/12. 1944. D. Priorr. 7/4. 1942.) DONLE. 3544

**Chemiewerk Homburg Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung konzentrierter wässriger Lösungen des Theophyllins (I)*. Man verwendet als Lösungsvermittler Monoalkanolamine der Formel V, in der R Wasserstoff, R u. R<sub>1</sub> Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Aralkyl-, Aralkenyl- u. Acylreste u. R<sub>2</sub> ein Alkylrest sein können, z. B. Allyläthanolamin (IV), Acetylaminolamin,  $\beta$ -Dimethylaminoäthanol (II),  $\gamma$ -Diäthylaminopropanol (III) usw. Die Lsgg. können wesentlich mehr als 20%, z. B. 31% I enthalten. — 100 ccm wss. Lsg. werden hergestellt unter Verwendung





von: 17,8 g II u. 20 g I; 23,4 g  $\beta$ -Diäthylaminoöthanol u. 31 g I; 13,1 g III u. 20 g I; 11,7 g Butyläthanolamin u. 25 g I; 20,2 g IV u. 15 g I; 15,1 bzw. 30,2 g Benzyläthanolamin u. 14,5 g I. (F. P. 903 150 vom 24/9. 1943, ausg. 25/9. 1945. D. Prior. 13/5. 1942.)

DONLE. 3552

### X. Färberei. Organische Farbstoffe.

**Courtaulds Ltd.**, England, *Verfahren zum Färben von Filmen mit schwacher Wasseraugkraft*. Filme, die W. schwer anzusaugen vermögen, z. B. solche, die aus Celluloseacetat, -propionat, -butyrat, -acetobutytrat, -acetopropionat, Acetat der Äthylcellulose, Äthylcellulose, Benzylcellulose, Polyvinylacetat, Polyvinylchloracetat, Polymethylmethacrylat aufgebaut sind, werden dadurch rascher angefärbt, daß man sie auf einem Jigger oder einer ähnlichen Vorr. in ihrer ganzen Länge mit einem Gewebe führt, welches geeignet ist, die Farbflotte zurückzuhalten. An Stelle eines Gewebes können auch ihrer 2, auf jeder Seite des zu färbenden Filmgutes je 1, mitgeführt werden. Als solches Hilfsgewebe dient z. B. ein Gewebe aus Baumwolle oder Viscosekunstseide. (F. P. 913 811 vom 29/8. 1945, ausg. 20/9. 1946. E. Prior. 13/12. 1943.)

PROBST. 7021

**Ciba Akt.-Ges.**, Schweiz, *Verbesserung von mit Kupferverbindungen entwickelten Färbungen*. Die mit Cu-Verbb. entwickelten Färbungen können dadurch verbessert werden, daß man auf die einer Behandlung mit Cu-abgebenden Mitteln unterworfenen Färbungen in W. lösl. Kondensationsprodd. einwirken läßt, die man aus Formaldehyd (I) u. Verbb. der Harnstoffgruppe erhält, die aus Elementen bestehen, deren Atomgewicht nicht höher ist als 16 u. in denen das Verhältnis des O zum C unter 1 liegt. Verbb. dieser Art sind z. B. Cyanamid, Dicyandiamid, Dicyandiamidin (II), Melamin, Guanidin, Biguanid usw. Im allg. wird die Wasserlöslichkeit der Kondensationsprodd. mit der Erhöhung der zur Kondensation verwendeten I-Menge besser, so daß es zweckmäßig ist, zur Herst. der Kondensationsverbb. mehr als 1 Mol, z. B. 2—4 Mol, I pro Mol der Verbb. der Harnstoffgruppe zur Umsetzung zu bringen. — Die Behandlung des gefärbten Textilgutes mit den Kondensationsprodd. findet in der Kälte oder bei Raumtemp. statt. Man erreicht durch diese Behandlung in der Regel dieselbe Verbesserung der Echtheitseigg. der Färbungen wie beim Seifen in der Wärme, spart aber dabei Fette für die Seifen ein, verbraucht weniger Wärme u. hat, wenn gefärbte Wollgewebe der Behandlung unterworfen werden, keine sek. ungünstige Einw. auf die Faser zu befürchten. — Man färbt 100 (Gewichtsteile) einer Baumwollsträhne in einem Färbebad, das sich aus 3000 W., 3 des Disazofarbstoffes 1-Amino-2-methoxybenzol-4-sulfonsäure  $\rightarrow$  2-(4'-Amino)-benzoylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure  $\rightarrow$  8-Oxychinolin, 2 Na-Carbonat, 0,3 N-Methyl- $\mu$ -heptadecylbenzimidazolsulfonsäure u. 3 kryst. Na-Sulfat zusammensetzt, erwärmt  $\frac{1}{2}$  Stde. von 50 auf 95°, hält 1 Stde. in schwachem Sieden, versetzt das erschöpfte Bad mit einer Lsg. von 0,85 Cu-Sulfat u. 1 Weinsäure, neutralisiert mit Na-Hydroxyd, behandelt das Textilgut in diesem Bad ohne Dampfzufuhr  $\frac{3}{4}$ —1 Stde., spült sorgfältig u. läßt im letzten Spülbad 20 Min. lang in der Kälte 2 des in W. lösl. Kondensationsprod. einwirken, das man durch 30 Min. langes Erhitzen von II mit der 4-fachen Menge techn. 30%ig. I bei 100° erhält. Die so behandelte Baumwollsträhne ist nach dem Trocknen kräftig rot gefärbt u. besitzt eine sehr gute Waschechtheit. Weitere Beispiele beschreiben die Behandlung von aus Zellwolle u. Wolle bestehendem Mischgarn, das mit dem Disazofarbstoff 4,4'-Diamino-3,3'-dioxydiphenyl  $\rightarrow$  2 Moll. 1-(4'-Oxy-3'-carboxy)-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon u. dem Monoazofarbstoff 2-Amino-4-chlor-1,1'-diphenylätheroxyd  $\rightarrow$  1-p-Toluolsulfonylamino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure gefärbt u. dann gekupfert worden ist, u. die Behandlung von Zellwolle, die mit Baumwollblau (SCHULTZ, Farbstofftabellen, 7. Ausgabe, Nr. 497) gefärbt u. dann gekupfert worden ist, mit dem Kondensationsprod. aus I u. II, das auch durch andere Kondensationsprodd. ersetzt werden kann. Die so behandelten Färbungen sind ausgezeichnet walk- u. waschecht. (F. P. 911 625 vom 18/6. 1945, ausg. 16/7. 1946. Schw. Priorr. 14/6. 1944 u. 27/4. 1945.) ROICK. 7021

**I. M. Fussenegger**, Österreich, *Verbesserungen bei der Herstellung von bemustertem oder mit Phantasieeffekten versehenem Textilgut aus natürlicher oder regenerierter Cellulose*. Man verwendet Druckpasten, welche im voraus präparierte Pigmente u./oder Verbb. enthalten, die geeignet sind, durch hydrolyt. oder therm. Zers. Pigmente zu bilden, u. behandelt das bedruckte Gewebe aus Baumwolle, Viscose-, Kupferoxydammoniakcellulose-, Acetatkunstseide oder Zellwolle mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 42—55° Bé. Als Druckpasten verwendet man solche, die Tragant u./oder Stärkedickungsmittel enthalten u. die frei von solchen Stoffen sind, welche nicht abwaschbare Bindemittel oder Trägerstoffe bilden. Ein gebleichter, in üblicher Weise mercerisierter Baumwollmusselin wird z. B. unter Verwendung der folgenden Druckpaste mit Mustern oder Ziermotiven bedruckt: 550 (g) einer 6%ig. Tragantlg., 200 TiO<sub>2</sub> (wss. 1:1-Suspension), 240 W. u. 10 Indanthrenblau RPZ (Lsg. 2/100). Das bedruckte Gewebe wird getrocknet u. dann unter Spannung u. bei Kühlung mit

konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 54° Bé 8—13 Sek. behandelt. Nach Neutralisierung wäscht man, unterwirft das Gewebe unter Spannung einer Nachmercerisierung mit Lauge, neutralisiert von neuem, spült u. wäscht mehrere Male. Hat man festgestellt, daß das Waschwasser keine Pigmente mehr enthält, bringt man das Gewebe auf einen Spanrahmen, die bedruckten Stellen zeigen mattweiße Muster im Gegensatz zu den H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausgesetzt gewesenen Stellen. Andere Druckpasten sind: 100 (g) Maisstärke, 120 Englischgummi, 150 TiO<sub>2</sub> (wss. 1:1-Suspension), 570 W., 50 Glycerin u. 10 Indanthrenblau RPZ (Lsg. 2/100) oder 400 6%ig. Tragantlsg., 50 K-Sb-Tartrat, 150 TiO<sub>2</sub> (wss. 1:1-Suspension), 390 W. u. 10 Indanthrenblau RPZ (Lsg. 2/100). (F. P. 899 374 vom 3/11. 1943, ausg. 29/5. 1945. D. Prior. 28/12. 1942.)

PROBST. 7023

Dr. Bekk & Kaulen, Chemische Fabrik G. m. b. H., Deutschland, *Tiefdruckätzlösung*. Zur Erzielung von Tiefätzungen von 0,15—0,30 mm Tiefe ohne Unterätzung auf Tiefdruckzylindern, die mit Phenolharz grundiert sind, verwendet man HNO<sub>3</sub> mit einem Zusatz von *Alaun*, z. B. eine Lsg. von 150 (Teilen) HNO<sub>3</sub>, D. 1,4, u. 120 Kalialaun in 150 Wasser. Diese Lsg. kann auch zum Ätzen von solchen Cu-Platten benutzt werden, auf die die Zeichnung nicht photomechan., sondern durch Gravieren aufgebracht worden ist. (F. P. 897 363 vom 19/3. 1943, ausg. 20/3. 1945. D. Prior. 11/2. 1939.)

KALIX. 7023

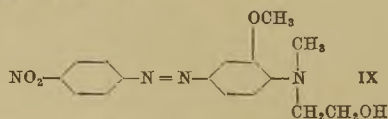
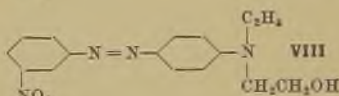
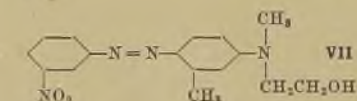
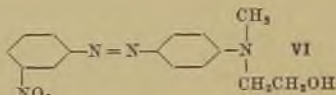
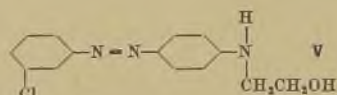
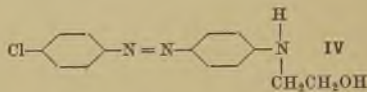
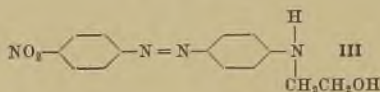
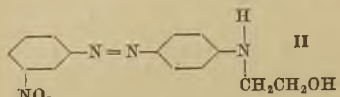
Imperial Chemical Industries Ltd., England, *Monoazofarbstoffe*. Man kuppelt diazotiertes p-Nitroanilin, das andere Substituenten als Sulfonsäure-, Carbonsäure- oder CN-Gruppen enthalten kann, mit gegebenenfalls substituierten Schwefelsäureestern von N-Oxyalkyl-N-phenoxy- oder -naphthoxyalkylanilinen (mit 2, 3, 4 oder 5 C-Atomen im Alkylrest), die ebenfalls keine Sulfon- oder Carbonsäuregruppen enthalten u. in p-Stellung zum N-Atom zu kuppeln vermögen. Man kann auch so verfahren, daß man das diazotierte p-Nitroanilin mit dem N-Oxyalkyl-N-phenoxy- oder -naphthoxyalkylanilin kuppelt u. die erhaltene Oxyalkylmonoazoverb. in an sich bekannter Weise in den Schwefelsäureester überführt. — Die neuen Farbstoffe sind in Form ihrer wasserlösl. Alkali- oder Ammoniumsalze bes. zum Färben von Acetatkunstseide (E) u. Nylon geeignet. — Die Herst. der folgenden Farbstoffe ist beschrieben: *p-Nitroanilin* (I) → *Na-Salz des Schwefelsäureesters* (a) von *N-β-Oxäthyl-N-β'-phenoxyäthylanilin* (II) (erhältlich aus N-β-Phenoxyäthylanilin u. Äthylenchlorhydrin), dunkelrotes Pulver, in W. scharlachrot, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rotbraun lösl., färbt E aus neutralem Glaubersalz oder NaCl enthaltendem Bade sublimierfest in naß- u. lichtechten scharlachroten Tönen u. ist auch zum Drucken von E geeignet; *o-Chlor-p-nitroanilin* (III) → a von II, dunkelrotes Pulver, in W. rot, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rotstichig braun lösl., färbt E karmesinrot; I → a von *N-β-Oxäthyl-N-γ'-phenoxypropylanilin* (IV), dunkelrotes Pulver, in W. rot u. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> braun lösl., färbt E u. Nylon karmesinrot; III → a von IV, dunkles Pulver, in W. karmesinrot u. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> braun lösl., färbt E rot; *2,6-Dichlor-4-nitroanilin* (V) → a von *N-β-Oxäthyl-N-β'-p-chlorphenoxyäthylanilin* (VI), dunkelbraunes Pulver, in W. rotstichig orange u. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> orange lösl., färbt E u. Nylon orangebraun; *2,4-Dinitroanilin* → a von *N-β-Oxäthyl-N-β'-phenoxyäthyl-m-aminotoluol* (VII), schwarzes Pulver, in W. violett u. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> karmesinrot lösl., färbt E rotstichig violett; *6-Chlor-2,4-dinitroanilin* (VIII) → a von VII, dunkelgrünes Pulver, in W. blaustichig violett u. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rot lösl., färbt E blaustichig violett; I → a von *N-β-Oxäthyl-N-β'-phenoxyäthyl-m-chloranilin* (IX), dunkelbraunes Pulver, in W. rot u. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rotstichig braun lösl., färbt E u. Nylon in klaren rotstichig orange Tönen; I → a von *N-β-Oxäthyl-N-β'-p-tolyloxyäthylanilin* (X), färbt E scharlachrot; V → a von X, färbt E orangebraun; I → a von VI, färbt E rotstichig orange; I → a von *N-β-Oxy-n-propyl-N-β'-phenoxyäthylanilin*, färbt E scharlachrot; I → a von *N-β-Oxäthyl-N-β'-phenoxyäthyl-m-anisol*, färbt E scharlachrot; I → a von VII, färbt E scharlachrot; III → a von VII, färbt E karmesinrot; V → a von VII, färbt E orangebraun; III → a von IX, färbt E rot; *o-Brom-4-nitroanilin* → a von IX, färbt E rot; I → a von *N-β-Oxäthyl-N-β-naphthoxyäthylanilin*, färbt E scharlachrot; u. *6-Brom-2,4-dinitroanilin* → a von *N-β-Oxäthyl-N-β'-phenoxyäthylkresidin*, färbt E rotstichig blau. — Ein Beispiel beschreibt die Herst. des Farbstoffes I → II u. seine Überführung in den Schwefelsäureester. (F. P. 913 537 vom 22/8. 1945, ausg. 12/9. 1946. E. Prior. 28/8. 1944.)

ROICK. 7053

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Schweiz, *Neue Azofarbstoffe*. Das Verf. des Hauptpatents F. P. 862 726, das darin besteht, daß man Monoazofarbstoffe der allg. Zus. I, 
$$\begin{array}{c} \text{X} \\ | \\ \text{R}_1 - \text{N} = \text{N} - \text{R}_2 - \text{N} \\ | \\ \text{Y} \end{array}$$
 worin R<sub>1</sub> u. R<sub>2</sub> arom. Kerne der Bzl.-Reihe u. X u. Y H-Atome oder gegebenenfalls substituierte Alkylreste bedeuten, R<sub>1</sub> mindestens einen Substituenten enthält, der die sauren Eig. einer Hydroxylgruppe in arom. Bindung erhöht, u. die Atomgruppen —N=N— u. N in p-Stellung zueinander stehen, mit nitrierenden Mitteln behandelt, wird durch weitere Beispiele ergänzt, in denen die Herst. von Farbstoffen beschrieben wird, in denen R<sub>1</sub> eine NO<sub>2</sub>-Gruppe enthält u. eines der Zeichen X oder Y



eine mit einer OH-Gruppe substituierte Alkylgruppe darstellt. — Man löst 2,9 (Gewichtsteile) 3-Nitro-4'-(β-oxäthylamino)-1.1'-azobenzol der Zus. II unter Rühren in 30 Raumteilen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. versetzt vorsichtig bei -5 bis +5° mit 1,4 einer Nitriersäure aus 0,7 HNO<sub>3</sub> u. 0,7 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, erhöht die Temp. unter weiterem Rühren auf 10° u. trägt die M. in Eis ein. Man erhält eine viscose Suspension des nitrierten Schwefelsäureesters von II, den man mit 20% NaCl (berechnet auf die Menge der Suspension) ausfällen kann. Man filtriert den gefällten Farbstoff, verrührt ihn mit ca. 1500 W., gibt eine 10%ig. Na-Carbonat-Lsg. hinzu, bis Brillantgelbpapier gerade gerötet wird, u. fällt das Na-Salz des Schwefelsäureesters von II mit Kochsalz aus. Acetatkunstseide (E) wird mit diesem Farbstoff, einem rotbraunen Pulver, aus wss. Glaubersalz enthaltendem Bad in lichtechten gelben Tönen gefärbt. — In ähnlicher Weise erhält man das Na-Salz des nitrierten Schwefelsäureesters: von Verb. der Zus. III; IV; V; von 3-Nitro-4'-(äthyl-β-oxäthylamino)-1.1'-azobenzol, färbt E lichtecht braun; von Verb. der Zus. VI; VII; der Verb. der Zus. VIII, färbt E in rotbraunen Tönen; von 4-Nitro-4'-(äthyl-β-oxäthylamino)-1.1'-azobenzol, färbt E rot. Die Behandlung kann auch mit salpetersauren Salze enthaltender Schwefelsäure vorgenommen werden. So erhält man einen rotbraunen Farbstoff, wenn man die Verb. der Zus. IX mit einer wss. Lsg. von

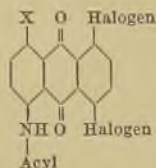


KNO<sub>3</sub> in Schwefelsäure behandelt. (F. P. 52 752 vom 12/2. 1943, ausg. 1/6. 1945. Schwz. Prior. 25/2. 1942. Zusatz zu F. P. 862 726; C. 1942. I. 1814.) ROICK. 7053

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Tetrakisazofarbstoffe.** Man kuppelt die Diazoverbb. von Aminotrisazofarbstoffen der allg. Zus. A—N=N—B—N=N—C—N=N—D—NH<sub>2</sub>, worin A einen Benzolrest bedeutet, der eine Carboxylgruppe enthält u. noch anderweitig substituiert sein kann, u. B, C u. D Reste der Benzol- oder Naphthalinreihe darstellen, die noch andere Substituenten enthalten können, mit Kupplungskomponenten, die in m-Stellung zueinander Oxy- oder Aminogruppen enthalten, u. wählt die Umsetzungsteilnehmer so aus, daß die Tetrakisazofarbstoffe mindestens zwei Sulfonsäuregruppen enthalten. — Die Farbstoffe, die die pflanzliche Faser in blauen oder grauen bis schwarzen Tönen färben, erlangen neben einer guten Lichteichtheit eine sehr gute Waschechtheit, wenn die Färbungen einer Nachbehandlung mit Formaldehyd (a) oder Metallsalzen oder beiden unterworfen werden. — Die Herst. der folgenden Farbstoffe ist beschrieben: 1-Amino-4-oxybenzol-3-carbonsäure (I) → 1-Aminonaphthalin-7-sulfonsäure (II) → 1-Amino-2,5-dimethoxybenzol (III) → II → 1,3-Dioxybenzol (IV), dunkles Pulver, lösl. in W., färbt Baumwolle (A) in lichtechten marineblauen Tönen, die durch Nachbehandlung mit a oder mit Cu-Sulfat oder Cr-Fluorid oder mit a u. diesen Salzen in der Waschechtheit verbessert werden; I → II → III → II → m-Aminophenol (V); I → II → 1-Naphthylamin (Va) → 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure (VI) → 1,3-Diaminobenzol (VII), färbt in grauen bis schwarzen Tönen (ersetzt man VII durch 1,3-Diamino-4-methylbenzol, 1-Methyl-2-äthylamino-4-aminobenzol, 3'-Aminophenylaminoessigsäure, 3,5-Diaminobenzol-1-carbonsäure oder IV, so erhält man Farbstoffe mit ähnlichen Eigg.); I → II → II → VI → VII, färbt A in neutralen Schwarztönen; I → II → Va → 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure → V, färbt A grünstichig blau; I → II → Va → 1-Amino-

5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure → IV, färbt blauschwarz; I → II → III → VI → VII, färbt A in lichtechten, sehr dunklen schwarzgrünen Tönen, die wie die der anderen aufgeführten Farbstoffe durch eine Behandlung mit a sowie mit anderen Aldehyden, wie Acetaldehyd, Furfurol oder Oxyvaleraldehyd, sowie durch Behandlung mit Metallsalzen oder mit Aldehyden in Verb. mit Metallsalzen in der Waschechtheit verbessert werden können. (F. P. 897 202 vom 11/8. 1943, ausg. 15/3. 1945. D. Prior. 12/8. 1942.) ROICK. 7055

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Herstellung neuer Anthrachinonderivate.** Anthrachinonverb. der folg. allg. Formel, in der X ein Substituent sein kann, werden mit Aminen, deren Aminogruppe ein reaktionsfähiges H-Atom trägt, umgesetzt u. die Reaktionsprodd. gegebenenfalls mit Kondensationsmitteln behandelt. Die 1.4-Dihalogen-5-acylaminoanthrachinone, bes. die 1.4-Dichlorverb., die in 8-Stellung eine freie oder substituierte, etwa acylierte Aminogruppe, eine Nitro- oder Alkoxygruppe tragen, werden durch Acylierung der entsprechenden Aminoverbb. mit aliph., hydroaromat. oder heterocycl. Säuren usw. bzw. ihren Halogeniden gewonnen. Geeignete Acylreste sind z. B. diejenigen von Essig-, Zimt-, Nicotinsäure, von Benzoesäure u. ihrer Substitutionsprodd., wie p-Chlorbenzoesäure. Man kann die Verb. mit 2 Mol des gleichen Amins oder von verschied. Aminen, wie Aminoäthanol (IX), Anilin, Naphthylaminen, u. bes. mit mehrere kondensierte Ringe u. allenfalls verküpbare Gruppen enthaltenden Aminen, also Aminopyren, 1-Amino-4- oder -5-benzoylaminoanthrachinon (III), 1-Amino-5-benzoylamino-8-methoxyanthrachinon, Aminodibenzanthronen, 4-Amino-1.2-anthrachinonacridon u. ihren Halogen, Alkyl- oder Sulfonsäuregruppen enthaltenden Deriv., umsetzen. — Die Rk. wird zweckmäßig in Ggw. von säurebindenden Mitteln (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), Katalysatoren (Cu-Salzen) u. allenfalls höhersd. Lösungs- oder Verdünnungsmitteln (Nitrobenzol, Naphthalin) vorgenommen. — Die Reaktionsprodd. können mit Kondensationsmitteln, bes. Carbazolierungsmitteln, wie AlCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub> (für sich oder zusammen mit NaCl, tert. arom. Basen, NH<sub>3</sub>, organ. Nitrilen, SO<sub>2</sub>); ferner mit oxydierenden oder wasserabspaltenden Stoffen, wie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder ClSO<sub>3</sub>H, behandelt werden. Hierbei tritt mitunter eine Sulfonierung ein. Bilden sich wasserstoffreichere Prodd., so ist es zweckmäßig, eine oxydierende Behandlung z. B. mit Alkalihydrochlorit, NaNO<sub>2</sub>-Lsg. (in saurem Medium) oder mit einer Perboratlg., anzuschließen. Schließlich können noch Substituenten eingeführt werden, etwa mit Halogen, halogenabgebenden Mitteln oder Alkylierungsmitteln. — Die Prodd. lassen sich in Leukoschwefelsäureester überführen u. sind zum Teil Farbstoffzwischenprodd., zum Teil Farbstoffe. Sie eignen sich zum Färben u. Drucken von Pflanzenfasern u., wenn sie saure Gruppen enthalten, auch zum Färben von tier. Fasern, wie Wolle (B). — Z. B. erhitzt man 39,6 (Teile) 1-Benzoylamino-5.8-dichloranthrachinon, 50 1-Aminoanthrachinon (VI), 15 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 2 CuCl u. 400 Naphthalin (I) 15 Stdn. auf den Kp. von I, kühlt auf 130° ab, versetzt mit 800 Chlorbenzol, filtriert das Prod. bei 50–55°, behandelt den Filterkuchen mit Wasserdampf, filtriert. Das Prod. löst sich mit grüner Farbe in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 19,8 (Teile) 1.4-Dichlor-5-benzoylaminoanthrachinon (IV), 38 1-Amino-4-benzoylaminoanthrachinon (II), 15 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1 CuCl u. 300 I werden zu einem in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> olivfarben lösl. Prod. (VII) umgesetzt. Ersetzt man II durch III, entsteht ein Prod. (VIII), das aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch W. in olivgrünen Flocken ausgefällt wird. — Aus IV u. 1-Amino-8-benzoylaminoanthrachinon (XI) oder 1-Amino-5-benzoylamino-8-methoxyanthrachinon graugrüne bzw. olivbraune Flocken aus schwefelsaurer Lösung. — Aus IV u. 1-Aminoanthrachinon-2.1(N)-1'.2(N)-benzocridon (XII) olivfarbene Flocken, die verküpb. sind u. Baumwolle (A) neutralgrau färben. — Aus IV u. 3-Aminopyren ein Farbstoff, gelboliv auf A. — Aus dem Reaktionsprodd. von je 1 Mol 1.4-Dichlor-5-aminoanthrachinon u. Nicotinsäurechloridhydrochlorid mit VI ein in Nadeln kristallisierendes Produkt. — Aus 1-(p-Chlorbenzoylamino)-5.8-dichloranthrachinon, F. 277–279°, u. VI ein violettbraunes Produkt. — Man gibt in 80 (Teile) Pyridin bei 50–100° langsam 40 AlCl<sub>3</sub> u. in die Schmelze bei 100° 20 des Trianthrimids (X) aus 1 Mol IV u. 2 Mol VI, erhitzt 1 Stde. zum Sieden, gibt in verd. NaOH, dest. Pyridin ab, filtriert den Farbstoff. Schwarzbraun auf A. Aus VII bzw. VIII mit AlCl<sub>3</sub> rötlichbraune bzw. braune Farbstoffe auf A. — Aus IV u. p-Toluidin ein Prod., das mit Oleum zu einem Farbstoff, grün auf B, sulfoniert wird. — Aus IV u. 2-Naphthylamin grüne Nadeln; hieraus durch Sulfonierung ein Farbstoff (Na-Salz), der B grün färbt. — Aus IV u. Anthranilsäure grüne Flocken. — Aus IV u. IX blaue Flocken. — Man schmilzt 100 AlCl<sub>3</sub> u. 12 NaCl bei 125–130°, gibt langsam 20 X zu, rührt 1½ Stdn. bei 125–130°, gibt die Schmelze in 500 W. u. 100 konz. HCl, läßt bei Siedehitze eine Lsg. von 5 NaClO<sub>3</sub> in 50 W. zutropfen, erhitzt ½ Stde. weiter, filtriert, wäscht u. trocknet den Farbstoff. Dunkelbraun auf A. — X wird mit TiCl<sub>3</sub>, dann mit Na-Hydrosulfit behandelt, die Lsg. des Leukofarbstoffs filtriert, der Farbstoff selbst durch Oxydation mit Luft gefällt. Dunkelbraun auf A. — Aus je 1 Mol IV, VI u. II (bzw. III) olivfarbene bzw. braune Flocken. — Das





*Trianthrimid aus äquimol. Mengen von II, IV u. VI* gibt bei Behandlung mit  $\text{AlCl}_3$  einen Farbstoff, violettbraun auf A; das *Trianthrimid aus III, IV u. VI* einen Farbstoff, braun auf A; das *Trianthrimid aus 39,6 (Teilen) IV u. 68,6 XI* einen Farbstoff, rotbraun auf A; das *Prod. aus IV u. XII* einen Farbstoff, olivgrün auf A. — Aus *1,4-Dichlor-5,8-dibenzoyldiaminoanthrachinon (XII)* (F. VI ein *Dibenzoyldiaminotrianthrimid*, das, mit  $\text{AlCl}_3$  behandelt, einen Farbstoff, graubraun auf A, ergibt. Herst. von XII: *1,4-Dichlor-5-aminoanthrachinon (XIII)* wird in die entsprechende Oxamsäure übergeführt, diese nitriert, verseift u. die  $\text{NO}_2$ -Gruppe red.: anschließend Acylierung mit Benzoylchlorid. — Aus *1,4-Dichlor-5-acetylaminoanthrachinon* (F. 184—185°, durch Acetylierung von XIII gewonnen) u. VI ein *Trianthrimid*, das bei Behandlung mit  $\text{AlCl}_3$  in einen Farbstoff, olivschwarzbraun auf A, übergeht. — Aus *1,4-Dichlor-5-cinnamoylaminoanthrachinon (XIV)* u. VI ein *Trianthrimid*, dann mit  $\text{AlCl}_3$  ein Farbstoff, rötlichschwarzbraun auf A. XIV vom F. 237 bis 243° durch Behandlung von XIII mit *Zimtsäurechlorid*. (F. P. 894 410 vom 3/5. 1943, ausg. 22/12. 1944. Schwz. Priorr. 18/4. 1942 u. 23/3. 1943.) DONLE. 7059

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

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Henry Moroni Stark**, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von Titanedioxyd*. Zur Beschleunigung der Rk. bei der Herst. von  $\text{TiO}_2$  durch Hydrolyse von Ti-Salz-Lsgg. verwendet man eine negativ geladene koll. Lsg. von  $\text{TiO}_2$ . Diese stellt man aus einem positiv geladenen  $\text{TiO}_2$ -Sol durch Umladen mit einer Alkali-, bes. K-Citrat-Lsg. her. Ein solches gewinnt man z. B. durch Ausfällung von Orthotitanisäure aus  $\text{TiCl}_4$ -Lsg. mit  $\text{NH}_3$  oder durch Hydrolyse von Titansulfat- oder Titanitratlsg. nach bekannten Verfahren. Der Nd. wird durch 20 Min. langes Erhitzen auf 80° mit 0,3n HCl peptisiert, wobei die Konz. an  $\text{TiO}_2$  30 g im Liter betragen soll. Vor Zugabe des Citrats wird die Lsg. mit einem Alkalihydroxyd oder -carbonat nahezu neutralisiert. Dann setzt man auf 1 g  $\text{TiO}_2$  1,35 g K-Citrat zu, wodurch die Umladung bewirkt wird. Das positiv geladene Sol setzt man dann einer  $\text{TiCl}_4$ -Lsg. zu, die 110 g  $\text{TiO}_2$  im Liter enthält, u. erhitzt 30 Min. auf 95°, der Nd. wird bei 850° calciniert. Ausbeute: 97,5% Rutil. (A. P. 2 369 262 vom 4/11. 1939, ausg. 13/2. 1945.) KALIX. 7091

**Titan Co., Inc.**, New York, N. Y., V. St. A., übert. von: **Robert William Ancrum**, Stockton-on-Tees, England, *Herstellung von Titanpigmenten unter Umwandlung von Anatas in Rutil*. Wasserhaltiges  $\text{TiO}_2$ , hergestellt aus einer schwefelsauren Lsg. von Titan, wird mit 10 (Gewichts-%)  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  u. 0,35  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  vermischt. Die Mischung wird getrocknet u. ca. 3 Std. bei 1050° gebrannt. Gegebenenfalls muß die Brennzeit verlängert werden. Die Mischung wird so lange calciniert, bis eine Probe bei der Prüfung mit Röntgenstrahlen erkennen läßt, daß Anatas in Rutil umgewandelt ist. So gewonnene Rutilpigmente sind charakterisiert durch höchste Weichheit, so daß sie sehr leicht zu feinsten Teilchen zermahlen werden können. Sie sind äußerst widerstandsfähig gegen Entfärbung oder Farbentstellung bei Benutzung für Überzüge u. Plastiken. Solche Rutiltitanedioxydpigmente eignen sich bes. zur Herst. von zusammengesetzten Titanpigmenten unter Vermischen mit anderen Pigmenten. (A. P. 2 365 135 vom 15/4. 1942, ausg. 12/12. 1944. E. Prior. 3/7. 1941.) BEWERSDORF. 7091

**Phelps Dodge Corp.**, New York, N. Y., übert. von: **Sidney B. Tuwinner**, Flushing, N. Y., und **Dwight A. Dodge**, Baltimore, Md., V. St. A., *Kupferhaltiges Pigment für Ölfarben*. Durch gleichzeitiges Ausfällen eines Cu-Salzes einer mehrbas. gesätt. organ. Säure mit mindestens 2 C-Atomen zwischen den COOH-Gruppen u. von  $\text{CuCO}_3$  aus einem wasserl. anorgan. Cu-Salz erhält man nach Calciniere des Nd. ein rein grünes Pigment ohne Blaustich. Als Fällungsmittel verwendet man vorzugsweise Bernsteinsäure u. wasserl. Alkalicarbonat, u. glüht bei Temp. zwischen 460 u. 500° F (238 u. 260° C) vorzugsweise, 465—475° F (240—246° C) in einer inerten Atmosphäre. — Man löst z. B. 67,5 g wasserfreies  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u. 50 g Bernsteinsäure in W. u. setzt bei 70° F (21° C) 158 g kryst.  $\text{CaSO}_4$  zu. Der Nd. wird auf dem Wasserbad bei 140° F (60° C) getrocknet u. bei 470° F (243° C) in einer N-Atmosphäre geblüht. Er enthält dann 48,87% CuO u. 7,17%  $\text{Cu}_2\text{O}$ , der Rest ist vermutlich Bernsteinsäureanhydrid. Das nach dem Trocknen bei 140° aufgenommene Röntgenspektrogramm ergibt, daß der Nd. aus *Cuprisuccinat* mit einer Spur von amorphen Verb. besteht, nach dem Glühen hat er die Zus.  $\text{Cu}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 0,394 \text{CuO} + 0,114 \text{Cu}_2\text{O}$ ; hierbei ist  $\text{Cu}_2\text{O}$  im *Cuprisuccinat* in koll. Verteilung dispergiert. Das Pigment ist bes. für Ölfarbenaußenanstriche geeignet. (A. P. 2 371 483 vom 1/11. 1941, ausg. 13/3. 1945.) KALIX. 7091

**Soc. d'Application Pratique de Produits Chimiques (S. A. P. P. C.)**, Frankreich, *Wasserglasanstrich*. Die Herst. der im Hauptpatent beschriebenen Additionsprodd. aus *Wasserglas (I)* u. *Diozan (II)* konnte so weit vervollkommen werden, daß in den End-

prodd. der Geh. an I u. II annähernd gleich ist, ohne daß eine Ausfällung von SiO<sub>2</sub> eintritt. Hierzu löst man zuerst in W. die NaOH, dann das Dioxan u. gibt schließlich diese Lsg. unter starkem Rühren zur Na-Silicat-Lösung. Verwendet man z. B. 100 g W., 10 g NaOH, 10 g Dioxan u. 500 g Na-Silicat-Lsg. 33/35, so entstehen nach beendeter Rk. 2 scharf voneinander getrennte Schichten, von denen jede für sich allein wasserlös. ist. Die untere, hochviscose Schicht gibt ein langsam trocknendes *Anstrich-* u. *Klebmittel*, die obere, die dünnflüssiger u. weniger mit Pigmenten mischbar ist, trocknet schnell zu einem harten Lackfilm. (F. P. 53762 vom 12/10. 1944, ausg. 6/9. 1946. Zusatz zu F. P. 905 260; C. 1946. I. 555.)

KALIX. 7117

**Hercules Powder Co.**, übers. von: **Herman C. Phillips**, Wilmington, Del., und **Philip F. Robb**, Birmingham, Mich., V. St. A., *Überzüge für Metalle*. Aus Äthylcellulose (Äthoxylgeh. 45,5—50%, Viscosität 7—200 cP), einem lösungsmittelartigen Weichmacher (Dibutylphthalat), einem nichtlösenden, ausschwitzenden Weichmacher (Mineralöl) u. einem thermoplast. Harz werden Schutzüberzüge für Metalle dadurch hergestellt, daß man die betreffenden Gegenstände in ein Bad des geschmolzenen Materials bei 150—250° eintaucht. Man erhält Überzüge für zeitweiligen Schutz, die leicht wieder abgeschält werden können. (A. P. 2 394 101 vom 1/10. 1943, ausg. 5/2. 1946.)

HOFFMANN. 7117

**American Can Co.**, New York, N. Y., übers. von: **William F. May**, Maywood, Ill., V. St. A., *Überzug für Metallbehälter*. Man vermahlt 3 Teile eines bei 145—155° schm. *Cycloparaffinharzes* (erhalten aus einem hydrierten Cumaron-Inden-Harz) u. 1 Teil eines linearen hochmol. *Polybutylens* bei 40—95°. Das entstandene Prod. wird ohne Lösungsm. zum Überziehen von Metallbehältern verwendet, muß aber vor dem Gebrauch erwärmt werden. (A. P. 2 395 895 vom 19/3. 1942, ausg. 5/3. 1946.)

HOFFMANN. 7117

**American Can Co.**, New York, N. Y., übers. von: **William F. May**, Maywood, Ill., V. St. A., *Überzug für Metallbehälter*. Man erwärmt hitzehärtbare Phenolaldehydharze mit Polyvinylacetalharzen, die zum Modifizieren u. Plastifizieren dienen, 48 Stdn. auf 50° u. löst das entstandene Prod. in einem Gemisch aus 70 (Teilen) Toluol, 20 Aceton u. 10 Methylisobutylketon. Mit der Lsg. lassen sich Überzüge auf Metallbehältern herstellen. (A. P. 2 395 894 vom 19/3. 1942, ausg. 5/3. 1946.)

HOFFMANN. 7117

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., V. St. A., übers. von: **Harry G. Stauffer**, Drexel Hill, Pa., V. St. A., *Kunstharzlack für Metalloberflächen*. Man verwendet ein Gemisch aus einem *Vinylharz* u. 2—15, vorzugsweise 4—8% eines Kondensationsprod. aus *Harnstoff*, *Formaldehyd*, einem einwertigen *Alkohol* u. einem *Aminotriazin*. Das Vinylharz soll ein Copolymer aus Vinylchlorid u. Vinylacetat sein. Man löst z. B. davon 20 (Gewichtsteile) in 80 Methyläthylketon u. gibt dazu eine Butylacetatlg. eines Kondensationsprod. aus Harnstoff, Formaldehyd, Butylacetat u. einem Aminotriazin, wobei das Gewicht dieser Verbb. 5% von der des Vinylharzes betragen soll. Die Lsgg. werden auf die Metalloberfläche aufgespritzt u. durch 15 Min. langes Erhitzen auf 400—435° F eingebrannt. Der Lack bräunt sich dabei nicht. (A. P. 2 364 172 vom 11/10. 1941, ausg. 5/12. 1944.)

KALIX. 7117

**New Wrinkle Inc.**, übers. von: **Wm. A. Waldie**, Dayton, O., V. St. A., *Herstellung eines Lackes*, der beim Trocknen infolge Schrumpfung u. Kräuselung der Oberfläche besondere Effekte gibt. Von dem zur Lackherst. verwendeten Harz wird zunächst  $\frac{1}{4}$ — $\frac{3}{4}$  mit einem trocknenden Öl auf 450—540° F (232—282° C) erhitzt, der Rest des Harzes u. ein Siccativ zugegeben, rasch abgekühlt u. dann erst das Verdünnungsmittel u. die Pigmente zugegeben, z. B. MgCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Kieselgur, Asbestmehl, Chromgrün usw. Ein solcher Lack enthält z. B. 100 lbs. „*Aberol*“ (ein Phenolaldehydharz), 5—9 Pb-Linoleat, 15—25 gal. China-holzöl, 2—5 gal. Leinöl, 8—10 gal. Solventnaphtha, 18—25 gal. Toluol u. die nötigen Pigmente. — Bes. vorteilhaft für diese Lacke ist ein Gemisch aus 50—80% Oiticicaöl u. 50—20% eines ungelassenen, keine konjugierten Doppelbindungen enthaltenden trocknenden Öls, das erst ohne Harzzusatz auf ca. 450—460° F (232—238° C), dann einige Zeit mit dem Harz auf 400—450° F (204—232° C) erhitzt, auf 400° F (204° C) abgekühlt u. dann mit Verdünnungsmitteln, Siccativen u. Pigmenten gemischt wird. — Einen Lack von gleicher Wrkg. erhält man ferner durch Erhitzen eines ungelassenen, keine konjugierte Doppelbindungen enthaltenden Öls mit einem Polyglycerin mit einem öllösl. Natur- oder Kunstharz auf 500—520° F (260—271° C) u. nachträgliches Blasen mit Luft bei 400° F. Die dazu verwendeten Polyglycerine werden durch Erhitzen von Glycerin mit NaOH, Na-Acetat oder anderen wasserentziehenden Mitteln gewonnen. (A. PP. 2 394 498 vom 2/5. 1939, 2 394 499 vom 3/1. 1942 u. 2 394 500 vom 31/1. 1942, alle ausg. 5/2. 1946.)

KALIX. 7117

**Armstrong Cork Co.**, Lancaster, übers. von: **Paul O. Powers**, Manheim Township, Lancaster County, Pa., V. St. A., *Vinylharzlacke*. Zur Erhöhung der Viscosität u. Elastizität von Polyvinylharzen, z. B. von *Polyvinylacetat*, -*propionat* u. -*acetalen*, erhitzt man



sie zusammen mit Kolophonium u. mehrwertigen Alkoholen, wie *Glycerin*, *Diäthylenglykol*, *Propylenglykol*, *Polyglycerine*, *Mannit*, *Sorbit* u. *Erythrit*, auf 260—290°, wobei Katalysatoren, wie Bleiglätte, zugesetzt werden können. Man erhitzt z. B. 15—35 (Gewichtsteile) Polyvinylacetalarhar zunächst mit 100 Kolophonium  $\frac{1}{2}$ —1 Stde. auf 270—275°, setzt, 75 Glycerin u. 2—5 Bleiglätte zu u. hält die Temp. weitere 6 Stdn. auf 275°. Das Reaktionsprod. eignet sich, gegebenenfalls nach Zusatz von trocknenden Ölen, als Lack; andre nach diesem Verf. gewonnene Stoffe als Klebmittel. (A. P. 2 371 065 vom 15/1. 1941, ausg. 6/3. 1945.) KALIX. 7117

**Regents of the University of Minnesota**, übert. von: **George O. Burr**, Minneapolis, Minn., V. St. A., *Lackmischung*. Den Hauptbestandteil des Lacks bilden *Ester* von mehrwertigen Alkoholen, z. B. *Glycerin*, *Sorbit*, *Erythrit*, *Mannit* usw. mit Verbb., die 2 oder mehr konjugierte Doppelbindungen besitzen, z. B. *Sojaöl*, u. nach dem Verf. des A. P. 2 242 230 (C. 1945. I. 99) durch Erhitzen von 9 Äquivalenten Alkohol mit 10 Äquivalenten der 2 Komponente hergestellt werden. Den Estern setzt man *Kopalharz* oder andere synthet. oder natürliche öllösl. Harze, z. B. *Phenol-* oder *Glyptalharze*, zu. Die Mischungen werden durch Erhitzen homogenisiert u. nach Abkühlung mit Lackbenzin, Xylol usw. verdünnt. Dann können noch Siccative u. Pigmente zugesetzt werden. Man erhitzt z. B. 1 Mol Leinöl mit 4 Mol KOH u. einem Überschuß von Glykol bis zur Homogenität, dann 30 Min. am Rückfluszkühler auf 158°, wäscht das überschüssige Glykol mit W. aus u. verestert die so gewonnenen *10.12-Octadecadien-* u. *10.12.14-Octadecatriensäuren* durch 4—6std. Erhitzen mit *Glycerin*, *Sorbit* usw. auf 150—170°. 25 gal. der Ester werden dann mit 100 lbs. Kopalharz auf 550—590° F (288—310° C) erhitzt, nach dem Abkühlen mit 300 Xylol verd. u. mit einem Zusatz von Siccativen u. Pigmenten versehen. (A. P. 2 358 623 vom 8/5. 1941. ausg. 19/9. 1944.) KALIX. 7117

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Weichmacher*. Der Gegenstand des Hauptpatents (Verwendung von Tetrahydrofurylessigsäureestern als Weichmacher für hochmol. thermoplast. Stoffe) wird dahingehend abgeändert, daß solche Derivv. des Tetrahydrofurans als Weichmacher benutzt werden, die eine durch Heteroatome unterbrochene Seitenkette in  $\alpha$ -Stellung besitzen. Man erhält sie z. B. durch Einw. von halogenierten Carbonsäureestern auf Tetrahydrofurylalkohole, -mercaptane oder -amine. Geeignet sind z. B. Verbb. der Formeln  $C_4H_7O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (Kp. 130—135°) u.  $C_4H_7O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 \cdot O_3C \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_4H_7O$  (Kp. 220°). (F. P. 52 472 vom 13/8. 1942, ausg. 16/4. 1945. D. Prior. 22/8. 1941. Zusatz zu F. P. 878 963; C. 1943. II. 682.) NOUVEL. 7125

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Weichmacher für Polymerisations- und Kondensationsprodukte*, bestehend aus Cyanamidderivv. der Formel  $R_1R_2N \cdot CN$ , worin  $R_1$  u.  $R_2$  gleiche oder verschied. Reste der aliphat., cycloaliphat., araliphat. u. aromat. Reihe bedeuten, die auch direkt oder über Heteroatome miteinander verbunden sein können. Genannt sind *Dimethyl-*, *Diäthyl-*, *Methyläthylcyanamid*, *N-Cyanmethylanilin*, *N-Cyanmorpholin*, *-pyrrolidin* u. *-piperidin*. Die genannten Verbb., die teilweise in W. lösl. sind, eignen sich auch als Auflösungsmittel; sie vermehren die Lösungswrgk. von Alkoholen auf Polymerisate. *N-Cyandibutylamin*, *N-Cyanmethylbenzylamin*, *N-Cyandicyclohexylamin* u. *N,N'-Dicyanpiperazin* dienen als Plastiziermittel. Man kann sie auch zusammen mit anderen Lösungsmitteln u. Plastiziermitteln anwenden. (F. P. 895 600 vom 17/6. 1943, ausg. 29/1. 1945. D. Priorr. 18/6. u. 10/12. 1942.) PANKOW. 7125

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Weichmachungsmittel für Lacke* u. plast. MM. aus Polyvinylverbb., bes. Polyvinylchlorid, sind Prodd., die man durch Halogenierung von aliphat. u. alicycl. gesätt. oder ungesätt., zwischen 120 u. 400° sd. KW-stoffen erhält. — Die Polyvinylverbb., die diese neuen Weichmacher enthalten, sind sehr hitzebeständig, weisen nur sehr schwache Verluste durch Altern auf u. besitzen vor allem eine bemerkenswerte dielekt. Widerstandsfähigkeit. — So kann man bei ca. 169° 40 (Gewichtsteile) eines ca. 60% Cl<sub>2</sub> enthaltenden Chloroctadecans, das man durch Chlorieren von Octadecylen erhalten kann, mit 60 Polyvinylchlorid zu bemerkenswert wärmebeständigen MM. vereinigen. — 3 weitere Beispiele. (F. P. 905 687 vom 6/7. 1944, ausg. 11/12. 1945. D. Prior. 17/2. 1943.) ROICK. 7125

**Glasureit-Werke M. Winkelmann A. G.**, Deutschland, *Herstellung von Phenol-HCHO-Kondensationsprodukten*, die in KW-stoffen, Ölen, Harzen oder Neutralfirnis lösl. sind. Man kondensiert in Ggw. eines Halogen enthaltenden harzartigen Kondensationsprod., wie man es z. B. erhält, wenn man auf eine Mischung aus *Glycerin*, *Phthalsäureanhydrid*, trockenem Öl u. einer einbas. organ. Säure etwas Halogen, z. B. 1—2% des Öls einwirken läßt oder wenn man ein Kunstharz aus mehrwertigem Alkohol u. mehrbas. Säure mit einem trocknenden nhalogenhaltigen Öl zusammenschmilzt. Die erhaltenen Harze eignen sich als *Firnis*. (F. P. 52 726 vom 21/1. 1943, ausg. 17/5. 1945. D. Prior. 22/4. 1942. Zusatz zu F. P. 889 586; C. 1945. I. 1427.) PANKOW. 7179

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von Phenolharzen*. Man kondensiert unter Erhitzen die trimeren Reaktionsprodd. aus prim. Alkylolaminen u. HCHO mit Phenolen u. gegebenenfalls HCHO oder ihren Vorkondensaten. Man erhält z. B. aus Methylenäthanolamin, das aus Monoäthanolamin u. HCHO unter 10° entsteht,

eine Fl., die in  $\text{HO} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2 - \text{N} - \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ \text{CH}_2 - \text{N} - \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \end{array}$  übergeht. Man erhitzt 44 (Gewichts-  
teile) dieses Trimeren u. 18 Phenol 12 Stdn. bei 44°. Das erhaltene Weichharz dient zusammen mit Phenolformalharzen zur Herst. von Gegenständen u. *Lacken*. (F. P. 905 682 vom 6/7. 1944, ausg. 11/12. 1945. D. Prior. 29/1. 1942.) PANKOW. 7179

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung härtpbarer Lackharze* durch Kondensation von *Phenolen* mit *Harnstoffen* u. *HCHO* oder mit *Methylolharnstoffen*, *Methylenharnstoffen* oder noch in W. lösl. Harnstoffharzen in Alkoholen mit wenigstens 2 C, wobei mindestens gegen Ende der Rk. in saurer Lsg. u. weitgehend in Abwesenheit von W. u. bei Anwendung in W. lösl. Alkohole unter Dest. beträchtlicher Mengen dieser Alkohole durch die Reaktionsmischung gearbeitet wird. Phenole, Kresole, Dioxidiphenylmethan, Crotyliden- u./oder Hexamethylharnstoffe, A. bis zu Alkoholen mit 18 C, Benzyl-, Fenchylalkohol, Abietinol sind als Reaktionsteilnehmer genannt. — Man leitet in eine Mischung (Kp. 95—100°) aus 500 (Gewichtsteilen) Butanol, 50 Toluol, 60 einer wss. 30%ig. HCHO-Lsg., 2 Phthalsäure u. 100 Hexantriol (1,2 Mol)-Adipinsäure (1 Mol)-Ester (SZ. 30) unter azeotrop. Entwässerung u. Rückführung des wasserfreien Lösungsm. eine Lsg. aus 200 Kresol u. 200 Harnstoff in 1000 einer 30%ig. HCHO-Lsg. u. erhitzt unter azeotrop. Dest. bis 115°, worauf das Lösungsm. bis 140° durch Dest. entfernt wird. Der Harzrückstand wird in 200 Propanol gelöst. — Man mischt 200 (g) Paraformal mit 250 Butanol u. depolymerisiert das Paraformal mit etwas konz. wss. NaOH, neutralisiert, gibt bei 70° 150 Harnstoff u. 47 Phenol zu, erhöht auf 90—95° u. gibt 1 Oxalsäure in 20 Butanol zu. Nach kurzem Erhitzen hat man eine vollkommen transparente Lacklösung. Die erhaltenen Harze härten leicht bei Raumtemperatur. (F. P. 905 714 vom 7/7. 1944, ausg. 12/12. 1945. D. Prior. 24/2. 1943.) PANKOW. 7179

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung härtpbarer Lackharze* in Ggw. von Alkoholen mit mindestens 2 C in mindestens am Ende der Rk. saurem Medium aus wenigstens 2 (Mol) *HCHO*. *Harnstoffen* u. härtpbaren *Phenol-HCHO-Reaktionsprodd.* in weitgehender Abwesenheit von Wasser. — Man erhitzt eine Mischung aus 200 (Gewichtsteilen) Kresol, 2 einer wss. 40%ig. NaOH-Lsg. u. 200 30%ig. wss. HCHO-Lsg. auf Kp., bis sich ein Harz abscheidet, u. gibt dann 500 einer 30%ig. HCHO-Lsg., 120 Harnstoff u. 600 Butanol zu. Man erhitzt unter azeotrop. Entwässerung auf 100°, gibt 8 Phthalsäureanhydrid zu, erhitzt unter Entwässerung bis 115° u. endlich unter Entfernung des Lösungsm. bis 130°. Man nimmt den Rückstand in A. auf. Nach HCl-Zusatz gibt die Harzlg. bei Raumtemp. gut härtende, trocknende Überzüge. — Die Kondensation kann auch in Ggw. anderer Harze u. Harzbildner, wie Polyäther u. Polyester mit freien OH-Gruppen oder Polyamiden erfolgen. (F. P. 905 713 vom 7/7. 1944, ausg. 12/12. 1945. D. Prior. 24/2. 1943.) PANKOW. 7179

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung härtpbarer Lackharze*. Man gibt zu den in Ggw. von Alkoholen in saurem Medium aus *HCHO* u. *Harnstoffen*, *Thioharnstoffen* oder analogen Aminotriazininen erhaltenen *Aminoplasten Novolake* — Man entwässert im Vakuum bei ca. 80° ein aus 1,6 (Gewichtsteilen) Phenol u. 1,6 30%ig. HCHO in Ggw. von etwas HCl erhaltenes Prod. bis zur Bindung des HCHO, löst den Rückstand in Propanol zu einer 50%ig. Lsg. u. mischt 2 dieser Novolacklg. mit 1 einer Lsg. eines durch saure Kondensation von Harnstoff mit HCHO erhaltenen Prod. in Butanol u. gibt hierzu 0,5% konz. wss. HCl. Die mit der Lsg. hergestellten Anstriche härten schnell bei Raumtemperatur. (F. P. 905 649 vom 5/7. 1944, ausg. 10/12. 1945. D. Prior. 24/2. 1943.) PANKOW. 7179

\* **Bakelite Ltd.**, *Herstellung von Kunstharz* durch Behandeln eines *Phenolaldehydharzes* mit fetten Ölen oder oxydierten, in der Wärme polymerisierten, entwässerten oder hydrierten Fettölen oder Fettsäuren mit wenigstens 7 C im Mol. in Ggw. eines sauren Katalysators ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{RSO}_3\text{H}$ , wobei R = Halogen, Alkyl, Aryl oder Aralkyl). (E. P. 570 367, ausg. 4/7. 1945.) PANKOW. 7179

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von Anilin-HCHO-Harzen*. Man kondensiert 1 (Mol) Anilin mit ca. 1,2 HCHO so lange, bis die prakt. unlösl. M. wenigstens bei gleichzeitiger Druck- u. Wärmeanwendung plast. geworden ist. — Man gibt unter Köhlen in eine wss. HCl-Lsg. von 1 Anilin vom p<sub>H</sub> ca. 1—2 portionsweise bei Raumtemp. 1,2 HCHO, wobei die Temp. bis 40° steigen kann, u. erhält nach ca. 1—2 Stdn. ein in der Wärme plast. nicht mehr gequollenes Harz. Man gießt in eine stark verd. NaOH-



Lsg., rührt einige Zeit bei 80°, neutralisiert u. filtriert das Harzpulver. Das Pulver läßt sich auf Heißwalzen zu Platten ausziehen, gibt in Mischung mit Faserstoffen, wie Papierfasern, Hartplatten oder *Hartpapier*, das sich zum Prägen u. Isolieren eignet; es kann mit härtenden Stoffen, wie Hexamethylentetramin, mit Phenol- oder Vinylharzen gemischt werden; zusammen mit Schellack kann es zur Herst. von *Schallplatten* dienen, auch allein für *Rohre* u. *Polierscheiben* angewandt werden. (F. P. 905 745 vom 10/7. 1944, ausg. 12/12. 1945. D. Prior. 25/6. 1941.) PANKOW. 7181

\* K. A. Andrianowa, O. I. Gribanow und M. A. Kamenskaja, *Herstellung von Anilidoformaldehydharz*. Eine Fettsäure oder ihre Mischung mit einem pflanzlichen Öl wird mit Anilin u. dies Prod. mit HCHO kondensiert, oder die Säure wird mit HCHO kondensiert u. das Kondensationsprod. mit Anilin behandelt. (Russ. P. 64 526, ausg. 30/4. 1945.) PANKOW. 7181

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Harzartige Kondensationsprodukte*. Diamine werden mit Halogencyan oder mit Metalcyaniden u. Halogen umgesetzt. Z. B. fügt man zu einer Lsg. von 3 Mol 1,6-Hexamethylendiamin in der dreifachen Menge Dioxan allmählich unter Rühren eine Lsg. von 2 Mol Bromcyan in der vierfachen Menge Äther. Es scheidet sich ein viscoses Prod. ab, das sich im Verlauf einiger Stdn. zu einer kautschukartigen M. verfestigt. Diese kann bei 200° zu einem glasartigen Polymerisat gehärtet werden. (F. P. 906 764 vom 11/8. 1944, ausg. 18/1. 1946. D. Prior. 13/8. 1943.) NOUVEL. 7181

\* British Thomson-Houston Co. Ltd., *Harzartiges Kondensationsprodukt für Überzüge* u. plast. Massen. Man behandelt einen Aldehyd mit einem (p-Carbalkoxyphenylcarbamyloxy)methan ClCH<sub>2</sub>·CO·NH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·COOR, worin R Alkyl wie Methyl oder Äthyl bedeutet, unter alkal. Bedingungen. (E. P. 571 660, ausg. 4/9. 1945.) PANKOW. 7181

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Kondensationsprodukten*. Man erhitzt mehr als 2 Methylolgruppen enthaltende Verbb., wie Hexamethylolaceton, Enneaheptit u. sein Anhydrid, ferner Methylolverb. von Acetylendiharnstoffen, in Ggw. saurer Kondensationsmittel mit höhermol. Verbb., die aliph. oder cycloaliph. gebundene Oxy-, Amino- oder Carboxylamidogruppen enthalten, z. B. mit Octyl-, Nonyl-, Dodecyl-, Octadecylalkohol (I), Octadecandiol-(1,18), Laurylamin, Dekamethylendiamin, Olsäureamid (V), Stearinsäuremethylamid, Abietinol (IV), Dekahydrónaphthol, Polyvinylalkohol (VI), zweckmäßig in einem indifferenten Lösungsm., wie N-Methyl- $\alpha$ -pyrrolidon (II). — Z. B. löst man 52 (Teile) Tetramethylolacetylendiharnstoff (III) u. 26 I in 150 II, gibt Eisessig zu, erhitzt 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden. Durchscheinende, wasserlösl. Paste; hieraus beim Verjagen von II unter vermindertem Druck ein wachsartiger Rückstand. — Weitere Beispiele für die Umsetzung von III mit IV bzw. V oder VI; von Anhydroenneaheptit mit I. — Die in W. lösl. oder verteilbaren Erzeugnisse sind Zwischenprodd. für die Herst. von Kunstharzen. (F. P. 898 259 vom 23/9. 1943, ausg. 18/4. 1945 D. Prior. 24/8. 1942.) DONLE. 7181

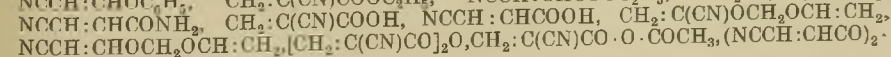
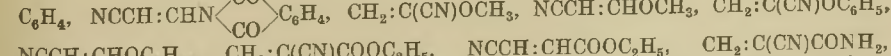
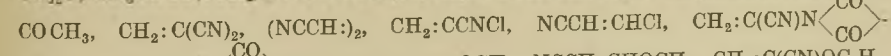
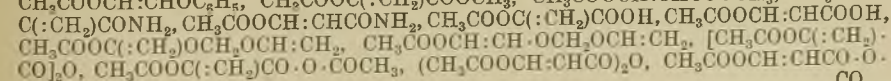
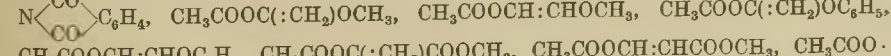
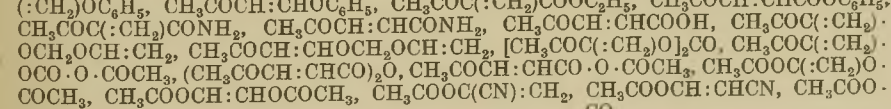
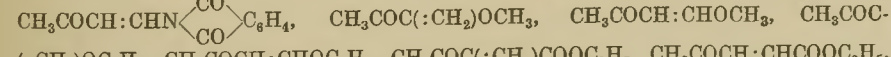
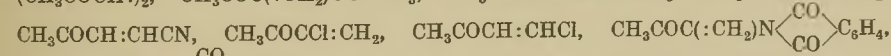
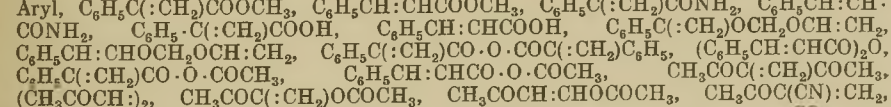
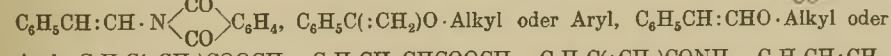
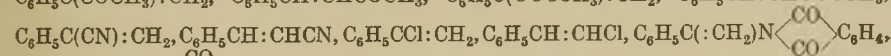
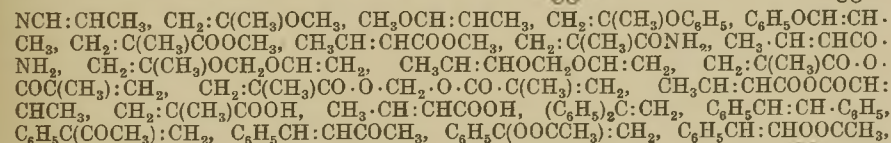
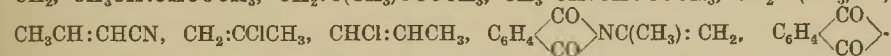
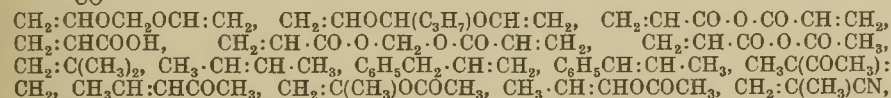
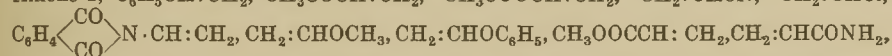
Phrix-Arbeitsgemeinschaft, Deutschland, *Herstellung von Polyhydraziden*, die sich zur Herst. von Filmen u. Fäden eignen. Man kondensiert Hydrazin mit Diurethanen, Diurethylanen oder anderen bifunktionellen Estern der Carbaminsäure, die durch Methylenketten mit dem N verbunden sind. — Man erhitzt 4 Stdn. 130 (Gewichtsteile) Oktamethylendiurethan u. 25 Hydrazinhydrat im Autoklaven mit etwas Alkali, gibt nach Abkühlen 100 Xylol zu, das unmittelbar danach abdest. wird, wodurch die letzten Alkohol- u. Wasserreste entfernt werden. Man evakuiert das Reaktionsgefäß u. erhitzt schnell auf 220°. Nach 2 Stdn. ist ein Prod. vom Erweichungspunkt 192° entstanden, das gute fadenbildende Eigg. zeigt. (F. P. 893 896 vom 11/7. 1941, ausg. 8/11. 1944. D. Prior. 15/9. 1939.) PANKOW. 7181

Consortium für Elektrochemische Industrie G. m. b. H. (Erfinder: Friedrich Grau und Alfred Treibs), Deutschland, *Herstellung von stickstoffhaltigen Produkten*. Harnstoff (I) wird mit mehrwertigen Alkoholen oder ihren noch teilweise hydroxylhaltigen Deriv. in Ggw. von kleinen Mengen an Säuren oder Salzen, die als Katalysatoren wirken, auf Temp. oberhalb 120° erhitzt. Man erhält meistens klare, kaum gefärbte, geschmolzene Prodd., die viscos bleiben u. wenig zur Krystallisation neigen. Geeignete Polyalkohole sind z. B. Äthylenglykol, Pentan-2,4-diol, 2-Methylpentan-2,4-diol, Glycerin, Trimethylolpropan (II), Pentaerythrit, Alkohole der Zuckerreihe, Polyglykole, Polyglycerine. Das Mengenverhältnis zwischen I u. Alkohol kann schwanken; häufig ist es vorteilhaft, auf 1 freie OH-Gruppe 1 Mol. I zu verwenden. — Als Katalysatoren bewähren sich Phosphor-, Bor-, Bernstein, Schwefelsäure, K-, Na-, Zn-, Pb-, Ca-Acetat, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. — Die Prodd. sind Weichmacher für hydrophile Kunststoffe, wie Polyvinylalkohol, außerdem Textilhilfsmittel. — Z. B. werden 6,7 (Teile) II, 9 I u. 0,7 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85% ig) bis zu einer Gewichtsverminderung von 18%, d. h. 30 Stdn., auf 150° erhitzt. Klare Schmelze, die sich in der

gleichen Menge W. löst. — Weitere Beispiele, u. a. für die Umsetzung von *1.3-Butylen-glykol*, *Methylpentaerythrit*, *6-Butoxyäthanol* mit I. (F. P. 895 432 vom 10/6. 1943, ausg. 24/1. 1945. D. Prior. 24/6. 1942.)

DONLE 7181

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: William E. Hanford, Wilmington, Del., *Polymerisieren von Olefinen wie Äthylen oder Propylen allein oder zusammen mit anderen polymerisierbaren Verbindungen*. Man polymerisiert in Ggw. von Katalysatoren bei über 40° u. mehr als 35 at möglichst weitgehend in Abwesenheit von O<sub>2</sub> in Ggw. einer nicht polymerisierbaren organ. Fl. mit einem akt. H (nach ZEREWITINOFF, Ber. dtsh. chem. Ges. 40. 2026. [1907.]) wie Toluol oder Isooctan. — Man gibt in ein mit Ag ausgekleidetes Reaktionsgefäß 50 (Gewichtsteile) Toluol, 50 Maleinsäureanhydrid u. 0,4 Benzoylperoxyd, drückt C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> bis 570 at auf u. heizt auf 98° (835 at Druck). Die Temp. steigt auf 186°, der Druck fällt in 40 Min. um 330 at; man heizt weitere 3<sup>2</sup>/<sub>3</sub> Stunden. Das Polymer wird mit Toluol ausgekocht, filtriert u. erneut extrahiert. Mit dem Äthylen können zahlreiche ungesätt. Verb. mischpolymerisiert werden; genannt sind: CH<sub>3</sub>·CH:CH<sub>2</sub> u. höhere Alkene-1, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH:CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COCH:CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COOCH:CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>:CHCN, CH<sub>2</sub>:CHCl,





O, NCCH:CHCO·O·COCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>:CCl<sub>2</sub>, (ClCH)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>:C(Cl)N $\begin{matrix} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{matrix}$ C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, ClCH:CH·  
N $\begin{matrix} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{matrix}$ C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>:C(Cl)OCH<sub>3</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, ClCH:CHOCH<sub>3</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>:C(Cl)COOCH<sub>3</sub>,  
ClCH:CHCOOCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>:C(Cl)CONH<sub>2</sub>, ClCH:CHCONH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>:C(Cl)COOH, ClCH:CH·  
COOH, CH<sub>2</sub>:C(Cl)OCH<sub>2</sub>OCH:CH<sub>2</sub>, ClCH:CHOCH<sub>2</sub>OCH:CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>:CH(Cl)CO<sub>2</sub>O,  
CH<sub>2</sub>:C(Cl)CO·O·COCH<sub>3</sub>, (ClCH:CHCO)<sub>2</sub>O, ClCH:CHCO·COCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>:C(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>·  
OCH)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>:C(OCH<sub>3</sub>)OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>OCH:CHOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>:C(OCH<sub>3</sub>)COOCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OCH:CH·  
COOCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>:CH(OCH<sub>3</sub>)CONH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OCH:CHCONH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>:CH(OCH<sub>3</sub>)COOH, CH<sub>3</sub>·  
OCH:CHCOOH, CH<sub>2</sub>:(OCH<sub>3</sub>)OCH<sub>2</sub>OCH:CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OCH:CHOCH<sub>2</sub>OCH:CH<sub>2</sub>, [CH<sub>2</sub>:C·  
(OCH<sub>3</sub>)CO]<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>:C(OCH<sub>3</sub>)CO·O·COCH<sub>3</sub>, [CH<sub>2</sub>OCH:CH(CO)]<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OCH:CHCH<sub>2</sub>:CH·  
O·COCH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OC:(CH<sub>2</sub>)OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH)<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OC:(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH:CH·  
COOCH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OC:(CH<sub>2</sub>)CONH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH:CHCONH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OC:(CH<sub>2</sub>)COOH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·  
OC:(CH<sub>2</sub>)COOH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OC:(CH<sub>2</sub>)OCH<sub>2</sub>OCH:CH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH:CHOCH<sub>2</sub>OCH:CH<sub>2</sub>, [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·  
OC:(CH<sub>2</sub>)CO]<sub>2</sub>O, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH:CHCO)<sub>2</sub>O, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH:CHCO·O·COCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>:C(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,  
Methylfumarat oder -maleat, CH<sub>2</sub>:C(CONH<sub>2</sub>)COOCH<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>COOCC:CHCONH<sub>2</sub>,  
CH<sub>2</sub>:C(CONH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, (H<sub>2</sub>NCOCH)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>:C(CONH<sub>2</sub>)COOH, H<sub>2</sub>NCOCH:CHCOOH, CH<sub>2</sub>:C·  
(COOH)<sub>2</sub>, (HOOCCH)<sub>2</sub>,  $\begin{matrix} \text{HC}-\text{CO} \\ \text{HC}-\text{CO} \end{matrix}$ O,  $\begin{matrix} \text{HC}-\text{CO} \\ \text{HC}-\text{CO} \end{matrix}$ NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,  $\begin{matrix} \text{HC}-\text{CO} \\ \text{HC}-\text{CO} \end{matrix}$ S. (A. P. 2 396 785  
vom 15/3. 1941, ausg. 19/3. 1946.) PANKOW. 7187

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Emulsionspolymerisation von Äthylen*  
unter Verwendung von wasserlöslichen Persäuresalzen in Ggw. von polymeren phosphorsäuren  
Salzen, wie Tri- oder Hexametaphosphat von Na. — Man dispergiert Äthylen in einer  
wss. Lsg. von 1% K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 0,9% Na-Hexametaphosphat u. 1,2% Na-Paraffinsulfonat  
u. treibt die Emulsion unter 220 at durch eine 120° heiße Röhre u. einen ebenso heißen  
Turm. Man erhält eine weiße Polyäthylendispersion. (F. P. 905 648 vom 5/7. 1944, ausg.  
10/12. 1945. D. Prior. 3/2. 1943.) PANKOW. 7187

E. I. du Pont de Nemours & Co., übers. von: Alfred T. Larson, Wilmington, Del.,  
V. St. A., *Polymerisieren von Äthylen* allein oder zusammen mit anderen polymerisier-  
baren Verbb. in wss. Medium mit einem Polymerisationskatalysator; bevor das Äthylen  
in den Reaktionsraum gedrückt wird, wird sein O<sub>2</sub>-Geh. auf unter 400 (Teile pro Million),  
im allgemeinen unter 50, vorzugsweise unter 5, gedrückt; Reaktionstemp. vorzugsweise  
60—250°; Druck vorzugsweise 300—1500 at. Als Katalysator dienen Peroxyverbb.,  
p-Toluolsulfonsäure u./oder HNO<sub>3</sub> in Mengen von ca. 1%. Mit steigendem O<sub>2</sub>-Geh. des  
Äthylens muß die Temp. erhöht werden, die Ausbeute fällt innerhalb einer gegebenen  
Reaktionsperiode, u. die Viscosität des Polymeren wird niedriger, auch die Katalysator-  
menge muß erhöht werden. — Ein mit rostfreiem Stahl ausgekleidetes Reaktionsgefäß  
wird mit 150 (Gewichtsteilen) entlüftetem W. u. 0,32 Benzoylperoxyd beschickt, aus dem  
Gefäß wird die Luft mit O<sub>2</sub>-freiem N<sub>2</sub> entfernt, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, das 5 Teile O<sub>2</sub> pro Million enthält,  
wird eingedrückt, bis bei 64—71° ein C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Druck von 900—1000 at herrscht. Man hält  
7 Stdn. Druck u. Temp. u. beobachtet dann einen Gesamtdruckabfall von 480 at. Man  
kühlt u. erhält 34 Polymeres. Nimmt man C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> mit 200 Teilen O<sub>2</sub> pro Million, so erhält  
man 24 Polymeres unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen. (A. P. 2 396 920 vom  
10/4. 1941, ausg. 19/3. 1946.) PANKOW. 7187

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übers. von: Lombard Squires,  
Westtown, Pa., V. St. A., *Polymerisieren von Äthylen*. Man komprimiert Äthylen (I),  
kühlt zu einer Fl. u. gibt dann einen Zusatzstoff zu, der die Eigg. des Polymeren ver-  
ändert. Solche Zusatzstoffe sind 1. solche, die anscheinend nicht mit I reagieren, aber die  
Eigg. des Polymeren verändern, z. B. 0,025—5 (Teile pro 1 Teil I) W., Bzl., Chlor-, Brom-  
benzol, Isooctan; 2. solche, die mit I mischpolymerisieren, z. B. 5 bis mehr als 100%  
(des I) Propylen, Isobutylen, Styrol, Vinylacetat, -formiat, -isobutyrat, Acryl-, Methacryl-,  
Itacon-, Croton-, Fumarsäure, deren Ester, Halogenide, Amide oder Anhydride, Vinyl-  
chlorid, -chloracetat, -cyanid, -äther, -ketone, Vinylidenchlorid, N-Vinylamide, Divinyl-  
butyral; 3. solche, die mit I nicht mischpolymerisieren, sondern unter Bldg. veränderter  
Polymerer (sog. Telomerer) u./oder Hochmolekularer reagieren, z. B. 1—10% gesätt.  
aliph., arom., cycl., acycl. u. alicycl. Säuren, Ester, Anhydride, Acetale, Aldehyde,  
Alkohole, Äther, CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>, Tri-, Tetrachloräthylen. Es ist zu beachten, daß I unter  
Druck u. unter 50° mit W. I-Hydrat bildet, das fest ist u. Leitungen verstopfen kann.  
Man kann das Olefin u. den fl. Zusatzstoff auch mit Katalysator (O<sub>2</sub>, Peroxyde) versehen  
u. auf Reaktionsdruck bringen; in dem Maße, wie die Polymerisation vorangeht, fällt der  
Druck im Autoklaven, u. es wird neue Mischung nachgedrückt. — Man komprimiert I  
auf 20—150 at, trocknet, kühlt u. verflüssigt, gibt den Zusatzstoff zu, bringt auf 800 bis  
1500 at, erhitzt auf 50—400° u. bringt in den Reaktionskessel, wo pro 1 (Teil) I 10 W.,

das mit O<sub>2</sub> gesätt. ist, eingespritzt werden, so daß 20—2000 % I vorhanden sind. Die M. kommt dann in den Abscheider, Unverändertes geht in den Reaktionsraum zurück, das Polymere wird abgetrennt. (A. P. 2 395 381 vom 25/2. 1943, ausg. 19/2. 1946.)

PANKOW. 7187

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Merlin Martin Brubaker**, Wilmington, Del., V. St. A., *Polymerisieren von Äthylen* allein oder in Mischung mit anderen polymerisierbaren Verbb. in Ggw. von W. u. einem Polymerisationskatalysator in Abwesenheit von Dispergiemitteln, vorzugsweise bei 60—150° u. 300—1500 at. Ein Teil des W. kann durch organ. Verbb., wie Isooctan, Toluol, n-Hexan, Cyclohexan, m-Bromtoluol, PAe., Gasolin, ersetzt werden. Als andere polymerisierbare Verbb. sind Vinylverbb., Acrylverbb., Diene u. a. genannt. Infolge Abwesenheit von Dispergiemitteln erhält man Polymerisat mit hoher Grundviscosität. — In einem Behälter aus rostfreiem Stahl mit 150 (Teilen) W. u. 0,32 Benzoylperoxyd (p<sub>H</sub> mit HCOOH auf 3,4 gestellt) drückt man nach Evakuierung bei 75° bis zu 600 at C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> u. hält den Druck unter Bewegen des Gefäßes 10<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stdn. bei 840—985 at bei 74—78°. Nach Abkühlen, Entfernen von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, Filtrieren, Waschen u. Trocknen erhält man ein Polymeres vom F. 119° u. der Grundviscosität 1,91. (A. P. 2 396 677 vom 15/3. 1941, ausg. 19/3. 1946.) PANKOW. 7187

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **Merlin Dewey Peterson**, Edgemore Terrace, Del., V. St. A., *Polymerisieren von Äthylen* (I), auch zusammen mit anderen polymerisierbaren Verbb. (Propylen, Butylen, symm. u. asymm. Dichloräthylen, Chloropren, Tetrafluoräthylen, Vinyläthern, -estern, -ketonen, -halogeniden, N-Vinylphthalimid, Vinylthiolacetat, Styrol, Stilben, Acrylverbb., Methyl- $\alpha$ -chlorcrotonat, Butadien, Terpenen) bei hohem Druck (500—1500 at) u. höherer Temp. (150—275°) mit O-Katalysator (O<sub>2</sub>, Perverbb.) in Ggw. von etwas W. u. alkal. Stoffen [NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Alkaliphosphat, -carbonat, -acetat, -borat] bei p<sub>H</sub> > 7, zweckmäßig 11—14 u. mehr; vorteilhaft wird etwas Bzl. oder Chlorbenzol (0,1—0,5 Gewichts-% des I) zugesetzt. — Man drückt in ein Rohr aus rostfreiem Stahl von 40 ft. Länge u. <sup>3</sup>/<sub>16</sub> in. Innendurchmesser I von 1000 at mit 80 (Teilen) O<sub>2</sub> pro Million I, <sup>1</sup>/<sub>3</sub> Bzl. pro 1 I u. 2 1% wss. Alkaliphosphat pro 1 I + genügend NaOH, um das p<sub>H</sub> auf 13—14 zu erhöhen. I u. Alkali werden am Eingang des Rohres gemischt u. etwas unter Reaktionstemp. erhitzt. Das Reaktionsgefäß wird auf 160—225° gehalten. Das Polymere wird aus einem elektr. geheizten Ventil abgenommen. Die so hergestellten Polymeren sollen bessere mechan. Eigg. als die üblichen I-Polymeren aufweisen. (A. P. 2 388 178 vom 30/7. 1942, ausg. 30/10. 1945.) PANKOW. 7187

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **William E. Hanford**, Wilmington, Del., V. St. A., *Polymerisieren von Äthylen* allein oder zusammen mit anderen polymerisierbaren Stoffen [Propylen, Butylen, Dichloräthylen, Chlor-2-propen-(1), Vinyläther, -ketone, -ester, N-Vinylphthalimid, Vinylthiolacetat, Methylvinylthioäther, Methylvinylsulfon, Vinylcarbazol, -sulfonester, Styrol, Stilben, Acryl-, Methacrylamide, -nitrile, -ester, Chloracrylat, Crotonate, Itaconate, Butadiene, Chlor-2-butadien-(1,3), Verpene]. Man polymerisiert in Ggw. von W. bei p<sub>H</sub> 1—6, bes. 2—4 bei 20—350, bes. 60—150° u. 50—3000 at u. mehr. Je niedriger das p<sub>H</sub>, desto kürzer die Induktionsperiode u. desto schneller die Polymerisation. Andere organ. Verbb., wie flüchtige organ. Lösungsmittel, können anwesend sein. — In einen mit Al ausgelegten Stahlkessel gibt man 175 (Gewichtsteile) W. u. 0,4 Benzoylperoxyd, stellt mit verd. wss. HCl das p<sub>H</sub> auf 2,1—4,1 u. gibt 24 Propylen zu. Man drückt Äthylen bis 600 at ein u. heizt unter Rühren auf 87°. In 10 Stdn. fällt der Druck um 260 at. Man hält während der Zeit bei 870—965 at durch weiteren CH<sub>2</sub>:CH<sub>2</sub>-Zusatz. Das Polymere hat F. 80—82°. (A. P. 2 395 327 vom 15/3. 1941, ausg. 19/2. 1946.) PANKOW. 7187

\* **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, *Mischpolymerisation von Äthylen mit Vinylidenchlorid*. Die Polymerisation der Komponenten erfolgt in Ggw. eines Polymerisationskatalysators (Benzoylperoxyd) unter 200—1000 at Druck in wss. Medium bei 50—150°. Andere polymerisierbare olefin. Verbb. können zugegen sein. (E. P. 576 830, ausg. 23/4. 1946.)

NOUVEL. 7187

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **Merlin Martin Brubaker**, Boothwyn, Pa., V. St. A., *Polymerisieren von Tetrafluoräthylen* in Ggw. von W. oder Mischungen von W. mit anderen Fil., wie Alkoholen, Säuren, Äthern, Aminen, KW-stoffen, Ketonen, Estern, Nitrilen, gegebenenfalls unter Zusatz von Peroxyden, Modifikatoren, wie Bisulfiten, Hydrosulfiten, Trimethylamin, von Füllstoffen u. Puffern, um die saure oder alkal. Rk. des Mediums aufrechtzuerhalten, bei ca. 20—100° u. zweckmäßig bei bis 1000 at u. mehr. — In ein Druckgefäß aus nichtrostendem Stahl gibt man eine Lsg. aus 0,2 (Teilen) K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 0,5 Borax in 100 W., evakuiert u. drückt 30 Tetrafluoräthylen ein. Man hält 1 Stde. bei 80°. Das Polymere ist krümelig, was bei Abwesenheit von W. nicht der Fall ist. Das Polymere ist in Lösungsmitteln unlöslich, wird von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>,



HCl, H<sub>2</sub>F<sub>2</sub> u. 40%ig. Lauge nicht angegriffen, ist bis wenigstens 500° wärmefest, kann oberhalb 300° gepreßt u. geformt werden; hat D. ca. 2,2 u. n<sub>D</sub> ca. 1,3. Verwendung der Polymeren zum *Auskleiden von Gefäßen*, für *Schläuche, Dichtungen, Packungen, Diaphragmen, Verschlüsse*, als *elektr. Isoliermaterial* der verschiedensten Art, z. B. Glimmerersatz, Unterseekabel. Man kann das Tetrafluoräthylen auch in Mischung mit anderen ungesätt. Verb. (*Vinylhalogenide, -ester, Acryl-, Methacryl-, Malein-, Fumarsäuren*, deren Ester, *Butadien, Chlorbutadien, Cyclopentadien, Mono-, Divinylacetylen, Dialkylvinyläthylcarbinol*) polymerisieren. (A. P. 2 393 967 vom 24/12. 1942, ausg. 5/2. 1946.)

PANKOW. 7187

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, übert. von: **Robert M. Joyce jr.**, Marshallton, Del., V. St. A., *Polymerisieren von Tetrafluoräthylen* in Ggw. von O<sub>2</sub> oder Perverbb., in Ggw. von W. u. vorzugsweise verd. Alkali bei wenigstens 1000 lbs./sq. in Druck bei 75—160°. — Man gibt in einen mit Ag ausgekleideten Druckraum 100 (Teile) 5%ig. wss. NaOH, evakuiert, füllt mit 200 Tetrafluoräthylen u. O<sub>2</sub> bis zu einem Partialdruck von 1/4 at, d. h. 0,096 O<sub>2</sub>. — Man erhitzt 8 Std. auf 148—151°, der Druck fällt von 2200 auf 1600 lbs./sq. in. Das Polymere ist körnig. Die wss. Lsg. ist fast neutral u. enthält NaF, das als CaF<sub>2</sub> abgetrennt werden kann, u. *Na-Difluoracetat*, das aus dem trockenen CaF<sub>2</sub>-Nd. mit absol. A. extrahiert u. daraus umkryst. werden kann. Man kann in den Polymerisationsraum auch H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub> eindrücken. (Vgl. auch A. P. 2 393 967; vorst. Ref.) (A. P. 2 394 243 vom 23/7. 1942, ausg. 5/2. 1946.)

PANKOW. 7187

**Bata A. S.**, Böhmen-Mähren, *Herstellen von Acetylenpolymeren*. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> oder seine Mischung mit HCl läßt man auf einen vorzugsweise trockenen Katalysator aus einem Cuprosalz u. einem Stannosalz einwirken u. erhält acetyl. Acetylenpolymere. — Feinkörnige Aktivkohle wird mit einer ca. 30%ig. SnCl<sub>2</sub>-Lsg. unvollständig imprägniert, noch feucht mit CuCl-Pulver bestäubt, im H<sub>2</sub>-Strom vollständig getrocknet. Man läßt C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> darüber streichen u. erhält aus dem Gas bei -70° reines *Vinylacetylen*, oder man läßt Acetylen + 10% HCl darüber streichen u. kondensiert eine Mischung aus *Chloropren u. Vinylchlorid*. (F. P. 890 889 vom 12/2. 1943, ausg. 21/2. 1944. Schw. Prior. 20/11. 1941.)

PANKOW. 7187

\* **Distillers Co. Ltd.**, Hanns P. Staudinger, Karl H. W. Fuerck und Cyril A. Brighton, *Polymerisieren von Vinylhalogenid*, gegebenenfalls in Mischung mit anderen Vinylverb., in Ggw. eines Katalysators aus einer Peroxyverb. aus einer ungesätt. Carbonylverb. (jedoch kein Acrolein oder keine Acrylsäure). Man polymerisiert z. B. eine Mischung aus Vinylchlorid u. Vinylacetat mit *Crotonylperoxyd*. (E. P. 570 198, ausg. 27/6. 1945.)

PANKOW. 7187

**B. F. Goodrich Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Frank K. Schoenfeld**, Silver Lake, O., V. St. A., *Herstellung von unlöslichem Polyvinylchlorid*. Man erhitzt *Vinylchlorid (-bromid u./oder -jodid* oder ihre Mischungen mit *Vinylacetat, Acryl-, Methacrylnitril, Methylmethacrylat*) einige Zeit auf eine Temp. (60°), bei der sich das lösl. Polymere bildet, zweckmäßig, bis die Polymerisation einsetzt, u. geht dann auf 40°, wobei sich das gewünschte unlösl.  $\gamma$ -Polymere bildet. — Man erhitzt eine Emulsion aus 2500 (g) Vinylchlorid, 19 Na-Laurylsulfat, 57 Na-Isopropyl-naphthalinsulfonat, 25 Benzoylperoxyd u. 3750 W. im mit Glas ausgekleideten rotierenden Autoklaven 4 Std. 20 Min. bei 60°, kühlt in 10 Min. auf 40° u. hält so 43 1/2 Std., 83,5% Ausbeute an Polymerem guter Zugfestigkeit, während man in gleicher Zeit (48 Std.) bei 40° nur eine 64%ig. Ausbeute erhält. (A. P. 2 395 344 vom 10/2. 1938, ausg. 19/2. 1946.)

PANKOW. 7187

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, Reginald George Robert Bacon, Rowland Hill und John Richard Lewis, England, *Polymerisieren von Vinylestern*, z. B. der Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Laurin-, Benzoe-, Methacryl- oder Monochloressigsäure allein oder mit anderen polymerisierbaren Verb., wie *Vinylchlorid, asymm. Dichloräthylen, Styrol, Acryl-, Methacryl-, Fumar- oder Maleinsäureester, -nitrilen oder -amiden*. Man polymerisiert den Vinylester in wss. Medium (Lsg., Emulsion) in Ggw. eines wasserlösl. Persulfats u. eines wasserlösl., reduzierend wirkenden Salzes einer O enthaltenden sauren S-Verb. (Sulfit, Hydrosulfit, Sulfoxylat, Pyrosulfit, Bisulfit, Thiosulfit, Na-Formaldehydsulf-oxylat); man arbeitet zweckmäßig in Abwesenheit von Luft, z. B. unter N<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub>. — Man gibt 100 (Gewichtsteile) frisch dest. *Vinylacetat* zu 200 einer wss. Lsg. von 1,5 NaHCO<sub>3</sub>, 2 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 4 Na-Salz sulfatierter Walratölalkohole u. 1 NaHSO<sub>3</sub>, bewegt unter N<sub>2</sub> bei 25°, wobei gekühlt werden muß; nach 30—40 Min. trennt sich eine weiche plast. Masse. Man koaguliert mit Salzsole, filtriert, wäscht u. trocknet bei 35—40°. (F. P. 914 737 vom 22/9. 1945, ausg. 16/10. 1946. E. Priorr. 8/10. 1941 u. 7/10. 1942.)

PANKOW. 7187

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Emulsionspolymerisation von Vinylverbindungen und/oder Diolefinen (Äthylen, Acrylverb., Vinylketon, -äther, -ester, -halogeniden, -dihalogeniden, N-Vinylverb., Styrol, Malein-, Fumarverb., Butadien, Isopren).*

Als Emulgiermittel dienen die zu nur geringer Schaumbldg. neigenden wasserlös. Salze von Carbonsäuren mit 1—2 C-Ringen, wie Benzoe-, Methyl-, Dimethyl-, Benzylbenzoesäure, Tetrahydronaphthalin- $\alpha$ - oder - $\beta$ -carbonsäure, Phenylessig- oder -propionsäure, die Äther der Phenylxylessig- oder -buttersäure, Hexahydrobenzoe-, Methylhexahydrobenzoe-, perhydrierte Benzyl-o-benzoesäure, Dekahydronaphthalincarbonsäuren, Cyclohexylessig-, -propion-, -buttersäure, Cyclohexyl-y-oxybuttersäure, Methylcyclohexylbuttersäure. — Man emulgiert 7,4 (Teile) Butadien u. 2,6 Styrol in 10 einer wss. Lsg. mit 3% perhydrobenzoesaurem Na u. 0,4% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> u. hält ca. 50 Stdn. bei 30°. — Man emulgiert in 3 einer wss. Lsg. mit 1% hexahydrobenzoylbenzoesaurem Na u. 0,1% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> bei pH 7,5 Äthylacrylat u. erhitzt bei 90—95°. Die nicht schäumende 25%ig. Dispersion ergibt nach dem Trocknen eine transparente Folie. (F. P. 905 865 vom 17/7. 1944, ausg. 17/12. 1945. D. Prior. 16/3. 1943.)

PANKOW. 7187

**Pittsburgh Plate Glass Co.**, Allegheny County, Pa., übert. von: **Howard L. Gerhart**, Milwaukee, Wis., V. St. A., *Mischpolymerisation von Vinylverbindungen mit  $\alpha$ - $\beta$ -Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden (Fumar-, Maleinsäure, ihren Cl-Derivv., Itacon-, Citracon-, Mesacon-, Mono- oder Diphenylmalein-, Benzyl- oder Dibenzyl- oder Äthylmaleinsäure).* Vor oder während der Polymerisation u. auch als Lösungsm. für die Reaktionsteilnehmer

verwendet man CO-Verbb. der Formel  $\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{R}$  oder  $\begin{array}{c} \text{X} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2\text{CO} \end{array}$  worin R u. X organ.

Reste bedeuten; genannt sind: *Diacetonalkohol, Acetophenon*, seine Methyl-, Nitro- oder Aminoderivv., *Mesityloxyd, Methyl- u. Äthylacetone, Methyläthylketone, Isophoron, Campher, Cyclohexanon, o- u. p-Methylcyclohexanon, Methylävalinat*. Diese Ketone wirken als *Weichmacher* in Polymeren u. werden in Mengen von vorzugsweise 25—35% angewandt. Man polymerisiert z. B. eine Mischung aus je 30 g Maleinsäureanhydrid, *Styrol* u. Diacetonalkohol durch Bestrahlung. Die Polymerisate dienen zur Herst. von Gegenständen, Überzügen auf Holz u. Glas, als Zwischenschichten in Sicherheitsglas, für Linsen u. Einbettungsmassen für biol. Präparate. (A. P. 2 392 139 vom 15/8. 1941, ausg. 1/1. 1946.)

PANKOW. 7187

**Leslie Ernest Wakeford** und **Donald Helmsley Hewitt**, Homerton, London, England, *Mischpolymerisation von Styrol mit teilweise polymerisierten Estern mehrwertiger Alkohole mit ungesättigten Fettsäuren*. Solche Ester (I) sind Glycerin-, Pentaerythrit-, Mannit-, Sorbitester der Säuren von trocknenden Ölen, gegebenenfalls in Mischung mit solchen von halbtrocknenden oder nicht trocknenden Ölen oder mit Kolophonium- oder Kopalensäuren oder Ester aus trocknenden Ölsäuren u. Malein- oder Phthalsäure mit den mehrwertigen Alkoholen. Die I erhält man aus den Ausgangsstoffen durch Erhitzen auf 150—300°, gegebenenfalls in Ggw. von O<sub>2</sub>, Benzoylperoxyd, SO<sub>2</sub>, Metallseifen oder Anthrachinon. Zu dem teilweise polymerisierten Ester gibt man dann Styrol u. polymerisiert durch Erhitzen, gegebenenfalls in Ggw. von Luft oder Benzoylperoxyd. — Man mischt 80 (Teile) entwässertes *Ricinusöl* (bis zu einer Viscosität von 45 P bei 25° polymerisiert) u. 20 *Leinöl* (bis zu einer Viscosität von 40 P bei 25° polymerisiert) mit 120 Styrol, erhitzt mit 120 Xylol 4½ Stdn. am Rückfluß u. erneut mit 120 Xylol 2½ Stdn. am Rückfluß. Die erhaltenen Polymerisate eignen sich für Überzüge, elektr. Isoliermaterial, Klebstoffe, geformte u. gewalzte Massen. (A. P. 2 392 710 vom 30/7. 1943, ausg. 8/1. 1946. E. Prior. 28/7. 1942.)

PANKOW. 7187

**Dow Chemical Co.**, übert. von: **Louis C. Rubens** und **Raymond F. Boyer**, Midland, Mich., V. St. A., *Mischpolymerisation von Styrolen mit entwässertem Ricinusöl* (Handelsnamen: Isoline, Dehydrol, Synthenol, Castolene; Herst. s. Ind. Engng. Chem. 32. 1314 u. 1466 [1940]). Man erhitzt eine Mischung der Komponenten mit 10—35% des Öles (berechnet auf Gesamtgewicht der Komponenten) auf 70—225° u. erhält ein opakes festes Prod. mit den dielektr. Eigg. von Polystyrol oder geschmolzenem Quarz. Man kann in die zu polymerisierende M. Quarzmehl oder feine Metallfäden oder Gewebe tun u. die Metallfäden so fixieren oder das imprägnierte Gewebe als Isolierband benutzen. Das Monomere kann auch zum Ausgießen von Löchern oder Metallhöhlräumen in Metallgußstücken, z. B. Mg-Legierungen, dienen. Die Polymerisation kann mit Katalysatoren, wie SnCl<sub>4</sub>, BF<sub>3</sub>, Benzoylperoxyd, saurer akt. Bleicher beschleunigt u. bei tieferer Temp. durchgeführt werden. Als Styrole sind Styrol, o- oder p-Methylstyrol, o-, m- oder p-Äthylstyrol, p-Isopropylstyrol, o- oder p-Chlorstyrol genannt. (A. P. 2 395 504 vom 7/1. 1943, ausg. 26/2. 1946.)

PANKOW. 7187

**Erna Rist**, Thermochemische Beiträge zur Polymerisation von Kunststoffen. (23 gez. Bl. m. eingekl. Fig.) 4<sup>o</sup> (Maschinenschr.) Freiburg, Naturwiss.-math. F., Diss. v. 14/11. 1945.

**F. N. Vanderwalker**, *The Mixing of Colors and Paints — Description, Properties, Theory, Harmony and Management of Colors — The Mixing and Use of Colors and Paints for Interior Decorating, House Painting, Arts and Crafts, Furniture and Polychrome Finishing*. Chicago: Frederick J. Drake & Co. 1944. (292 S. m. Abb.) \$ 2,50.



## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

**G. J. van der Bie**, *Mitteilung über Ficus Elastica-Latez und -Kautschuk*. Nach einer histor. Übersicht über die bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiet werden eigene Beobachtungen über die Zus. des Latex, seine Lsg. in Ae., sein Aufrahmen beim Stehen, Analyse des Kautschuks, Eigg. der Vulkanisate angegeben. (Rev. gén. Caoutchouc 23. 285—90. Nov. 1946.) PANKOW. 7220

**J. G. Bouychou**, *Die Nutzung von Kautschukpflanzen in der Welt im Kriege*. Der Anbau von *Kok Ssaghyz* durch die Russen, Deutschen u. Kanadier, von *Guayule*, *Cryptostegia Grandiflora*, u. Verss. mit *Apocynum*, *Goldrute*, *Asclepias Syriaca*, *Lactuca Diennis*, *Chrysothamnus Nauseosus*, *Applopappus*, *Sapium* sowie die Gewinnung von Wildkautschuk in Südamerika u. die Kultur der *Hevea* im trop. Amerika, die Verss. der Franzosen mit *Euphorbia* u. die Bemühungen kleinerer Staaten (Ungarn, Rumänien, Türkei), von Australien u. China um die Kultur solcher Pflanzen werden kurz geschildert. (Rev. gén. Caoutchouc 23. 151—53. Juni 1946.) PANKOW. 7222

**Morris M. Graff und Evald L. Skau**, *Physikalisch-chemische Untersuchungen von Solidagokautschuk*. IV. Mitt. *Zunahme der Viscosität und Bildung von Photogelen bei der Bestrahlung von Solidagokautschuk bei Abwesenheit von Sauerstoff*. (III. vgl. C. 1945. II. 1839.) Unter der Einw. von Sonnenlicht steigt die Viscosität einer Lsg. von Solidagokautschuk in Bzl. bei Ggw. von Katalysatoren, wie *Benzophenon* (I),  $CCl_4$  (II), *Benzoylperoxyd* oder *Maleinsäureanhydrid* u. Abwesenheit von  $O_2$  an, wie Messungen mit 0,175%ig. Lsgg. bei 25° zeigen. Zu Beginn der Lichteinw. findet ein leichtes Abfallen der ursprünglichen Viscosität statt. Ggw. von I führt schon nach 1 Stde. zu Gelatinierung der Lsg., II nach 7 Stunden. Ohne Katalysator erhält man auch nach 108 Stdn. kein Gel. (J. physic. Chem. 49. 1—4. Jan. 1945.) ULMANN. 7222

**H. Roelig**, *Die elastischen Eigenschaften von Weichgummi als Grundlage seiner konstruktiven Anwendung*. Unter Verwertung neuerer Versuchsergebnisse werden die mechan. Eigg. von Weichgummi behandelt, bes. der Formänderungswiderstand (Abhängigkeit des Federdiagramms von der Probenform, der Einfl. der Temp., das Verh. bei dynam. Beanspruchung) u. das elast. Verh. bei stat. u. bei dynam. Beanspruchung. (Z. Ver. dtsh. Ing. 87. 347—51. 12/6. 1943. Leverkusen.) HABBEL. 7224

**G. J. van der Bie**, *Vergleich verschiedener Kautschuktypen aus demselben Latex*. Nach dem Einsammeln des Latex wird ein Teil sofort auf Smoked Sheets (I), Crepe (II) u. durch 2tägiges Trocknen auf Glasplatten auf Whole-Latez-Kautschuk (III) verarbeitet. Der Rest wurde mit  $NH_3$  konserviert u. mit 14 cm<sup>3</sup> 1%ig. Konnyaku-Mehl pro 100 cm<sup>3</sup> Latex aufgerahmt (IV), ein Teil davon wird bis zu 27% Kautschuk verd. u. erneut aufgerahmt (V); aus IV u. V sowie aus einem 6 Monate alten Latex werden ebenfalls II u. III hergestellt. Die Proben wurden auf Feuchtigkeit, Asche, N, wss. Extrakt, Acetonextrakt, alkoh. KOH-Extrakt, freie Fettsäuren u. gebundene Fettsäuren geprüft, die Veränderung bei der Lagerung festgestellt u. die Prüfung nach einer weiteren Lagerung von 10 Monaten wiederholt. Das ursprüngliche zur Hälfte in Säure lösl. Cu wird bei Lagerung unlösl., kann aber durch Aufrahmen teilweise entfernt werden. I u. II vulkanisieren frisch schneller als III, doch nimmt die Vulkanisationsgeschwindigkeit von II beim Lagern ab. Beim Lagern von Latex u. Creme wächst die Bruchfestigkeit von Crepe u. Whole-Latez-Kautschuk u. der Crepemodul, beim Lagern der Kautschukproben der von Whole-Latez-Kautschuk, während der von Smoked Sheets u. Crepe sinkt. Ohne Antioxydants altert Crepe (nach GERRER-EVANS u. BIERER-DAVIS) am schnellsten, dann Whole-Latez-Kautschuk u. endlich Smoked Sheets; durch Aufrahmen wird der Abbau begünstigt. Der Cu-Geh. hängt mit der Alterung nicht direkt zusammen, so daß die Möglichkeit der Bezeichnung „akt. Cu“ erwogen wird. (Rev. gén. Caoutchouc 23. 133—37. Juni 1946.) PANKOW. 7224

**B. F. Goodrich Co.**, übert. von: **George L. Browning jr.**, Akron, O., V. St. A., *Emulsionspolymerisation von Dienen (Butadien-(1,3), Isopren, ihre Mischungen mit Vinyl- u. Acrylverb.)* in Ggw. geringer Mengen (z. B. 0,1—5%) von Tetraalkylthiurammono- oder -polysulfiden, bei denen die 4-Alkylgruppen zusammen mindestens 12 C enthalten (z. B. Tetraisopropyl-, Tetraäthyl-, Tetra-akt. amyl-, Dipropyldibutyl-, Diäthylthiurammono- oder -disulfid); Tetramethyl- u. -äthylthiurammono- oder -disulfid verzögern die Polymerisation, die Isopropylverb. verzögert nicht, die höheren Thiuramsulfide beschleunigen die Polymerisation etwas. — Man polymerisiert 75 Gewichtsteile Butadien u. 25 (Teile) Acrylonitril in wss. Emulsion. In Ggw. von 0,31 Tetramethylthiuramdisulfid dauert die Polymerisation 153 Stdn., in Ggw. von 0,84 Tetrapropylthiuramdisulfid nur 60 Stdn., in Ggw. von 1,01 Tetraäthylthiuramdisulfid 40 Stunden. Das Polymere ähnelt

hinsichtlich seiner mechan. u. Löslichkeitseigg. mehr Naturkautschuk als Polymere, die ohne die Thiuramsulfide erhalten wurden. (A. P. 2 385 190 vom 7/2. 1941, ausg. 18/9. 1945.)

PANKOW. 7237

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von Kunstkautschuk*. Man polymerisiert *Butadien* oder seine Derivv. zusammen mit *Methylen-2-butanol-1-on-3* (I), gegebenenfalls in Ggw. weiterer Vinylverbb., wie *Vinylmethylketon* oder *Acrylnitril*. Die Festigkeit dieser Polymeren gegen arom. KW-stoffe wird durch die Anwendung von Chlor-2-butadien einerseits u. Acrylnitril, Acryl- oder Fumarsäureestern andererseits wesentlich erhöht. — Man emulgiert 56 (Teile) Butadien u. 20 I in 200 einer 10%ig. Lsg. eines Reaktionsprod. eines Mols Oleylalkohol u. 20 Mol Äthylenoxyd, gibt 0,2 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> zu u. rührt 8 Tage bei 20°. (F. P. 894 021 vom 15/4. 1943, ausg. 12/12. 1944. D. Prior. 9/5. 1941.)

PANKOW. 7237

\* **Wingfoot Corp.**, *Herstellung von Dienmischpolymerisaten* durch Emulsionspolymerisation von *Butadien*, *Pentadien* oder *Hexadien* mit einem Diester der *Monochlormaleinsäure* mit wenigstens einem Cycloalkylrest. Die Polymeren stellen weiße Pulver dar, die beim Walzen bei höherer Temp. kautschukartige Massen ergeben. (E. P. 570 263, ausg. 29/6. 1945.)

PANKOW. 7237

\* **Imperial Chemical Industries Ltd.**, **Herbert Gudgeon** und **Rowland Hill**, *Emulsionspolymerisation von Butadien-(1.3)-1-carbonsäureestern*, z. B. *Butadien-(1.3)-1-carbonsäuremethylester* mit 0,2 (g) Benzoylperoxyd, 200 W. mit 1 Na-Cetylsulfat u. 0,5 (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O bei 50° u. Fällen des Polymeren mit Methanol. (E. P. 570 358, ausg. 4/7. 1945.) PANKOW. 7237

**Bata Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von Polymerisaten von 2-Halogenbutadien-1.3* (I). Man emulgiert 128 (Teile) W., 40 I unter Zusatz von 2,4 Na-Oleat u. fügt noch 4 CS<sub>2</sub> (in dem man zuvor 2 S, bezogen auf sein Gewicht, gelöst hat) u. 0,4 Viscose zu. Nach 2½ Stdn. ist die Temp. auf 28° gestiegen, ohne Viscosezusatz dagegen auf 39°. (F. P. 890 741 vom 4/2. 1943, ausg. 16/2. 1944. D. Prior. 4/2. 1942.) PROBST. 7237

\* **Imperial Chemical Industries Ltd.**, *Herstellung von Kunstkautschuk* durch Polymerisieren von *Chlor-2-butadien-(1.3)* in wss. Emulsion mit einem langkettigen aliph. Sulfat als Emulgiermittel u. Koagulieren des Latex mit einem Al-Salz, wie Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, das eine Wasserlöslichkeit von wenigstens 1% bei der Koagulationtemp. aufweist. (E. P. 570 234, ausg. 28/6. 1945.)

PANKOW. 7237

**B. F. Goodrich Co.**, übert. von: **Benjamin M. G. Zwickler**, Akron, O., V. St. A., *Stabiler Kunstkautschuklatex*, der als Film mit verbesserten Eigg. abgeschieden werden kann, durch Verwendung einer Mischung aus einem koll. Elektrolyten (I) u. einem nicht ionisierbaren, aber wahre wss. Lsgg. bildenden Stoff (II) als Emulgiermittel. I sind wasserlös. Seifen, wie Na-Oleat, -Myristat, -Laurat, -Laurylsulfat, -Isopropyl-naphthalinsulfonat, K-Palmitat, Hymolalsulfat, Diäthylaminoäthyleylamidhydrochlorid u. Trimethylcetylammoniummethylsulfat. II sind *Polyätheralkohole*, wie man sie durch Kondensation von Alkoholen mit 10—18 C oder Verb. mit einer Alkarylgruppe, wie einer Isopropylphenyl- oder Diisopropyl-naphthylgruppe, mit Äthylenoxyd erhält (s. A. P. 2 222 967; C. 1941. II. 2386). Solche Prodd. sind als Triton NE, Igepal C oder Emulphor O im Handel. Ferner kann niedrigmol. *Polyvinylalkohol* angewandt werden. Man kann H vor oder nach der Polymerisation von *Butadien*, *Isopren*, *Chloropren* oder deren Mischungen mit Styrol, Isobutylen, Acrylnitril, Methylacrylat, -methacrylat, Vinyläther oder -keton zusetzen. — Man polymerisiert 55 (Gewichtsteile) Butadien, 45 Acrylnitril, 0,35 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0,12 Na-Ferripyrophosphat, 0,6 Diisopropyl-dixanthogen u. ca. 250 einer wss. Lsg. von 0,8 zu 85% mit NaOH neutralisierter Myristinsäure u. 1,2 Triton NE 36 Stdn.; ohne Triton NE dauert es 69 Stunden. (A. P. 2 386 764 vom 9/9. 1941, ausg. 16/10. 1945.) PANKOW. 7237

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

**Pál Rom**, *Industrielle Pfefferminzöl-gewinnung in Ungarn im Jahre 1941*. Sachgemäß getrocknete Pfefferminze gab 0,99% flüchtige Öle ab. Zus. bzw. Konstanten: D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,8977; [α]<sub>D</sub> = -28,0°; n<sub>D</sub> = 1,4610; Löslichkeit in 70%ig. A. 2,9; Estermentholgeh. in Menthylacetat 3,1%; Gesamtmentholgeh. 47,2%; J-Br-Zahl nach WINKLER 55,9; J-Br-Zahl im acetylierten Öl 21,9; Abdampfrückstand 0,80%. (Kiserletügyi Közlemények [Mitt. landwirtsch. Versuchsstat. Ung.] 45. 81—89. 1942. Budapest, Kgl. ung. Vers.-Inst. für Heilpflanzenforschung. — Orig.: ung.; Ausz.: dtsch.)

BARZ. 7266

**S. A. Grenville**, Frankreich, *Parfümherstellung*. Die wirksamen Geruchsstoffe werden nicht wie bisher in Form von echten Lsgg., sondern nur in Form von koll. Lsgg. angewandt. Der Geruch der auf diese Weise hergestellten Parfüms soll bei Anwendung der gleichen Menge wirksamer Substanz stärker sein als der von echten Lsgg., weil bei diesen





sein. Andere Stoffe, wie Stärke, Citronensäure, Talk, Bolus alba, Phenole (die mit II unter Bldg. von Kondensationsprod. reagieren), können bereits während der Herst. von III zugefügt werden. Soll der Puder S enthalten, so ersetzt man I ganz oder teilweise durch Thioharnstoff (IV), gibt  $NH_4$ -, Alkali-, Erdalkalisulfide oder  $NH_4SCN$  zu. Außer I u. IV eignen sich auch Urethan, Semicarbazid, Alkylharnstoffe, Biuret, Guanidin, Melamin, Melam usw.; an Stelle von II Paraformaldehyd oder Acrolein. — Die Prodd. können mit anderen Pudern vermischt auf Salben, fettige, ölige, wachsartige, seifenartige Zubereitungen, Schleime, Emulsionen oder auf Kompaktpulver verarbeitet werden. — Beispiele. (F. P. 894 473 vom 6/5. 1943, ausg. 26/12. 1944. Schwz. Prior. 18/4. 1942.) DONLE. 7285

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

Herman Schreiber, Lansing, Mich., V. St. A., *Reinigung des Diffusionssaftes von Zuckerrüben unter Verwendung von proteolyt. Enzymen* mit einer anschließenden Behandlung mit Kalk u.  $CO_2$  bei 60—75°. — Man behandelt den rohen Diffusionssaft zuerst mit Pepsin u. labt ihn 30—180 Min. bei 50—60° stehen. Darauf wird der Saft auf 60—75° erwärmt u. mit 2—5%  $CaO$ , berechnet auf das Rübengewicht, versetzt. Durch Einleiten von  $CO_2$  bei 75—80° wird der Kalk gefällt; danach wird filtriert u. das Filtrat auf 75° erwärmt, mit  $CO_2$  behandelt, auf 90° erhitzt u. filtriert. Durch dieses Verf. werden fast alle Harze vor der Krystallisation des Zuckers aus der Lsg. entfernt. Dabei wird eine bessere Filtrierbarkeit der Lsg. u. eine erhöhte Reinheit u. Ausbeute des Zuckers erreicht. (A. P. 2 379 319 vom 4/12. 1942, ausg. 26/6. 1945.) F. MÜLLER. 7413

Alfred M. Thomsen, San Francisco, Calif., V. St. A., *Extrahieren von Zucker aus Melasse oder anderen unreinen zuckerhaltigen Lösungen*. Die eingedampften Lsgg. von zuckerhaltigen Pflanzen werden mit  $Ba(OH)_2$  behandelt, das gefällte Ba-Saccharat wird abfiltriert. Das einen Überschuß von  $Ba(OH)_2$  enthaltende Filtrat wird mit  $CO_2$  behandelt unter Abscheidung von  $BaCO_3$ . Das Ba-Saccharat wird mit  $CO_2$  umgesetzt unter Bldg. von  $BaCO_3$  u. Saccharose. Das gewonnene  $BaCO_3$  wird mit  $SO_2$  in  $BaSO_3$  umgewandelt, welches durch Erhitzen mit C zu BaS red. wird. Dieses BaS wird durch Rösten mit CuO oder ZnO entschwefelt u. dabei in  $Ba(OH)_2$  übergeführt, welches wieder zur Entzuckerung verwendet wird. — Das Verf. bietet die Möglichkeit, aus der entzuckerten Lsg. die darin enthaltenen Aminosäuren u. K-Verbb. zu gewinnen. — Zeichnung. (A. P. 2 380 087 vom 16/1. 1943, ausg. 10/7. 1945.) F. MÜLLER. 7419

Stichting Brandstof-Onderzoek (Erfinder: Frans Bloemen), Holland, *Hydrolyse von Cellulose- und Stärkematerial*. Das noch feuchte, gegebenenfalls zerkleinerte Material wird in Form von Kuchen von einer solchen Dicke, daß sie durchlässig bleiben u. sich durch einfache Mittel, z. B. einen Luftstrom, leicht abkühlen lassen, entweder (bei geringer Dicke) direkt mit konz. HCl-Gas, oder zunächst mit einer konz., fl. HCl (30—40%) u. dann mit HCl-Gas bis zur Erreichung der erforderlichen Konz., oder mit einer sehr konz. HCl (40—45%) behandelt, ohne daß es gerührt oder zerstoßen wird. Die Säure wird teilweise oder vollständig durch Auswaschen, z. B. mit W., wiedergewonnen u. dient zur Imprägnierung weiteren Ausgangsmaterials (vor der Behandlung mit HCl-Gas). Die verd. Waschwässer u. die zuckerhaltigen Fil. werden nacheinander durch mehrere Kuchen geschickt, damit die Verluste an Säure u. Zuckern so sehr als möglich red. u. konz. Zuckerlsgg. erhalten werden. Als Ausgangsstoff dient z. B. Torf. (F. P. 895 643 vom 31/10. 1942, ausg. 30/1. 1945.) DONLE. 7443

O. J. Meijer's Dextrinefabrieken N. V., Holland, *Verzuckerung von Stärke* mit verd. wss. Säure, wobei eine Stärkesuspension unterhalb des Flüssigkeitsniveaus, in dem Umwandlungsgefäß zweckmäßig am Boden in die sd. Säurelsg. eingetragen wird. Dadurch wird eine schnelle u. gute Durchmischung der Stärkesuspension mit der Säure erreicht. Das Verzuckerungsgefäß ist mit Rührwerk versehen u. besitzt am Boden eine Dampfheizschlange, welche die einlaufende Stärkesuspension sofort erwärmt. Die Umsetzung beträgt 97 Gewichts-% Glucose aus 100 Teilen Stärke. (F. P. 891 512 vom 25/2. 1943, ausg. 9/3. 1944. Holl. Prior. 17/4. 1942.) F. MÜLLER. 7443

Heinrich Scholler, Deutschland, *Gewinnung von Glucosehydrat aus wässrigen Glucoselösungen, besonders aus Stärkehydrolysaten und Holzzuckersirupen*. Man bewirkt die Krystallisation durch Animpfen unter mäßigem Rühren u. graduellem Temperaturabfall, der mehr als 20—25° betragen soll. Als Ausgangstemp. rechnet man diejenige, bei welcher man sich im eigentlichen Gebiet der Krystallisationsbedingungen befindet, d. h. die Temp., bei der man das Impfmater. zusetzt. — Z. B. senkt man die Temp. innerhalb einiger Tage von einem Anfangswert zwischen 45 u. 30° bis in die Nähe des E. der Lsg. (bis auf ca. 10°). Der tägliche Temperaturfall beträgt z. B. 3—7°. Die Konz. der anfallenden Krystalle wird dadurch herabgesetzt, daß man einen Teil derselben laufend entfernt; der von Krystallen befreite Sirup wird in die Krystallisiervorr. zurückgeleitet. Die Krystall-



konz. soll zwischen 30 u. 60%, am besten bei 40% (in g Krystalle pro 100 g M.), gehalten werden. Als Impfmateriale kann man Krystalle, die sich bei niedriger Temp. (10°) abgeschieden haben, verwenden. — Beispiele. (F. P. 894 791 vom 18/5. 1943, ausg. 5/1. 1945. D. Prior. 21/5. 1942.) DONLE. 7443

\* Tate & Lyle Ltd. und Hubert C. S. De Whalley, England, Herstellung von Invertzuckerlösungen. Gewöhnliche Zuckerslg. wird durch ein granuliertes Material, wie Knochenkohle, welches Invertase adsorbiert hat, hindurchgeleitet. Dabei findet neben der Inversion gleichzeitig eine Entfärbung der Lsg. statt. (E. P. 564 270, ausg. 20/9. 1944.) F. MÜLLER. 7443

Corn Products Refining Co., New York, übert. von: Thomas J. Schoch, La Grange, Ill., V. St. A., Herabsetzung der Gelatinierungstemperatur von Stärke durch Erhitzen in Ggw. von W. nach Zusatz eines gesätt. einwertigen aliph. Alkohols mit 1—6 C-Atomen, z. B. Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl- u. n-Amylalkohol, Isobutyl-, Diäthyl-, tert.-Amylcarbinol, n-Hexylalkohol. — 35 g Maisstärke werden in 450 cm<sup>3</sup> W., welches 31,5 cm<sup>3</sup> Butanol enthält, suspendiert u. unter Rühren bei allmählich steigenden Temp. erhitzt. Dabei gelatiniert die Stärke bei 54—62° u. gibt bei 62° eine Paste. (A. P. 2 386 509 vom 29/11. 1943, ausg. 9/10. 1945.) F. MÜLLER. 7449

\* J. T. Strukow und W. P. Plotnikowa, l-Sorbose wird durch Vergärung von Sorbit mit *Acetobacter suboxidans* erhalten. Das Reaktionsgemisch versetzt man zur Verhinderung der Schaumbldg. u. zur Unterstützung des n. Ablaufs des Oxydationsverf. mit Aktivkohle. (Russ. P. 67 565, ausg. 31/12. 1946.) ROICK. 7461

## XV. Gärungsindustrie.

Jean Savard, Über die Hydrolyse der Erdnußschale. Die Analyse der Schalen von Senégalerdnüssen ergab 13,2% W., 2,8% Asche, 5,0% in A. lösl. Harze, 5,3% in W. lösl. Komponenten, 39,4% Lignin u. 45—50% Cellulose. Der Geh. an letzterer beträgt weniger als der fast doppelt so leicht hydrolysierbaren Schalen amerikan. Erdnüsse u. der einiger europäischer Hölzer. Die maximale Ausbeute an reduzierenden Zuckern erreichte 17%, bezogen auf die trockenen Schalen, was ungefähr 23% der insgesamt enthaltenen Cellulose entspricht, u. konnte um 70% erhöht werden, wenn die Lsg. erneut auf die gleiche Menge frischer Schalen einwirkte. Die Ausbeute wuchs mit der Säurekonz. bis 0,72 n; darüber begann Zers. der Zucker. Von den gewonnenen Zuckern waren nur 27% vergärb. Bei Hydrolysen im Autoklaven, konnte mit steigender Temp. u. Konz. in immer kürzerer Reaktionsdauer der erstrebte Wert 1 für das Verhältnis vergärbare Zucker zu Gesamtzucker erreicht werden. Maximal wurden bei einer Hydrolyse 13,4% vergärbare Zucker erhalten neben 1% Pentosen u. 4,8% Furfurol (sämtliche Werte in Glucose ausgedrückt). Wurde zweimal bei 180° mit 0,5 n Schwefelsäure im Autoklaven hydrolysiert, so wurden 18% vergärbare Zucker gewonnen. (Istanbul Üniv. fen Fak. Mecmuası [Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul]. Ser. A 8. 62—79. Jan. 1943.) LINDENBERG. 7506

Em. Miège, Die Verwendung von Zuckermais und Zuckerhirse als zuckerhaltige alkoholliefernde Pflanzen. Überblick über Geschichtliches, Zus., Anbau u. Verwendung (Ausbeute an A. u. Rentabilität) von Zuckermais u. Zuckerhirse in Frankreich u. seinen Kolonien. — 46 Literaturzitate. (Rev. Bot. appl. Agric. trop. 20. 329—42. Mai. 419—35. Juni. 483—96. Juli. 594—615. Aug./Sept. 1940. Marokko, Service des Recherches Agromonomiques.) BARZ. 7536

R. Monnet, F. Sabon und H. Grignon, Cadmiumbehälter und Nahrungsmittelhygiene. I. Mitt. Übergang des Cadmiums in Wein und Bier. Veranlassung zu der Unters. gab eine Vergiftung von 300 Personen nach dem Gennß von Rotwein, der in mit Cd ausgekleideten Gefäßen gestanden hatte. — Die Nachprüfung ergab, daß Wein u. Bier Cd zu lösen vermögen. Eine colorimet. Bestimmungsmeth. wird beschrieben. (Ann. pharm. franç. 4. 242. Okt./Dez. 1946.) HOTZEL. 7554

A. Miermeister, Über die Zusammensetzung von Traubensüßmosten des Jahrgangs 1949. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 86. 78—83. Juli/Aug. 1943. Berlin-Charlottenburg, Preuß. Landesanstalt für Lebensmittel-, Arzneimittel- u. gerichtl. Chem.) GRIMME. 7570

Georges Meunier und Philippe Naldi, Frankreich, Verzuckerung von Cellulosematerial durch Säurehydrolyse u. Vergärung der erhaltenen Zuckerslg., bes. nach teilweisem Eindampfen. Es wird z. B. auf Buttersäure vergoren u. die freie Säure mittels Kalk oder CaCO<sub>3</sub> in das Kalksalz übergeführt. Das bei der Gärung als Nebenprod. gebildete NH<sub>3</sub> wird durch Zusatz von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> übergeführt u. als solches aus der Lsg. durch Eindampfung gewonnen. Die anfallende Lsg. wird danach mit Kalk versetzt, um buttersaures Ca zu bilden. — Zeichnung. (F. P. 891 157 vom 21/7. 1942, ausg. 29/2. 1944.) F. MÜLLER. 7511

**Robert Gazagne**, Frankreich, *Fraktionierkolonne mit Kondensator zum Destillieren von Alkohol*. Der kondensierte Alkohol dient als Kühfl. für den Plattenkondensator, welcher z. B. mit gelochten Platten oder mit Rieselvorr. versehen ist u. worin die Dämpfe im Kontakt mit der Waschl. kondensiert werden. — Zeichnung. (F. P. 908 456 vom 12/7. 1944, ausg. 10/4. 1946.) F. MÜLLER. 7537

\* **Honorary Advisory Council for Scientific and Industrial Research**, übert. von: **George A. Ledingham** und **Gordon A. Adams**, *Butylenglykol*. Wss. Maischen aus Weizen, Gerste oder Mais werden unter Dampfdruck sterilisiert, bei 30—35° mit 2—10% einer *Bacillus polymyxa*-Kultur beimpft u. bei der gleichen Temp. vergoren. Aus den vergorenen Maischen kann dann das Glykol gewonnen werden. (Can. P. 435 716, ausg. 9/7. 1946.) ROICK. 7579

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

**Endre Szabó**, *Veränderungen von Weizen und Weizenmehl während des Lagerns*. Das Erweichen des Teiges steht im engen Zusammenhang mit der Diastaseaktivität des Mehles. Im vollreif geernteten, während des Lagerns mehrere Monate lang nachgereiften Weizen findet sich größtenteils Zymogen u. nur wenig akt. Amylase. Das Mengenverhältnis der beiden zueinander schwankt sehr. Da es im Frühjahr, wenn die Samen Keimungsneigung zeigen, an der nötigen Feuchtigkeit fehlt, nimmt die Menge der akt. Amylase zu. Diese Änderung der Diastaseaktivität beobachtet man auch im während des Herbstes bereiteten Mehl, jedoch sehr viel schwächer. Im Interesse guter Mehlqualität u. Brotausbeute mahlt man den Weizen zweckmäßig im sogenannten Ruhezustand. (Kisérletügyi Közlemények [Mitt. landwirtsch. Versuchsstat. Ung.] 45. 102—06. Pécs, Kgl. Ung. Landw. Vers.-Station. — Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.) BARZ. 7670

**T. Moran**, **C. R. Jones** und **F. C. Webb**, *Die Reinigung getrockneter Kartoffeln in Scheiben, die teilweise verkohlt oder angebrannt sind*. Wenn man die sonst zum Trocknen von nassen Zuckerrübenschnitzeln benutzten Trommeltrockner zur Trocknung von Kartoffeln in Scheiben für Tierfütterung heranzieht, ist wegen der starken Hitzeinw. ein Teil des Fertigprod. angebrannt bis verkohlt. Die verfärbten Anteile sind trockener u. spröder als die in der Farbe unveränderten Anteile. Der verschied. Grad der Sprödigkeit wird systemat. ausgenutzt, um auf dem Wege einer vorsichtigen Zerkleinerung mit anschließender Sichtung u. Aspiration eine Scheidung herbeizuführen. Auf diese Weise gelingt es, ein Präp. für menschliche Ernährung zu gewinnen, das bis zu 78% des Gesamtprod. ausmacht. (J. Soc. chem. Ind. 62. 163—65. Okt. 1943. St. Albans, Cereals Res. Station and Ministry of Food, Dehydration Div.) TÄUFEL. 7678

**G. Kaess**, *Gas-Kaltlagerung von Eiern*. Neben der genauen Einhaltung des Luftzustandes hat sich die zusätzliche Änderung der Zus. der Atmosphäre als förderlich erwiesen. Bei den durchgeführten Verss. einer Kaltlagerung von Eiern bei einer Temp. von rund 0° u. einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 80% ermöglicht das weitere Einstellen bestimmter CO<sub>2</sub>-Geh., die Erhaltung des Frischzustandes der Eier gegenüber der Kaltlagerung in Luft weitgehend zu verbessern. Z. B. betrug der Ausfall durch Fäulnis nur 0,1% nach 9 Monaten Einlagerung bei 0° in einem Gas aus 70% CO<sub>2</sub> u. 30% Luft. Die mit CO<sub>2</sub>-Luft-Gemischen erzielten Ergebnisse konnten bei Ersatz des Luftanteils durch N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> oder Ar nicht verbessert werden; bei starker Erhöhung des O<sub>2</sub>-Geh. über 21% wurden die Ergebnisse schlechter. Bei der Gas-Kaltlagerung dürfen die Eier nur wenige Tage alt sein. (Z. Ver. dtsh. Ing. 88. 580—82. 14/10. 1944. München, Inst. für Lebensmittelorschung.) HABEL. 7754

**J. Brooks** und **J. R. Hawthorne**, *Trockenei*. IV. Mitt. *Zusatz von Kohlenhydraten zum Eibrei vor dem Trocknen. Eine Methode zur Verzögerung von Lagerveränderungen bei hohen Temperaturen und zur Verbesserung der Triebkraft von Sprühtrockenei*. (III. vgl. C. 1945. I. 615.) Ausgehend von der Beobachtung, daß die beim Trocknen an der Struktur von Proteinen vor sich gehenden Veränderungen durch Zusatz von Saccharose u. bes. von Lactose verzögert werden, werden analoge Verss. mit Trockenei (Trocknen durch Versprühen) angestellt. Der Effekt der Zusätze wird durch Best. des in 10% ig. KCl-Lsg. lösl. Eiweißanteiles sowie der Triebkraft (beim Backen) u. der Schlagfähigkeit (Schaumbldg.) in Abhängigkeit von der Lagerzeit u. Lagertemp. gemessen. Lactose erweist sich als bes. wirksam. Die Eiweißschutzwrkg. wird auf die mögliche Bldg. von relativ beständigen Protein-Kohlenhydrat-Komplexen zurückgeführt; andererseits wird vermutet, daß durch die Ggw. von Zucker die Wasserverhältnisse in den vorliegenden Stoffsystemen verändert werden. (J. Soc. chem. Ind. 62. 165—67. Okt. 1943. Cambridge, Low Temperature Station for Res. in Biochemistry and Biophysics.) TÄUFEL. 7754

**R. Heiss**, *Verwertung der Molke für die menschliche Ernährung*. Allg. Überblick über die verschied. Verwendungsmöglichkeiten von Molke. (Z. Ver. dtsh. Ing. 89. 17—18. 6/1. 1945. München.) HABEL. 7756



**Bruno Waeser und Rudolf Schenk, Molkenverwertung und vitaminreiche Molkenhefe.** An Hand von 121 Literaturstellen wird der gesamte Fragenkomplex krit. besprochen. Besonderer Hinweis auf das den Vff. geschützte Polyvit-Verf. einer Molkenverfeinerung. (Chemiker-Ztg. 68. 120—25. 12/7. 1944. Straußberg b. Berlin, u. Köln-Bickendorf.)

SCHINDLER. 7756

**Demeter, Neuere Erfahrungen und Probleme auf dem Gebiet der Milchbakteriologie.** (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 144. 154—68. 15/8. 1939. München-Weihenstephan, Süddeutsche Forschungsanstalt für Milchwirtschaft.)

BARZ. 7756

**M. Seelemann, Vorkommen und biologisches Verhalten von tier- und menschenpathogenen Streptokokken in der Milch.** (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 144. 174—87. 15/8. 1939. Kiel, Preuß. Vers.- u. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft.)

BARZ. 7756

**A. T. R. Mattick, E. R. Hiscox, E. L. Crossley, C. H. Lea, J. D. Findlay, J. A. B. Smith, S. Y. Thompson, S. K. Kon und J. W. Egdell, Der Einfluß der Vorerhitzungstemperatur, der Reinigung und der bakteriologischen Beschaffenheit der Rohmilch auf die Haltbarkeit von Vollmilchpulver, getrocknet nach dem Kestnersprühprozeß.** Gemeinschaftsarbeit zum Studium der chem., physikal., ernährungsphysiol. u. bakteriolog. Eigg. von Milchpulver u. seines Verh. bei der Lagerung in Abhängigkeit von der Behandlung der Rohmilch (Sauberkeit u. Sterilität der Betriebsanlage) u. von der Herst. des Milchpulvers. Die Verss. wurden im fabrikator. Ausmaß in einer modernen KESTNER-Anlage (Skizze vgl. Original) aus nichtrostendem Stahl, deren Kupferteile verzinkt waren, unter geringstmöglicher Veränderung des Fertigungsganges [Reinigungszentrifuge, Pasteurisierung (110—115° F {43—46° C}), Vorerhitzung (165 bzw. 190° F {74 bzw. 88° C}), Konz. auf 42% Trockenmasse (115—120° F {46—49° C}), Sprühtrocknung, Siebung, Abfüllung in sterilisierte Weißblechbehältnisse] vorgenommen u. ihre Ergebnisse im Jahre 1943 in die Praxis eingeführt. Rohmilch, pasteurisierte Milch u. Trockenpulver wurden in jedem Fabrikationsgang untersucht. Da Dauer u. Höhe der Vorerhitzung der Milch die Lagerfestigkeit des Trockenpulvers wesentlich beeinflussen, wurde dieser Tatsache experimentell weitgehend Rechnung getragen. Geprüft wurden Geh. an Feuchtigkeit, Löslichkeit, Geruch u. Geschmack, Vorhandensein freier Sulphydrylgruppen bzw. von flüchtigem H<sub>2</sub>S, Geh. an Cu. Übereinstimmend wird festgestellt, daß höher vorerhitzte Milch eine prakt. nicht ins Gewicht fallende Verminderung der Löslichkeit des Pulvers sowie einen gewissen „Kochgeschmack“ im Gefolge hat, im übrigen aber zu Prodd. erheblich gesteigerter Lagerfestigkeit führt. Dies wird sowohl auf die durch die höhere Temp. verursachte Inaktivierung oxydierend wirkender Enzyme (milcheigen oder aus Bakterien stammend) sowie auf die Freilegung von Sulphydrylgruppen mit fettantioxygener Wrkg. zurückgeführt. Bei der bakteriolog. Prüfung zeigt sich, daß Qualität der Rohmilch, Sauberkeit der Fabrikationsanlage u. Höhe der Vorerhitzung die Flora wesentlich beeinflussen; bei 165° F dominieren Mikrokokken über Streptokokken, bei 190° F überwiegen Streptokokken u. Sporenträger. Die Prüfung der verschiedenen vorerhitzten Milch u. der daraus hergestellten Trockenmilch lehrt, daß hinsichtlich der Säuerung kein Unterschied zu beobachten ist, daß bei 165° F Amylase wirksam bleibt, bei 190° F aber unwirksam wird, daß der Nachw. der Lipase auf experimentelle Schwierigkeiten stößt. Phosphatase übersteigt mitunter den zulässigen Höchstwert bei 165° F, nicht aber bei 190° F. Es zeigt sich, daß die bei Milch angewandten Methoden der Enzymprüfung auf Milchpulver nicht ohne weiteres übertragbar sind. Die Vorerhitzung der Milch auf 190° F wirkt sich an Vitamin A, B, C, an Carotin u. Riboflavin nicht stärker zerstörend aus als diejenige auf 165° F. Beim Lagern ist die relative Stabilität von Vitamin A u. C sowie von Carotin beim Pulver von 190° F erhöht. Der Abfall an Vitamin C ist bei der aus Pulver von 165° F wiederhergestellten Milch größer als bei derjenigen aus Pulver von 190° F. In Parallele mit dem Vitamin-C-Abfall vollzieht sich das Auftreten des „talgigen“ Geschmackes bei der rekonstituierten Milch wesentlich rascher bei Pulver von 165° F als bei denen von 190° F. (J. Dairy Res. 14. 116—59. März 1945. Reading, Univ., National Inst. for Res. in Dairying; Yeovil, Aplin & Barrett, Ltd.; Cambridge, Low Temperature Res. Stat.; Kirkhill, Ayr, Hannah Dairy Res. Inst.; Bristol, Univ.)

TÄUFEL. 7756

**J. D. Findlay, Constance Higginbottom, J. A. B. Smith und C. H. Lea, Die Wirkung der Vorerhitzungstemperatur auf den Bakteriengehalt und die Lagerfestigkeit von nach dem Krauseverfahren durch Versprühen getrocknetem Vollmilchpulver.** Ausgehend von der Tatsache, daß sich die Vorerhitzung der Milch in Abhängigkeit von der Temp. in vorteilhafter Weise auf den Bakteriengeh. u. die Lagerfestigkeit der Trockenmilch auswirkt, werden Verss. nach dem KRAUSE-Trockenverf. ausgeführt, um dessen spezif. Einfl. kennenzulernen. Es wird bes. als Ziel aufgestellt, jene günstigste Vorerhitzungstemp. zu finden, die bei minimaler Verursachung eines „Kochgeschmackes“ ein Trockenprod.

maximaler Lagerfestigkeit liefert. Die bakteriolog. Prüfung (vgl. Original) läßt erkennen, daß die Vorerhitzung auf 190 oder 200° F (88 oder 93° C) den Bakteriengeh. in der Milch sowie in der kondensierten Milch weitgehend vermindert, während er mit fallender Temp. (bis herab zu 160° F (82° C) geprüft) zunehmend höher bleibt. Das analoge Ergebnis wird bei dem aus der entsprechend behandelten Milch hergestellten Sprühtrockenpulver erhalten. Die sinnesphysiol. u. chem. Prüfung der Trockenmilchproben, aufbewahrt in verschied. Behältnissen bei 47, 37 u. 15° bzw. bei Zimmertemp., führt zu folgenden Hauptergebnissen: Im frischen Zustand hat das Milchpulver aus auf 180° F (71° C) erhitzter Milch den besten Geschmack; dasjenige von 190 u. 200° F zeigt eben erkennbaren „Kochgeschmack“, dasjenige von 160 oder 170° F (71 oder 77°) schmeckt leicht „taligig“; es hat offenkundig während der Trocknung Sauerstoff aufgenommen u. ist leicht oxydiert. Mit abnehmender Vorerhitzungstemp. fällt der Geh. an flüchtigen Schwefelverbindungen. Die Löslichkeit der Milchpulver von 180, 190 u. 200° F zeigt prakt. keine Unterschiede. Bei der Aufbewahrung bei Zimmertemp. oder bei 15° halten sich die Proben von 190 u. 200° F ca. 5 mal, die von 180° F ca. 3 mal länger als die von 160 u. 170° F; bei höherer Lagertemp. werden die Unterschiede noch größer. Spuren von Kupfer beeinträchtigen die Lagerfestigkeit in entscheidender Weise. Der entscheidende Faktor für die bessere Haltbarkeit der auf höhere Temp. vorerhitzten Milch ist die dabei erfolgende Freilegung von SH-Gruppen; das Auftreten des „Kochgeschmackes“ dürfte auf eben dieselbe Ursache zurückzuführen sein. (J. Dairy Res. 14. 378—99. Juni 1946. Kirkhill, Ayr, Hannah Dairy Res. Inst.; Cambridge, Low Temperature Res. Stat.)

TÄUFEL 7756

**E. Zariņš** und **J. Blumbergs**, *Über die Vertiefung der Butterober-schichtfarbe bei der Aufbewahrung*. Durch vergleichende Unterss. wurde festgestellt, daß die Verdunstungsgeschwindigkeit des W. der Vertiefung der Butterober-schichtfarbe proportional ist. Bei UV-Bestrahlung wurde ebenfalls eine Farbvertiefung beobachtet (autoxydative Veränderung der Butterfarbstoffe?), die aber nur sehr gering war. Die Veränderung der Ober-schichtfärbung war bei mit natürlichen u. bei mit synthet. Farbstoffen gefärbter Butter gleich. Das Verschwinden des W. in der Butterober-schicht wurde auch mkr. nach-gewiesen (Abb.). Die Ggw. von NaCl verhindert entsprechend der Dampfdruckerniedrigung die Vertiefung der Ober-schichtfarbe. Weiter wurde der Einfl. des Knetens, der Temp., verschied. Pergamentpapiere u. Metallfolien auf die Bldg. der tiefer gefärbten Ober-schicht geprüft. Derartige Ober-schichten sind zunächst nicht ranzig, sondern eher gegen Ranzig-keit weniger empfindlich. (Latvijas Univ. Raksti [Acta Univ. Latviensis], chem. Ser. 5. 1—54. 1940. Riga, Univ., Labor. für Lebensmittelchem.) SCHWABOLD. 7758

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

**József Sós**, *Der wirtschaftliche und ernährungsphysiologische Wert des Mohnsamens*. Den ernährungsphysiol. Wert des Mohnsamens zeigt seine Zus.: 550 Kalorien in 100 g; 19,8(%) Eiweiß; 1,4 Amide; 44,0 Fett; 15,3 Kohlenhydrate (davon 3,3 Pentosane); 7,9 Rohfaser; 5,2 Mineralstoffe; 5,8 Wasser. Der Mineralgeh. setzt sich zusammen wie folgt: 1400 (mg-%) Ca, 760 P, 630 K, 320 Mg, 250 Cl, 80 Si, 45 Na, 43 S, 17 Fe. (Kisérletügyi Közlemények [Mitt. landwirtsch. Versuchsstat. Ung.] 45. 97—101. 1942. Buda-pest, Kgl. Ung. Staatl. Hygien. Inst. — Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.) BARZ. 7894

**István Jakobey**, *Über die richtige Ausführung der Fettbestimmung mit dem Refraktometer*. Kurzer Überblick über die refraktometr. Meth. der Fettbest. mit Bromnaphthalin. Zur Erzielung genauer u. zuverlässiger Ergebnisse ist es zweckmäßig, je nach den ab-gewogenen Mengen verschied. Veränderungen der Brechungsindices zu verwenden. Deren Ausmaß wird bestimmt, indem man den Brechungsindex des reinen Öles des zu untersuchenden Stoffes gleich 100% bzw. annähernd 100% setzt, durch Veränderung des Wertes in der GLADSTONE-DALESchen Formel. — Der Ultrathermost nach HÖPPLER bewährt sich sehr gut. — Bei der refraktometr. Best. des Ölgeh. von Ricinusamen bearbeitet man zweckmäßig eine abgewogene Menge mit einem harten Gegenstand, bis sich die Schale mit dem Nabel löst. Das Innere der Samen wird in einer Porzellanschale zu Brei zerrieben u. davon werden 0,4—0,5 g abgewogen. Der Wassergeh. wird im Sameninneren u. in der Schale bestimmt. (Kisérletügyi Közlemények [Mitt. landwirtsch. Versuchsstat. Ung.] 45. 123—27. 1942. Szeged, Kgl. Ung. Vers.-Anstalt für Hanf-, Flachs-bau u. Pflanzenöle. — Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.) BARZ. 7931

**C. H. Lea**, *Die Bestimmung des Peroxydwertes von Nahrungsfetten und -ölen: Die jodo-metrische Methode*. Als auf die Best. des Peroxydwertes von Nahrungsfetten nach der jodometr. Meth. einflußnehmende Faktoren werden theoret. u. experimentell erörtert



Geh. an Sauerstoff u. W. in den benutzten Reagenzien, Reaktionszeit u. -temp. sowie Einwaage an Fett. Wenn auch weniger wirksam als bei der photometr. Ferrosalzmeth. nach CHAPMAN u. MCFARLANE (Canad. J. Res., Sect. B 21. [1943.] 133), so ist der Einfl. des Luftsauerstoffes doch auch bei dem jodometr. Verf. recht beachtlich u. muß ausgeschaltet werden. Demgegenüber sind die sonst als Hauptfehlerquellen betrachteten Faktoren: unvollständiger Umsatz der stabilen Peroxyde, vorzeitige Zers. labiler Peroxyde, mögliche Anlagerung von Jod an die olefin. Lückenbindung der ungesätt. Fettsäuren, von geringerer Bedeutung, vor allem bei Reihenvers. unter gleichbleibenden Bedingungen. Unter Berücksichtigung aller Umstände u. Überprüfung der anderen jodometr. Arbeitsweisen gelangt Vf. zu einer gegenüber seinen früheren Angaben abgeänderten analyt. Vorschrift, die, entweder bei Zimmertemp. oder in der Hitze durchgeführt, sehr gut reproduzierbare u. zuverlässige Ergebnisse liefert. Das auf empir. Grundlage beruhende Verf. gewinnt dadurch integrierend an Wert. *Arbeitsweise „kalt“*: 1 g Öl (bei höherem Peroxydwert weniger) wird in den Seitentubus eines Spezialkolbens (vgl. Original) eingewogen. Man gibt, abgetrennt vom Öl, in den Kolben 20 cm<sup>3</sup> Eisessig-Chlf. (3:2) u. dann 1,2 cm<sup>3</sup> gesätt. KJ-Lsg., entfernt den Sauerstoff unter Durchleiten von luft-u. sauerstoff-freiem Stickstoff oder Kohlendioxyd (15 Minuten). Dann mischt man Fett u. Lösungsmittelgemisch u. stellt den Kolben für 1 Stde. in einen dunklen Raum. Man setzt 30 bis 50 cm<sup>3</sup> dest. H<sub>2</sub>O zu u. titriert mit 0,002—0,01 n Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Stärke als Indicator. *Arbeitsweise „heiß“*: Ausführung wie vorst. bis zur Entfernung des Sauerstoffes. Der verschlossene Kolben wird im sd. Wasserbad erhitzt, bis Lösungsmitteldämpfe auftreten (30 Sekunden). Dann wird der heiße Kolben für 2 Min. im Thermostaten bei 77° gehalten, unter der fließenden Wasserleitung abgekühlt, mit dest. H<sub>2</sub>O versetzt, abgekühlt u. titriert. (J. Soc. chem. Ind. 65. 286—91. März 1946. Low Temperature Station for Res. in Biochemistry and Biophysics, Univ. of Cambridge and Dep. of Sci. and Industrial Res.)

TAFEL 7932

\* **American Cyanamid Co., Dipentaerythritester.** Triglyceridfette u. -öle werden in Verb. von höherem Mol.-Gew. umgewandelt, indem man sie mit Dipentaerythrit erhitzt u. gleichzeitig das während des Erhitzens entstandene Glycerin durch ein Esteraustauschverf. mit dem Dipentaerythrit aus dem Reaktionsbereich entfernt. (E. P. 556 830, ausg. 25/10. 1943.)  
RATZ. 7911

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Carbonsäuren mit verzweigter Kette und ihre Derivate** erhält man dadurch, daß man auf gesätt. aliph. Ketone mit wenigstens 4 C-Atomen u. mit wenigstens einer der Ketogruppe benachbarten CH<sub>2</sub>-Gruppe in der Weise Cl<sub>2</sub> oder Br<sub>2</sub> einwirken läßt, daß mindestens 2 Halogenatome in jedes Mol. eintreten, u. darauf die halogenierten Prodd. mit alk. Mitteln behandelt. Als Ketone kann man z. B. verwenden: Methyläthylketon, Diäthyl-, Dipropyl- u. Dibutylketon sowie die Gemische von Ketonen, die man durch Ketonisieren von natürlichen oder synthet. Fettsäuren erhält. Nach der in üblicher Weise erfolgten Halogenierung erhält man durch Behandlung mit wss. oder alkoh. Lsgg. von Alkalien Carbonsäuren mit verzweigter Kette, die dieselbe Anzahl von C-Atomen besitzen wie das Ausgangsketon. Durch Behandlung mit Ammoniak oder einem prim. oder sek. Amin an Stelle des Alkalis werden Amide von Säuren mit verzweigter Kette u. mit alkoh. Lsgg. von Alkalialkoholaten oder tert. Aminen Ester von Säuren mit verzweigter Kette erhalten. — Viele der erhaltenen Säuren, Ester oder Amide findet als Zwischenprodd. Verwendung. Die Alkalisalze der Säuren mit verzweigter Kette, die 10—20 C-Atome enthalten, sind vermöge ihrer reinigenden u. schaumbildenden Eig. ausgezeichnete Seifen, u. die Säuren selbst können als Ersatzmittel für Oleinsäure dienen. 4 Beispiele erläutern das Verfahren. (F. P. 893 376 vom 8/4. 1943, ausg. 7/6. 1944. D. Prior. 10/4. 1942.)  
ROICK. 7915

\* **Deutsche Hydrierwerke Aktiengesellschaft, Herstellung von Waschmitteln.** Man verarbeitet wasserlös. Salze von Carbonsäuren mit Ätherfunktion von der allg. Formel (R·O)<sub>x</sub>·R'·COOH, in der R einen organ. Rest von 4 oder mehr C-Atomen, R' einen gegebenenfalls substituierten Alkylenrest u. X die Zahlen 1 oder 2 bedeuten, im Gemisch mit wasserlös. u. hochpolymerisierten Vinylverb. oder mit Polymerisationsprodd. aus Alkylenoxyden oder mit Kondensationsprodd. aus Aldehyden u. cycl. Amidinen, Harnstoff oder seinen Deriv. allein oder zusammen mit anderen für Seifen geeigneten Verb. in bekannter Weise zu Riegeln, Stangen, Flocken, Plättchen, Häutchen oder dgl. Die mit Alkalien, Erdalkalien, NH<sub>3</sub> oder organ. Basen erhältlichen wasserlös. Salze dieser Carbonsäuren reagieren in wss. Lsg. neutral; sie wirken sehr günstig auf die Haut, vertragen sich mit Säuren besser als die gewöhnlichen Seifen, rufen keine Korrosion an metall. Gegenständen hervor, vertragen sich mit quaternären NH<sub>4</sub>-Salzen u. wirken selbst desinfizierend. Zwecks Verformung setzt man den Erzeugnissen Bindemittel, bes. wasserlös. Verb. aus Celluloseestern, Cellulosecarbonsäuren oder Cellulosesulfonsäuren mit Ätherfunktion, zu;

gleichzeitig kann man Mineralien in fein verteilter Form mitverwenden. Man vermischt die Lsgg. der Carbonsäuresalze mit Ätherfunktion, vorzugsweise in W., sowie die Polymerisations- oder Kondensationsprodd., die Bindemittel u. Mineralsubstanzen miteinander durch Rühren, Kneten oder Walzen u. erhitzt das Gemisch bis zur gewünschten Konsistenz; vor dem Verformen kann man Salze, wie Natriumcarbonat oder Natriumtartrat, Seifen, Lösungsm., Desinfektionsmittel, Säurebildner, Füllstoffe, Parfüms u. Überfettungsmittel zusetzen. Das Verformen erfolgt z. B. durch Pressen, Gießen oder Zerschneiden. Ausführungsbeispiele erläutern das Verfahren. (F. P. 897 518, ausg. 23/3. 1945.)

RAETZ. 7919

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Schweiz, Reinigungsmittel.** Von guter reinigender Wrkg. sind fl. Gemische, die mindestens eine anionakt. Verb. mit gutem Netzvermögen, mindestens einen araliphat. im arom. Kern substituierten Alkohol u. gegebenenfalls geeignete Lösungsmittel enthalten. Anionakt. Verb. mit gutem Netzvermögen sind Seifen, z. B. die Na-Salze höherer Fettsäuren, gegen Kalksalze beständige synthet. Waschmittel usw. Araliphat. im arom. Kern substituierte Alkohole sind die substituierten Benzylalkohole oder Tetrahydronaphthylcarbinole u. geeignete Lösungsmittel sind KW-stoffe, wie hydrierte Naphthaline, chlorierte KW-stoffe, aber auch Alkohole, Ätheroxyde des Glykols u. schließlich auch Wasser. — Mit den erhaltenen Gemischen kann man bes. vorteilhaft Textilien u. a. Gegenstände von Schmutzflecken befreien, indem man einige Zeit mit den beschriebenen Gemischen behandelt u. dann mit W. nachspült. — Man mischt bei 90–100° 6 (Teile) Olein, 12 eines Gemisches von Aryltetrahydro- $\alpha$ -naphthylcarbinol u. Aryltetrahydro- $\beta$ -naphthylcarbinol, 1,2 KOH u. 2 W., bis eine homogene M. erhalten wird, u. fügt dann nach dem Erkalten noch 1 A. hinzu. Zur Beseitigung von durch Fette verursachten Flecken verreibt man den zu reinigenden Gegenstand, z. B. ein Wollgewebe, mit dem Reinigungsgemisch, läßt ca. 30 Min. einwirken u. wäscht dann bei 50° mit Wasser. Nach dieser Behandlung sind die Flecken vollständig verschwunden. (F. P. 900 098 vom 24/11. 1943, ausg. 19/6. 1945. Schw. Prior. 11/11. 1942.)

ROICK. 7921

**Hercules Powder Co., Wilmington, Del., übert. von: Wm. F. Carson jr., Brunswick, Ga., V. St. A., Reinigungsmittel.** Das Mittel besteht aus Alkali- oder Ammonsalzen von sulfonierten Estern aus Pentaerythrit (I) u. hydrierten Harzen, die mindestens eine OH-Gruppe besitzen. Zu seiner Herst. erhitzt man 15 (Teile) I u. 100 Holzgummi mit der SZ. 165 in einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre 9 Stdn. auf 225° u. leitet dann bei 195° so lange CO<sub>2</sub> durch, bis eine SZ. von 15 erreicht ist. 200 des Reaktionsgemisches werden in 950 CCl<sub>4</sub> gelöst, die Lsg. auf 10° abgekühlt u. unter dauerndem Rühren 25 Chlorsulfonsäure zutropft. Dann wird CO<sub>2</sub> zur Vertreibung von HCl eingeleitet, bei 10° mit 15%ig. NaOH neutralisiert u. zur Trockne eingedampft, wobei ein gelbes wasserlös. Prod. entsteht. (A. P. 2 362 882 vom 18/7. 1942, ausg. 14/11. 1944.)

KALIX. 7921

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

**Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Deutschland, Verfahren zum Trennen von holzartigen Fasern.** Die Erfindung betrifft ein Verf. zum Trennen von aus holzartigen Fasern, wie Flachs, Grünflachs, Hanf, Grünhanf, Ramie, Nessel, Hopfenstengel usw., zusammengesetzten Erzeugnissen zum Zwecke der Gewinnung von Fasern, die sich auf Baumwollspinnmaschinen verspinnen lassen. Man behandelt den Faserstoff mit einer Lsg. von Chlorit, vorzugsweise Natriumchlorit, u. vorteilhaft bei erhöhter Temp. (40–70°) u. dann mit einer Alkalilsg., im allg. einer Ätzalkalilsg., u. ebenfalls vorteilhaft bei erhöhter Temperatur. Die Chloritbehandlung führt man zweckmäßig bei einem pH-Wert von unter 7,0 durch. Zur Nachbehandlung verwendet man am besten eine Lsg. von Ätznatron u. Peroxyd. Zweckmäßig unterwirft man den Faserstoff vor der Chloritbehandlung noch einer Behandlung, vorzugsweise mit einer Ätzalkalilsg., die ca. 5–10 g NaOH im Liter enthält, u. zwar vorteilhaft unter Druck, in welchem Falle man auf eine Nachbehandlung mit Alkali gegebenenfalls verzichten kann. (F. P. 894 463 vom 5/5. 1943, ausg. 26/12. 1944. D. Prior. 9/6. 1942.)

RAETZ. 7955

**Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Deutschland, Bleichung pflanzlicher, chlorophyllhaltiger Substanzen, wie Raphiarinde, Pandanstroh, Binsen, Palmblätter, gek. durch die Verwendung von Choriten als Bleichmittel.** Man arbeitet zweckmäßig in saurer Lsg. u. bei erhöhter Temp.; oft empfiehlt es sich, die Säure erst zuzusetzen, wenn die Chloritlsg. das Material ausreichend durchdrungen hat. Das Verf. kann mit einer vorausgehenden oder anschließenden Peroxydbleiche kombiniert werden. — Beispiele u. a. für die Bleichung von Hutstumpen aus Pandanstroh mit NaClO<sub>2</sub> in Ggw. von HCl u. Netzmittel, dann mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Ggw. von Na-Pyrophosphat u. NH<sub>3</sub>. (F. P. 892 836 vom 25/3. 1943, ausg. 22/5. 1944. D. Prior. 18/4. 1942.)

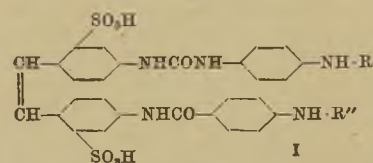
DONLE. 7955



**Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler**, Deutschland, *Verfahren zum Bleichen von Flachs- oder Rindenfasern*. Es wird ein Verf. zum Bleichen von Fasern aus Flachs oder Rinde, wie Leinen, Hanf, Jute usw., sowie aus Gemischen derartiger Fasern mit anderen Fasern, wie Baumwolle, beschrieben, nach welchem man das Fasergut in mehreren Arbeitsgängen mit verschied. Bleichmitteln behandelt. Der gegebenenfalls durch Einweichen oder Auslaugen vorbehandelte Faserstoff wird in einer ersten Phase mit Chlorit, vorzugsweise Natriumchlorit, u. zwar vorteilhaft in saurer Lsg., u. in einer zweiten Phase mit Peroxyd oder Hypochlorit in alkal. Lsg. behandelt. Zwischen der ersten u. zweiten Phase wird der Faserstoff in alkal. Lsg. ausgelaugt. Nach der zweiten Phase bleicht man ein drittes Mal, beispielsweise mit Peroxyd, Hypochlorit oder Chlorit. Den mit Chlorit behandelten Faserstoff unterwirft man alsdann einer auslaugenden oder bleichenden Nachbehandlung mit einem anderen Mittel, ohne die Fl. zu wechseln. Das Verf. wird an Hand von Ausführungsbeispielen erläutert. (F. P. 894 902 vom 25/5. 1943, ausg. 10/1. 1945. D. Prior. 8/6. 1942.)

RAETZ. 7955

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Optische Bleichmittel für Gewebe, Papier usw.*, bestehend aus Salzen von Verb. der allg. Formel I, in der R für



CO·R' oder OOC·R' u. R'' für H oder OOC·R' steht, während R' einen Alkyl- oder Arylrest bedeutet. Die Herst. erfolgt z. B. in der Weise, daß 4-Amino-4'-nitrostilben-2,2'-disulfonsäure mit p-Aminoacetanilid in den gemischten Harnstoff übergeführt, die NO<sub>2</sub>-Gruppe red., die entstehende NH<sub>2</sub>-Gruppe mit 4-Nitrobenzoylchlorid kondensiert, wieder die NO<sub>2</sub>-Gruppe red. u. das Prod. gegebenenfalls weiteren Umwandlungen unterworfen wird. — Beispiele für die Anwendung der

*Di-Na-Salze folgender Verb.*: 1. R=CO·CH<sub>3</sub>, R'' = OOC·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (für die Bleichung von Papier bzw. Weißwäsche, die Färbung von Baumwollgewebe im Ätzdruk); 2. R=CO·CH<sub>3</sub>, R'' = H; 3. R=OOC·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'' = H; 4. R=CO·CH<sub>3</sub>, R'' = OOC·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; 5. R=OOC·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'' = OOC·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; 6. R=CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R'' = OOC·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; 7. R=OOC·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R'' = OOC·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. (F. P. 895 847 vom 25/6. 1943, ausg. 5/2. 1945. D. Prior. 18/6. 1942.)

DONLE. 7955

\* **British Celanese Ltd.**, *Schlichten von Textilstoffen*. Ein Schlichtemittel zum Behandeln von Fasern oder Garnen, die organ. Cellulosederiv. enthalten, um sie zum Wickeln, Zwirnen, Verweben, Verwirken usw. geeigneter zu machen, besteht aus einem Mineralöl, einem Weichmachungsmittel, einem alkylierten Phenol, einer höhermol. Fettsäure u. einem Oxalkylamin. (E. P. 571 490, ausg. 27/8. 1945.)

RAETZ. 7959

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Schweiz, *Herstellung neuer Aralkyl-derivate organischer Sulfamide*. Man bringt Sulfamide, deren eine Sulfamidgruppe zumindest ein H-Atom trägt, mit aralkylierenden Stoffen zur Rk. u. führt in die gebildeten Reaktionsprodd. wasserunlöslichmachende Gruppen ein, soweit die Ausgangsstoffe Gruppe solcher Art noch nicht enthalten haben. Als Sulfamide kommen z. B. in Frage: Amide der Octan-, Cetylsulfonsäure, Gemische von Sulfamiden, wie sie erhalten werden durch die Behandlung von aliphat. KW-stoffen mit Cl<sub>2</sub> u. SO<sub>2</sub> u. darauffolgende Einw. von NH<sub>3</sub> oder prim. Aminen, Benzol-, p-Toluolsulfamid, Xylol-, Cymol-, Chlormolsulfamide, Sulfamide des Naphthalins, Isopropyl-, Diisopropyl-, Butyl-, Dibutyl-, Tetrahydronaphthalins, Sulfamide des Diphenyls, Anthracens, Phenanthrens, Acenaphthens, N-Monooxalkylsulfamide u. Oxäthylcymolsulfamide. Als wasserlöslichmachende Gruppen können die Sulfamide Sulfonsäure-, Carboxylgruppen, neutralisierte Schwefelsäureester- oder Thioschwefelsäureestergruppen enthalten, wie es der Fall ist bei der 4-(Phenylsulfamido)-benzolsulfonsäure-1, 4-(1'-Methyl-4'-isopropylphenylsulfamido)-benzolsulfonsäure-1 u. 2-(8'-Aminophenylsulfamido)-naphthalindisulfonsäure-6.8. Aralkylierende Stoffe sind z. B. Benzylchlorid, Chlormethyltoluol, Chlormethylxylol, Chlormethylcumol, 2-Chlormethylcymol, 1-Chlormethylnaphthalin, Chlormethyltetrahydronaphthalin, Chlormethylcyclohexylbenzol, Chlormethylantracen, Chlormethyloctahydroanthracen u. Chlormethyloctahydrophenanthren. Die Aralkylierung findet bei Ggw. von Neutralisationsmitteln wie Natronlauge, in der Hitze statt. Zwecks Einführung der wasserlöslichmachenden Gruppe behandelt man bei Ggw. von Natronlauge mit Chloressigsäure oder Bromäthansulfonsäure. Prodd. mit leicht sulfonierbarem arom. Kern oder mit Hydroxylgruppen, z. B. Oxäthylgruppen, können durch Behandlung mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wasserlös. gemacht werden. Infolge ihrer capillarakt. Eigg. sind die Reaktionsprodd. als Textilhilfsmittel brauchbar, sie sind *Netz-, Dispergier-, Reinigungs-, Egalisier-, Schaummittel* u. *Weichmacher*. Man erhält sie z. B., indem man 7 (Teile) des Kondensationsprod. aus Cymolsulfamid u. dem Natriumsalz von Formaldehydisulfit in 14 W. löst u. innerhalb 1 Stde. bei 65–70° unter Bewegungen der Fl. 3,2 Ar-2-Chlormethyltetrahydronaphthalin u.

2,9 30%ig. Natronlauge zusetzt, das Ganze noch eine gewisse Zeit unter Rühren auf der angegebenen Temp. hält, den Überschuß der Natronlauge neutralisiert u. bis zur Trockne verdampft. Das erhaltene Pulver gibt mit heißem W. klare, schäumende Lsgg. von ausgezeichnetem Reinigungsvermögen. (F. P. 889 447 vom 28/12. 1942, ausg. 10/1. 1944. Schwz. Priorr. 19/1. u. 23/7. 1942.)

PROBST. 7961

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Appretieren von Fasergut*. Man behandelt Fasergut, bes. Gewebe, mit Reaktionsprodd. aus 1 g-Mol eines Dialkyloxalsäureesters u. 2, besser 4 oder mehr g-Mol eines 1.2-Alkylenimins u. außerdem gegebenenfalls mit Lsgg. oder Dispersionen von organ. Verbh. mit erhöhtem Mol.-Gew. u. mit H-Atomen, die mit den Alkyleniminogruppen zu reagieren vermögen. Geeignete Alkylenimine sind: Äthylen- u. 1.2-Propylenimin. Als organ. Verbh. mit reaktionsfähigem H-Atom kommen in Frage: höhere ein- oder mehrbas. Carbonsäuren, höhere Alkohole u. höhere N-haltige Verbh., z. B. Fettsäuren u. Säuren der Ölsäurereihe, deren Moll. 8 oder mehr C-Atome enthalten, Polyacryl- u. Polymethacrylsäure von verschied. Polymerisationsgrad, Mischpolymerisate aus polymerisierbaren Carbonsäuren u. 2- u. mehrwertigen Alkoholen, mit freien Carboxylgruppen, Harze auf Harnstoff-Formaldehyd-Grundlage, Celluloseäthercarbonsäuren, Traganth, Algin-, Abietinsäure u. ihre Kondensationsprodd. mit ungesätt. organ. Säuren, wie Maleinsäure, usw. Weitere Verbh. sind auch das polymere Äthylenimin, Reaktionsprodd. aus polymerem Äthylenimin u. Octadecylbromid, Polykondensationsprodd. aus mehrbas. Carbonsäuren u. mehr als der äquivalenten Menge Polyalkylenpolyaminen, wie Diäthylentriamin u. Triäthyltetramin, usw. Man kann die Behandlung des Fasergutes in einem Bade oder in mehreren Bädern vornehmen; zweckmäßig arbeitet man in schwach alkal. Medium, z. B. zwischen pH 7 u. 9. Weitere Zusätze sind Netz-, Dispergier-, Weichmachungs-, Appretier-, Mattierungs-, Beschwerungs-, Feuerschutz- u. Wasserschutzmittel, gefärbte u. ungefärbte Pigmente u. Schutzkolloide. Das Verf. ist anwendbar auf mannigfaches Fasergut, z. B. Kunstseide, Zellwolle, Baumwolle, Leinen, Hanf, Papier, Seide, Haar, Federn, Pelz, Leder u. Caseinfasern sowie auf Fasern aus Superpolyamiden, Polyvinylchlorid, Glas u. Asbest. — Man behandelt z. B. ein Zellwolle-Kunstseiden-Mischgewebe 5—10 Min. bei gewöhnlicher Temp. mit einer Fl., die im Liter Na-Polyacrylat u. 20 g des Reaktionsprod. aus Diäthyl-oxalat u. Äthylenimin enthält, preßt hierauf auf das Doppelte des Trockengewichts ab, trocknet u. erhitzt 20 Min. auf 120°. Man erhält eine reibechte Appretur, die in der Wäsche beständig ist. (F. P. 898 081 vom 15/9. 1943, ausg. 10/4. 1945. D. Prior. 26/9. 1941.)

PROBST. 7961

**Zellwolle- & Kunstseide-Ring G. m. b. H.**, Deutschland, *Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften von Textilstoffen*. Die Eigg. von Textilstoffen, wie Fäden, Fasern oder Bändern aus natürlichen oder künstlichen Faserstoffen aller Art oder daraus hergestellten Garnen, Geweben oder Wirkwaren, lassen sich verbessern, wenn man auf dem Textilgut — gegebenenfalls unmittelbar nach seiner Herst. — eine gequollene oder angelöste Oberfläche erzeugt, worauf man die in der Oberfläche befindlichen Quellungs- oder Lösungsmittel mit Hilfe von nichtquellenden Mitteln, die aber mit den Quellungs- u. Lösungsmitteln mischbar sind, ausspült u. die nicht oder schwach quellenden Verbh. alsdann entfernt. Man behandelt das Textilgut in einem Bade, das außer dem Quellungs- oder Lösungsm. in geeigneter Konz. dieselbe Substanz enthält, aus der das Textilgut besteht. Man kann das Gut auch in einem Bade behandeln, das unabhängig vom Quellungs- oder Lösungsm. in geeigneter Konz. faser- oder filzbildende Substanzen enthält, die von denjenigen aus denen das Textilgut besteht, verschieden sind. Man kann die Behandlung der Ware sowohl im gestreckten als auch im ungestreckten Zustande durchführen. Das Textilgut kann während oder nach der Herst. der gequollenen, angelösten oder umhüllten Oberfläche gestreckt werden, wobei die Behandlung der Ware mit den nichtquellenden Mitteln im gestreckten Zustande u. vorzugsweise in der Wärme erfolgt. Als Quellungs- oder Lösungsm. kommen beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Phenole oder ihre Lsgg., bestimmte Alkohole, Anilin, Toluidin, Lactone, Lactame usw. in Betracht; sie eignen sich bes. zum Behandeln von Faserstoffen aus Superpolyamiden. Das Verf. ist zur Herst. von Matt- u. Rauheffekten auf Textilstoffen sowie zur Erzielung einer beträchtlichen Adhäsionskraft des Gutes geeignet. (F. P. 896 067 vom 30/6. 1943, ausg. 12/2. 1945. D. Prior. 6/7. 1942.)

RAETZ. 7961

**I. R. Geigy A.-G.**, Schweiz, *Hydrophobierung von Cellulosefasern und Herstellung von Hydrophobierungsmitteln*. Man behandelt die Fasern in saurem Medium mit lösl. Kondensationsprodd. aus aromat. Polyaminen, Dicyandiamid (I) u. Formaldehyd (II) unter Zufügung von Salzen von Metallen der 2., 3. oder 4. Gruppe des Period. Syst., macht die Harze auf den Fasern durch Erhitzen auf hohe Temp. unlösl. u. behandelt die Ware schließlich mit Salzen von Carbonsäuren (III), die einen aliph. oder alicycl. Rest mit mehr als 11 C-Atomen enthalten. Der Effekt wird durch Zufügung einer Carbonsäure (IV)





Hexa-, Dekamethylen-, Naphthalin-, Toluylendiisocyanat u. das symm. Triisocyanat des Benzols. Die Diisocyanate gelangen in indifferenten organ. Lösungsmitteln, wie Bzl. u. Bzn., oder in Dampfform zur Anwendung. Konz. der Behandlungsfl., Dauer u. Temp. der Behandlung sind von Einfluß. Z. B. wird ein mittels einer 50% ig. Lsg. eines unter Verwendung von Adipinsäure u. Trimethyloläthan, Paraformaldehyd u. Harnstoff hergestellten Harzes in Butanol getränktes Baumwollgewebe durch ein Bad gezogen, welches 10% Hexamethylendiisocyanat in Bzn. enthält. Nach Entfernung des Badüberschusses wird das Textilgut 15 Min. auf 100° erhitzt oder 48 Stdn. in trockener Luft getrocknet. Man erhält ein geschmeidiges Gewebe, welches an Ölseide erinnert u. recht widerstandsfähig gegen Kälteeinfl. ist. (F. P. 898 569 vom 4/10. 1943, ausg. 26/4. 1945. D. Prior. 25/6. 1942.)

PROBST. 7965

Tootal Broadhurst Lee Co. Ltd., England, *Gebrauchswertsteigerung von Textilgut*. Man imprägniert Textilgut mit der Lsg. oder wss. Dispersion eines Kunstharzes, das hinsichtlich der physikal. Eigg. sich wie Kautschuk verhält, u. unterwirft das Gut vor, nach oder während der Imprägnierung einer Wachs, Öl oder Fett entfernenden Behandlung. Diese Behandlung kann durch eine der unerwünschten Wrkg. der Öle u. Fette bei der Kunstharzimprägnierung entgegenwirkenden Imprägnierung mit einer wss., ein Zwischenkondensat eines Kunstharzes oder Aufbaustoffe für das Harz enthaltenden Lsg. u. einer darauffolgenden Unlöslichmachung des Kondensationsprod. ersetzt werden. Man kann z. B. das Textilgut während oder nach der Imprägnierung mit dem kautschukähnlichen Harz mit der wss. Lsg. eines aus HCHO u. Harnstoff aufgebauten Zwischenkondensates behandeln u. anschließend das Kondensationsprod. unlösl. machen, damit das Textilgut die Neigung, in der Hitze klebrig zu werden, verliert. Als kautschukähnliches Kunstharz dienen vorzugsweise polymerisierte KW-stoffe, z. B. Igeplast E, polymerisiertes Vinylacetylen, Butadien, Isobutylen, Polymere von Estern der Acrylsäure, Methacrylsäure, verschied. Vinylestern u. Vinyläthern, Vinylalkoholen, Vinylacetalen oder Styrolverbb., ferner Harzdispersionen der amerikan. Fa. BÖHM & HAAß, die unter dem Namen „Rho-plex W 66“ bekannt sind. (F. P. 908 351 vom 13/1. 1940, ausg. 8/4. 1946. E. Prior. 13/1. 4/4., 22/8. u. 15/9. 1939.)

PROBST. 7965

Hart Productions Ltd., England, *Herstellung eines aus mehreren Schichten zusammengesetzten Gewebes*. Man überstreicht oder imprägniert ein Gewebe oder Papier mit einem irreversiblen anorgan. Gel, welches in W. unlösl. ist, dieses aber absorbiert, u. verwendet hierzu vorzugsweise koll. Kieselsäuregel. Danach behandelt man das Gut mit der Lsg. oder Dispersion eines synthet. thermoplast. Harzes oder eines chlorierten natürlichen oder künstlichen Kautschuks (alle diese Mittel mit einem Erweichungspunkt oberhalb 100°, aber unterhalb der Temp., bei welcher Schädigung eines der für das Mehrschichtengut verwendeten Gewebe stattfindet, z. B. für Wolle bei 170°, Baumwolle 210°, Leinen 220°, Acetatseide 160° u. Seide 190°), u. verbindet es hierauf mit einer oder mit mehreren Gewebeschichten durch Anwendung von Hitze u. Druck. Außer Kieselsäuregel sind verwendbar: koll. Sn(OH)<sub>4</sub>, koll. Sn(OH)<sub>2</sub>, koll. Al(OH)<sub>3</sub> u. koll. Fe(OH)<sub>3</sub>. Thermoplast. Harze sind Polyvinylharze u. polymerisierte Ester der Acryl- u. Methacrylsäure. — Man taucht z. B. ein Baumwollgewebe in eine 1% ig. wss. Lsg. von Na-Silicat, behandelt mit einer 3% ig. HCl u. spült mit Wasser. Nach der Trocknung imprägniert man mit einer Lsg. von 50 g Polyvinylacetat, 160 g Methanol u. 8 g Triacetin, trocknet wieder, näht das so imprägnierte Gewebe zwischen 2 Lagen Acetatkunstseidengewebe u. setzt das Ganze unter Druck einer Temp. von 150° aus. (F. P. 914 490 vom 14/9. 1945, ausg. 9/10. 1946. E. Prior. 9/4. 1942.)

PROBST. 7967

\* United States Rubber Co., *Behandeln von Garn, Zwirn oder Schnur*. Garn aus Fasern pflanzlicher Herkunft behandelt man zwecks Erhöhung seiner Zugfestigkeit durch Benetzen mit einer netzmittelhaltigen Lsg., Strecken des feuchten Garnes bis zu 50% seiner Streckfähigkeit, Behandeln mit heißem W., Strecken in heißem u. feuchtem Zustande bis fast zum Zerreißpunkt u. Trocknen unter wesentlicher Spannung. Es ist eine Vorr. zur Ausführung der Behandlung in fortlaufender Weise vorgesehen. (E. P. 577 441, ausg. 17/5. 1946.)

RAETZ. 7969

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Chemische Veredlung von Holz*. Minderwertige Hölzer, wie Pappel- u. Nadelholz, können in ihren mechan. Eigg. u. in ihrer Wasserfestigkeit Edelhölzern ähnlich gemacht werden, wenn man sie mit Verbb. behandelt, die mehrere Isocyangruppen enthalten, z. B. mit Dekamethylen-, Hexamethylen-, Dodekamethylen-, Toluyl-, Naphthyl-, Chlorphenylendiisocyanat oder Benzoltriisocyanat. Das Holz wird hierzu zunächst an der Luft getrocknet, aus harzreichem Rohmaterial das Harz entfernt u. dann mit einer Suspension oder Lsg. des Diisocyanats bei Temp. zwischen 50 u. 150° u. bei n. Druck, gegebenenfalls bei schwachem Vakuum behandelt, wobei man ca. 3—25 (Teile) auf 100 trocknes Holz anwendet. Das Lösungsm.

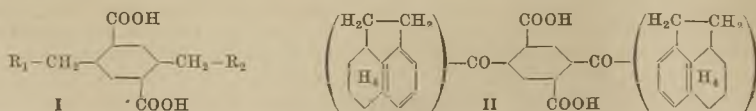


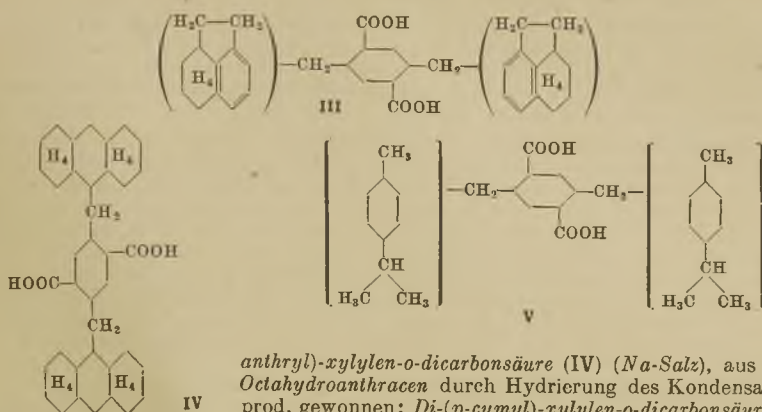
wird dann verdampft u. das Holz anschließend noch etwa 20 Min. auf 80° erhitzt. (F. P. 899 214 vom 28/10. 1943, ausg. 24/5. 1945. D. Prior. 1/8. 1942.) KALIX. 8011

**Albi Chemical Co.**, New York, übert. von: Grinnell Jones und Walter Juda, Cambridge, Mass., V. St. A., *Feuerschutzmittel für Holz*. Das Feuerschutzmittel besteht aus einer stabilisierten wss. Lsg. eines feuerhemmenden Stoffes, wie Ammoniumphosphat, Ammoniumborat u. Ammoniumsulfamat, eines fungiciden Mittels, wie Arsenate u. Kupfersalze, u. eines Netzmittels, wie Dihexylnatriumsulfosuccinat, Seife u. Isopropylalkohol. So werden Lsgg. aus 20—30 (Gewichtsteilen) NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 3—6 CuSO<sub>4</sub> · 10 H<sub>2</sub>O, 5—20 techn. 29,4%ig. NH<sub>3</sub> u. 1—10 Netzmittel hergestellt. Als Netzmittel haben sich bes. Mischungen aus Seife oder sulfoniertem Ricinusöl mit Isopropylalkohol, Dihexylnatriumsulfosuccinat oder Dibutylnatriumsulfosuccinat bewährt. 1 (%) Seife u. 7 Isopropylalkohol oder 3 bis 5 sulfoniertes Ricinusöl u. 5—7 Isopropylalkohol.) Zur Herst. der Imprägnierlsg. wird zunächst techn. NH<sub>3</sub> unter Rühren in W. gelöst, dann wird CuSO<sub>4</sub> · 10 H<sub>2</sub>O bis zur vollständigen Auflsg. eingerührt, es folgen dann die anderen Bestandteile. Durch die Ggw. des NH<sub>3</sub> wird die Bldg. von Cu<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> aus CuSO<sub>4</sub> u. (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> vermieden. Es leistet auch in gewissem Sinne Mitarbeit, indem es mit dem CuSO<sub>4</sub> Komplexsalze bildet, welche die Affinität des Mittels zu Cellulosefasern steigern. Man kann den fungiciden Charakter des Schutzmittels noch verstärken, wenn man geringe Mengen (0,8—2,0%) NaF dem CuSO<sub>4</sub> beimischt. Das Schutzmittel vermag die Entflammbarkeit des Holzes wesentlich zu reduzieren u. macht z. B. Bauholz widerstandsfähig gegen Nachglühen. Die Festigkeit des Holzes wird in keiner Weise beeinträchtigt, das Holz verliert die Neigung, in feuchter Umgebung zu faulen oder zu modern. (A. P. 2 386 471 vom 27/2. 1942, ausg. 9/10. 1945.) BEWERSDORF. 8011

**Bolidens Gruvaktiebolag**, übert. von: Brov Olof Häger, Stockholm, Schweden, *Holzschutzmittel aus Arsensäure und einem Eisensalz oder anderen Salzen*. Das Schutzmittel besteht aus 7—145 (Teilen) FeSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O, 6—26 H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> · ½ H<sub>2</sub>O, 0,4—4 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 0,1 KBr. Auf 1,1—5,5 FeSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O soll wenigstens ca. 1 H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> · ½ H<sub>2</sub>O kommen, u. der Geh. an H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird so bemessen, daß eine hinreichende Dauerhaftigkeit der Lsg. erzielt wird. So war in einer wss. Lsg. aus FeSO<sub>4</sub> u. H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> im Verhältnis 1 : 1 nach Lagern von 10 Tagen unter freiem Luftzutritt, da keine H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugegen war, 12% des Ursprungsgeh. an Arsensäure bereits ausgefällt. Die Wrkg. der Lsg. ist die, daß in den Poren des Holzes nach der Imprägnierung mit dem Schutzmittel ein Arsenat des Eisens ausgefällt wird. Das beigefügte KBr begünstigt die Umwandlung der Ferroverb. in die Ferriverbindungen. Die Lsg. besitzt gute pilzhemmende u. insekticide Eigenschaften. Zur Kontrolle, daß auch nach Auslaugung immer noch Arsensäure im Holz verbleibt, werden luftgetrocknete Sägespäne mit dem Holzschutzmittel imprägniert u. 3 Tage feucht gelagert, so daß keine Möglichkeit der Trocknung besteht. Danach werden die Sägespäne 4 Tage bei Raumtemp. an der Luft getrocknet, worauf die ursprüngliche Feuchtigkeit wiederhergestellt wird. Die imprägnierten Sägespäne werden dann 3 Stdn. mit dest. W. ausgelaugt, im Anschluß daran wird die in den Sägespänen noch verbliebene Arsensäure analyt. bestimmt. Bei einer Imprägnierung mit einer Lsg. von 2 FeSO<sub>4</sub> + H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> + 0,5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + KBr (0,1 g pro Liter) blieben 66% Arsensäure nach der Auslaugung im Holz zurück. Die Behandlung des Holzes mit solcher Schutzlsg. ist ebenso gut wie die Imprägnierung mit ZnCl<sub>2</sub>. (A. P. 2 384 026 vom 7/5. 1943, ausg. 4/9. 1945.) BEWERSDORF. 8011

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Leimen von Schreibpapier aus gebleichter Sulfitcellulose usw.* unter Verwendung von Säuren der allg. Zus. I, in der R<sub>1</sub> u. R<sub>2</sub> aromat. Reste bedeuten, die ganz oder teilweise hydriert sein können. Man erhält solche Säuren z. B. durch Anwendung der FRIEDEL-CRAFTS-Rk. auf *Pyromellitätsäureanhydrid* (VI) u. aromat. Verb. u. anschließende katalyt. Hydrierung der auftretenden Ketogruppen zu Methylengruppen; hierbei kann auch eine völlige oder partielle Kernhydrierung erfolgen. — Die Säuren werden in Alkali gelöst, die Lsg. zum Faserbrei gegeben u. der Leim mit Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> oder dgl. gefällt. Der Effekt kann noch dadurch verstärkt werden, daß wasserlös. Äther oder andere Derivv. von Cellulose, z. B. die Alkalisalze von mit Oxy Säuren verätherten Cellulosen, zugesetzt werden. — Ein geeignetes Prod. ist die *Di-(tetrahydroacenaphthyl)-xylylen-o-dicarbonensäure* (III), die durch Kondensation von VI mit *Tetrahydroacenaphthen* in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> zu *Di-(tetrahydroacenaphthyl)-xyloyl-o-dicarbonensäure* (II), F. 290—292°, u. Hydrierung gewonnen wird. — Weiterhin eignen sich *Di-(octahydro-*





anthryl-xylylen-o-dicarbonsäure (IV) (*Na*-Salz), aus VI u. Octahydroanthracen durch Hydrierung des Kondensationsprod. gewonnen; Di-(*p*-cymyl)-xylylen-o-dicarbonsäure (V), aus VI u. *p*-Cymol in analoger Weise gewonnen. (F. P. 895 568 vom 16/6. 1943, ausg. 29/1. 1945. D. Prior. 17/6. 1942.)

DONLE 8021

S. D. Warren Co., Boston, Mass., übert. von: John W. Clark, Westbrook, Me., V. St. A., *Streichmasse für Druckpapier*. Die Streichmasse besteht aus Casein u.  $\text{CaCO}_3$  das aus  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  u.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in einer Korngröße von  $2\ \mu$  ausgefällt wird. Das gefällte  $\text{CaCO}_3$  wird gründlich gewaschen u. mit einer 2%ig. Caseinlsg. in Alkali gemischt. Die M. wird dann auf Dampftrommeln getrocknet u. anschließend noch so viel Caseinlsg. zugesetzt, daß das Mengenverhältnis  $\text{CaCO}_3$ :Casein = 100:12 ist. Zum Schluß wird in einer Kugelmühle gemahlen u. W. zugesetzt, um die für das Auftragen auf Papier nötige Konsistenz zu erzielen. Nach dem Kalandern mit 2000 lbs./in. zeigt das Papier im „BAUSCH u. LOMB“-Glanzmesser einen Wert von 67 u. im „G.-E.“- Reflektometer einen solchen von 85. Diese Streichmasse vermindert die Trockenzeit für Druckfarbe erheblich, für „Geographic Black“ z. B. auf 11–12 Sekunden. (A. P. 2 395 992 vom 1/4. 1944, ausg. 5/3. 1946.)

KALIX. 8031

\* Umberto Gennaro, *Cellulosegewinnung*. Als Ausgangsmaterial werden Holz u. verholzte Teile von einjährigen Pflanzen benutzt u. darin durch Einw. von Mikroorganismen Harz, Pektin, Pflanzengummi u. ähnliche Stoffe abgebaut. Man verwendet dazu Bakterien, wie sie bereits in der lebenden Pflanze vorhanden sind, u. stellt damit eine „aktivierte M.“ her, die man auf das Rohmaterial einwirken läßt. Die Trennung der gelösten Stoffe von den ungelösten erfolgt dann in einer Spezialapp. in Ggw. von W. von 30–35°. (It. P. 412 879, ausg. 23/2. 1946.)

KALIX. 8045

Phrixwerke, Akt.-Ges., Deutschland, *Vorbereitung von Cellulose für die Herstellung von Spinnlösungen*. Vor der alkal. Behandlung zur Gewinnung reiner  $\alpha$ -Cellulose wird das Ausgangsmaterial einer Vorhydrolyse bzw. Erweichung u. mechan. Behandlung unterworfen, um die darin vorhandenen Inhomogenitäten, z. B. die Knoten in den Strohhalmen, zu beseitigen u. den Angriff der Alkalilsgg. zu erleichtern. Man kocht z. B. 1000 kg Stroh zunächst bei  $130^\circ$  u. 1,5 at Druck mit 7000 Liter 0,5%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 Stdn., preßt die Fl. ab, wäscht das Material säurefrei u. preßt es dann zwischen geriffelten Zylindern mit 100–120  $\text{kg}/\text{cm}^2$  Druck. Die feuchte M. wird dann mit einer Lsg. von 160–165° gekocht, die 20% freie NaOH (bezogen auf das Trockengewicht des vorhydrolysierten Materials) enthält. Das Endprod. enthält 94%  $\alpha$ -Cellulose u. ist bei allen chem. Umsetzungen, bes. bei der Bldg. von Xanthogenat, leicht u. rückstandsfrei reaktionsfähig. (F. P. 903 792 vom 26/4. 1944, ausg. 15/10. 1945. D. Prior. 7/7. u. 9/8. 1943.)

KALIX. 8049

Ruggero Curti, Italien, *Herstellung von Kunstseide- und Zellwollegeespinnsten aus Viscose*. Man setzt während der Viscosebereitung ein in NaOH lösl. Metall oder Salze eines solchen zu, u. zwar entweder der Mercerisierlauge (Herst. von Alkalicellulose) oder der der Aufslg. des Xanthogenats dienenden Lauge. Außerdem kann ein Alkalisulfat zugegeben werden. Die Endkonz., bezogen auf die in der Viscose enthaltene Trockencellulose, sind ca. 0,05% Metall (bes. Al) u. 0,5% Alkalisulfat. (F. P. 895 282 vom 8/6. 1943, ausg. 19/1. 1945. It. Prior. 20/4. 1942.)

DONLE 8049

Lenzinger Zellwolle- & Papierfabrik A. G. und Zellwolle- & Kunstseide-Ring G.m.b.H., Deutschland, *Reifung und Verarbeitung von Viscose*. Man fügt der M. während der Aufslg. des Xanthogenats, vorzugsweise im letzten Stadium dieses Vorgangs,  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder Verbbl., die  $\text{H}_2\text{O}_2$  entwickeln, oder Persalze zu u. verspinnt die Viscose bei einem Reifungszustand von mehr als  $20^\circ$  oder besser ca.  $25^\circ \text{NH}_4\text{Cl}$ . Für eine Viscose aus 7,5% Cellulose, 6,5% Al-



kali u. 2% S verwendet man ca. 1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3% ig.). Die Wrkg. des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> setzt nicht sofort, sondern nach ca. 3—4 Stdn. ein u. ergibt nach 24 Stdn. eine Reifung von ca. 13,5°. Man läßt jedoch, wie erwähnt, nicht so weit ausreifen, sondern verspinnt bei 20—25° NH<sub>4</sub>Cl. Die optimale Temp. für die Reifung liegt bei 18—20°. (F. P. 895 273 vom 8/6. 1943, ausg. 19/1. 1945. D. Priorr. 15/5. u. 12/6. 1942.) DONLE. 8049

**Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A. G.**, Deutschland, *Herstellung von Produkten aus Viscose, besonders von Kunstseide*, durch Fällung von Viscose in die üblichen, nicht plastifizierenden Fällbäder, die gegebenenfalls die Zers. der Viscose verzögernde Salze oder organ. Verbb. enthalten, u. durch Streckung der völlig koagulierten, ganz oder teilweise in Cellulosehydrat umgewandelten Prodd. außerhalb des Bades bis zu einem Betrag von mehr als 25%, vorzugsweise bis zu 50% u. mehr, dad. gek., daß man den frisch gebildeten Faden einer Entspannung, die bis zur Erschlaffung gehen kann, während seiner Festigung u. vor der Streckung aussetzt; dies erreicht man dadurch, daß man den ersten, auf den Faden ausgeübten Zug bis zu einem Wert senkt, der unter der Austrittsgeschwindigkeit aus der Spinnvorr. liegt. (F. P. 894 678 vom 13/5. 1943, ausg. 3/1. 1945. D. Prior. 30/4. 1942.) DONLE. 8049

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Wiedergewinnung von Schwefelkohlenstoff in der Viscosefabrikation*. Aus dem bei der Entschwefelung von Viscose entstehenden Gasgemisch aus Wasserdampf, CS<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S u. a. Gasen wird CS<sub>2</sub> in einer Spezialapp. unter Ausschluß von Luft zuerst von S, dann von W. u. schließlich von H<sub>2</sub>S u. den anderen Gasen getrennt u. mit verd. NaOH gewaschen. Dabei wird CS<sub>2</sub> von solcher Reinheit u. Konz. gewonnen, daß er zur Herst. von Cellulosexanthogenat wiederverwendet werden kann. — Beschreibung der App., 2 Abbildungen. (F. P. 897 963 vom 9/9. 1943, ausg. 6/4. 1945. D. Prior. 7/10. 1942.) KALIX. 8049

**Spinnstoffwerk Glauchau Akt.-Ges. und Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H.**, Deutschland, *Aufarbeitung von Restflüssigkeiten und -salzen, die aus der Viscose-, Kunstseideindustrie usw. stammen, bes. von Restspinnbädern im geschlossenen Kreislauf*. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird abgeschieden, mit Kohle zu Na<sub>2</sub>S u. CO<sub>2</sub> red.; Na<sub>2</sub>S wird mit CO<sub>2</sub> in Ggw. von W. in NaHCO<sub>3</sub> u. H<sub>2</sub>S umgewandelt; H<sub>2</sub>S im CLAUS-Ofen zu SO<sub>2</sub> oxydiert; SO<sub>2</sub> im Kontaktverf. zu SO<sub>3</sub> oxydiert; während NaHCO<sub>3</sub> mit Ca(OH)<sub>2</sub> in NaOH u. CaCO<sub>3</sub> umgewandelt wird. CaCO<sub>3</sub> gibt im Kalkofen CaO u. CO<sub>2</sub>, die zum Kaustifizieren von NaHCO<sub>3</sub> bzw. zur Umwandlung von Na<sub>2</sub>S verwendet werden. (F. P. 895 044 vom 27/5. 1943, ausg. 12/1. 1945. D. Prior. 28/5. 1942.) DONLE. 8049

**Ciba Soc. An.**, Schweiz, *Verseifung von Fasern aus Celluloseestern in Gegenwart alkaliempfindlicher Fasern*, z. B. von Celluloseacetatfasern u. Wolle oder Seide. Als Verseifungsmittel dienen bei ca. 40° wss. Bäder, die Erdalkalihydroxyde neben der annähernd äquivalenten Menge eines neutralen Alkalisalzes enthalten, z. B. Ca(OH)<sub>2</sub> u. NaCl. (F. P. 913 775 vom 28/8. 1945, ausg. 19/9. 1946. Schwz. Prior. 5/7. 1945.) PROBST. 8051

E. Sutermeister, Chemistry of pulp and paper making. 3rd ed. New York: J. Wiley and Sons. 1946 (529 S. m. 62 Fig. u. 77 Taf.)

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

**P. S. Lebedew, Kaustobiolithe und ihre Klassifizierung**. Vf. schlägt die folgende Klassifizierung für die Kaustobiolithe vor: 1. Kohlen im eigentlichen Sinne (father coals); 2. huminhaltige Kohlen, 3. Liptobiolithe, 4. gemischte humin-sapropelith. Stoffe u. sapropelith.-huminhaltige Stoffe, 5. Öle u. 6. Ölschiefer. Die einzelnen Klassen werden ihrerseits wieder in drei Unterabteilungen nach ihrem chem. Alter unterteilt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 52, 533—36. 30/5. 1946.) GOTTFRIED. 8120

**I. von Vitális, Carbonische Steinkohle im Zempléner Inselgebirge**. Beschreibung der tekton. u. petrograph. Verhältnisse des einzigen ungar. Anthrazitvorkommens. (Kgl. ung. Palatin-Joseph-Univ. techn. u. Wirtschaftswiss., Fak. Berg-, Hütten- u. Forstwes. Sopron, Mitt. Berg- u. hüttenmänn. Abt. 15. 206—23. 1943.) WÜRZ. 8126

**W. Butschke, Die Entwicklung des Gaserzeugers für landwirtschaftliche Schlepper in der Sowjetunion**. Die Entw., die zu gut brauchbaren Ausführungen führte, wird in ihren wichtigsten Einzelheiten besprochen. Dabei wird auch kurz auf die Verss. eingegangen, andere Brennstoffe, wie Torf, Stroh u. Braun- u. Anthracitkohle, im Gaserzeuger zu verarbeiten. (Z. Ver. dtsh. Ing. 87, 617—27. 2/10. 1943. Berlin.) HABEL. 8150

**R. Metrot, Statische Bestimmung des „Yield value“ plastischer Systeme durch die Abreibmethode. Anwendung auf Bohrschlämme**. Bei der Best. der Viscosität von tonigen Bohrschlämmen versagen die n. Methoden der Viscosimetrie. Durch Messung des „Yield value“ (Abreibwiderstand) ist das Problem hingegen einer wissenschaftlichen Behandlung

zugänglich. Die Best. des „Yield value“ erfolgt in der Weise, daß man die Zeit ermittelt, die erforderlich ist, um die Oberfläche des zu bestimmenden Mediums mit einer Scheibe, die in dieses eingetaucht ist, durch Auflegen eines Standardgewichtes auf die Waageschale zu durchstoßen. Es werden eine Reihe von Ergebnissen an verschied. Tonsorten u. bei verschied. Temp. u. Konz. mitgeteilt u. die mathemat. Auswertung derselben erläutert. (Rev. Inst. franç. Pétrole Ann. Combustibles liquides 1. 79—83. Nov. 1946.)

GERHARD GÜNTHER. 8190

**T. P. Sanders**, *Ständige Verbesserungen beim Bohren und im Produktionsbetrieb in Kalifornien*. Übersicht über die Verbesserungen im Bohr- u. Förderbetrieb in Kalifornien in den letzten Jahren. Der Tiefbohrrekord (4572 m) ist noch nicht wieder überboten, aber gezeigt worden, daß unter günstigen Bedingungen ein gut senkrecht Bohrloch von 4460 m auf eine Länge von mehr als 3350 m unverbohrt bleiben kann. Als Geschwindigkeitsrekord gilt das Bohren von 4000 m u. Verbohren von 3930 m mit 6 $\frac{5}{8}$  in. Rohren innerhalb 60 Tagen. Bei Bohrlöchern über 11000 ft. sind 10  $\frac{5}{8}$  ft. unterschritten worden. — Angaben über die benutzten Dampferzeuger, Bohrschlammaufbereitung, Schlamm-pumpen, Bohrtürme, die benutzten Bohrgeschwindigkeiten, Einsatz von Verbrennungsmotoren als Energieerzeuger, Verss. über Verkleinerung der Bohrlochdurchmesser, Zementiertechnik. Es wurde ein erfolgreicher Vers. durchgeführt, durch Waschen der produzierenden Schicht mit Gasöl die Fördergeschwindigkeit zu erhöhen, da Einführung von Säure keinen Erfolg versprach. Zum Reinigen der Perforation des Rohres in der produzierenden Schicht wurden neben Druckwasserspülung auch „Gastorpedos“ verwendet, die mit CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> gefüllt sind, oder auch zündschnurartige Ladungen. Zum Erkennen von Löchern in der Verrohrung wurde ein elektr. Abtastgerät entwickelt. Ermüdungserscheinungen im Stahl des Bohrergeräts können auf magnet. Wege erkannt werden. (Oil Gas J. 40, Nr. 25. A 30—A 35. A 106—A 109. 30/10. 1941.) LECKE. 8190

**J. Groff**, *Detergierende und dispergierende Eigenschaften von Motorenölen*. Vf. gibt eine Übersicht über die Gründe für die Alterung von Ölen (Zus. der Öle, Einfl. von Temp., O<sub>2</sub>, Katalysatoren u. Fremdstoffen) u. über die durch Alterung bedingten Eigenschaftsänderungen. Des weiteren wird der Unterschied zwischen Reinigung u. Dispersion (2 Arten der Verhinderung des Anbackens von Alterungsprodd.) definiert u. der physikal.-chem. Charakter dieser Erscheinungen erörtert. Abschließend werden die zur Beurteilung dieser Eigg. zur Zeit üblichen Testmethoden besprochen, bes. solche, die mit eigens für diesen Zweck konstruierten Motoren arbeiten. Umfangreiche Literaturübersicht. (Rev. Inst. franç. Pétrole Ann. Combustibles liquides 1. 3—15. Okt. 1946.) GERHARD GÜNTHER. 8204

**D. Gall**, *Die Herstellung von Schmierölen aus den Olefinen der Fischer-Tropsch-Synthese*. Beschreibung einer halbtechn. Anlage zur Herst. von Schmierölen durch Polymerisation der Olefine der Primärprodd. aus der FISCHER-TROPSCHE-SYNTH. mit 3% AlCl<sub>3</sub> als Katalysator bei 60—100°. Am besten eignet sich die Fraktion 40—140° mit 28 Gew.-% Olefinen, die 11,1% Schmieröl (bezogen auf den Einsatz) bzw. 39,5% (bezogen auf den Olefingeh.) liefert. Das Prod. entspricht allen Anforderungen des amerikan. Luftfahrtministeriums bis auf Ansteigen der Viscosität infolge Oxydation. Es wurde aber festgestellt, daß dieser Nachteil durch sorgfältige Hydrierung in Ggw. von 20% MoS<sub>2</sub> (aus MoS<sub>3</sub> durch Red. mit H<sub>2</sub>S) beseitigt werden kann. Die Hydrierung erfolgt bei 200° u. 200 at Druck. — Weitere Einzelheiten über die Verss. im halbtechn. Maßstab, Veränderungen des Kontakts u. der Temp., Prüfung der Prodd. auf Schmierölecharakter u. Veredlung durch Dest., Lösungsmittel-extraktion bzw. Hydrierung im Original. — 5 Kurven u. 8 Zahlentafeln. (J. Soc. chem. Ind. 65, 185—89. Juli 1946. Greenwich, Fuel Res. Station.) ECKSTEIN. 8220

**O. T. Aepli und W. S. W. McCarter**, *Bestimmung von Wasser in flüssigen Petroleumfraktionen*. Kleine Mengen W. in Bzn., Naphtha u. Isolieröl werden nach der Meth. von FISCHER (C. 1936. I. 1057) durch Titrieren mit einer Lsg. von J u. SO<sub>2</sub> in Pyridin u. Methanol bis zur Braunfärbung sowie durch Rücktitrieren mit wss. Methanol bis zum elektrometr. Endpunkt bestimmt. Das Verf. liefert genaue Werte, ist aber bei Anwesenheit von Tetraäthylblei im Gasolin nicht anwendbar. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 316—17. 19/5. 1945. Philadelphia, Porocel Corp.) NOUVEL. 8252

**Georges Michel**, Frankreich (Alpes-Maritimes), *Behandlung von Torf (Zerstörung der Hydrocellulose, Trocknung und völlige Entwässerung)*. Man setzt ihn bei niedrigem Druck (1—2 at) im Autoklaven der Einw. von gesätt. Wasserdampf aus, gegebenenfalls in Ggw. von CaCO<sub>2</sub>, u. trocknet ihn, nachdem die Hydrocellulose zerstört ist, in üblicher Weise, allenfalls unter Verwendung von Trockenkammern oder im Luftstrom. Es tritt kein Verlust an vergasbaren Bestandteilen auf. Bei der Vergasung entstehen als Nebenprodd. Teer, Acetate, Ca(OH)<sub>2</sub> u., falls etwas Tonerde zugesetzt wird, ein hydraul. Zement. (F. P. 894 972 vom 15/10. 1942, ausg. 11/1. 1945.) DONLE. 8123



**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Heizmittel für Kohlenstaubfeuerung*, bestehend aus einem Gemisch von 80—95% Kohlenstaub von Halbkoks u. von 5—20% gewöhnlicher Kohle. Der dazu verwandte Halbkoks stammt aus einer Kohle, welche vor dem Verkoken von den feinsten Anteilen, z. B. von einer Korngröße unterhalb 0,5 mm, befreit worden war. (F. P. 894 082 vom 17/4. 1943, ausg. 13/12. 1944. D. Prior. 4/4. 1942.)

F. MÜLLER. 8131

**Sealco By-Products Co.**, Bluefield, W. Va., übert. von: **John F. Rush**, Morgantown, W. Va., V. St. A., *Schwelkoks* aus mit Schiefer vermischter Gaskohle mit z. B. 51 (%) C, 31 flüchtigen Bestandteilen u. 18 Asche wird hergestellt durch Zerkleinern der Rohkohle auf unter 19 mm u. Erhitzen in einer Drehtrommel auf 600—875° F (316—468° C) während 30 Min. bis 4 Stunden. Das Schwelprod. wird nach Abkühlung gemahlen, so daß es ein 40-Maschen-, vorzugsweise aber ein 100-Maschensieb passieren kann. Die Schlußbehandlung besteht in erneuter Zerkleinerung in Ggw. von W. zu äußerst geringer Korngröße von 45  $\mu$  oder weniger u. Absieben durch ein 325-Maschensieb. Das Endprod. enthält z. B. 56 C, 23,6 flüchtige Bestandteile u. 20,4 Asche. Es kann an Stelle von Ruß dem Gummi zugesetzt werden, um seine Reißfestigkeit zu erhöhen. — Diagramme. (A. P. 2 378 246 vom 19/1. 1942, ausg. 12/6. 1945.)

HAUG. 8145

**Compagnie pour la Fabrication des Compteurs et Matériel d'Usines à Gaz**, *Gasreinigung durch Ultraschall*. Aus Leuchtgas, das durch Dest. von Steinkohlen gewonnen worden ist, können die teerartigen Verunreinigungen durch Einw. von Ultraschall kondensiert u. entfernt werden. Zu diesem Zwecke leitet man das Gas durch eine Serie von hintereinandergeschalteten, senkrecht stehenden Zylindern von unten nach oben u. läßt in jedem von oben Ultraschallwelle einwirken, die in beliebiger Weise, z. B. durch Piezoelektrizität oder Magnetostriktion, erzeugt worden sind. Am Boden jedes Zylinders befindet sich eine Schicht W., die die kondensierten Verunreinigungen absorbieren soll. (F. P. 910 116 vom 9/6. 1943, ausg. 28/5. 1946.)

KALIX. 8165

**Compagnie pour la Fabrication des Compteurs et Matériel d'Usines à Gaz**, Montrouge, Frankreich, *Abscheidung von Naphthalin aus Steinkohlendestillationsprodukten*. Aus dem bei der Dest. von Steinkohlen zwecks Leuchtgasgewinnung als Nebenprod. anfallenden „Naphthalinöl“, das eine 60%ig. Lsg. von Naphthalin (I) in Phenolen darstellt, kann man I in wenigen Stdn. quantitativ abscheiden, wenn man das auf 60° abgekühlte Öl durch weite Röhren leitet, die außen mit einem Wasserkühlmantel u. innen mit einer Transportschnecke ausgerüstet sind, die die Wände fast berührt. Man läßt sie mehrere Umdrehungen/Min. machen, wobei sie das auskryst. I von den Rohrwänden abstreift u. zusammen mit dem Naphthalinöl als dicken Krystallbrei ans Ende der Röhrenleitung transportiert. Länge der Leitung u. Geschwindigkeit der Transportschnecke müssen so bemessen werden, daß der Krystallbrei mit ca. 20° am Ende austritt. (F. P. 898 457 vom 14/5. 1943, ausg. 24/4. 1945.)

KALIX. 8167

\* **Gas Research Board and Arthur Key**, *Entfernung der organischen Schwefelverbindungen aus Kohlendgasen* von der Verkokung von Kohle durch bekannte Vorbehandlung zur Entfernung von H<sub>2</sub>S u. anschließende Einw. eines Hydrierungskatalysators, wie Mo- oder Ni-Sulfide, bei 250—350°. Zum Schluß wird das Gas nach dem Verf. des E. P. 561 679 behandelt. (E. P. 563 350, ausg. 10/8. 1944.)

F. MÜLLER. 8173

\* **Thomas O. Wilton**, *Fraktionierte Destillation von Teerölen* unter Gewinnung von Bzl., Toluol, Naphtha, Leichtölen u. Kreosotölen. Die ersten vier der genannten Prodd. werden in einem Seitenstrom am Kopfende der Fraktionierkolonne entfernt. Die Kreosotöle werden an einer tieferen Abzweigstelle der Kolonne bei ca. 220° abgetrennt. Die obere Seitenfraktion wird unter Wärmeaustausch mit dem Kreosotöl redest. u. danach in einer zweiten Fraktionierkolonne in die einzelnen Bestandteile zerlegt. Man erhält dabei eine Bzl.-, Toluol- u. Naphthafraktion. (E. P. 565 240, ausg. 4/8. 1944.)

F. MÜLLER. 8177

**Antony Vila and Raoul Desalme**, Frankreich, *Behandlung von Holzteer*. Holzteer, der im allg. 20—30% W. emulgiert enthält, neigt bei seiner Dest. stark zum Überschäumen. Dieses Überschäumen, das auf das im Holzteer befindliche W., aber auch darauf zurückzuführen ist, daß durch die schlechte Wärmeleitfähigkeit des Teeres örtliche Überhitzungen unter Gasentw. eintreten, wird dadurch vermieden, daß im Innern des Destillationskessels in den Holzteer Metallteile mit großer Oberfläche, z. B. miteinander verbundene Eisen- oder Aluminiumgestänge, eintauchen, die den am Anfang entwickelten Schaum brechen u. eine gute Temperaturübertragung durch die ganze M. gewährleisten. Ferner führt man die Dest. in Ggw. eines Prod., wie Trichloräthylen, durch, das mit dem W. ein azeotrop. Gemisch zu bilden vermag. — Der Destillationskessel von zylind. Form, der oben mit dem Teer beschickt u. aus dem unten der entstandene koksartige Rückstand entfernt werden kann, ist mit feuerfesten Steinen ummauert. Im Zwischenraum zwischen dem unteren kon. Teil des Kessels u. dem Mauerwerk ist die Gasheizung so eingebaut, daß die

Brennerflammen auf den unteren Teil der Kesselwand tangential auftreffen. Durch diese Art des Erhitzens kann man im Innern des Kessels Temp. von 450° erreichen. — 2 Zeichnungen. (F. P. 900 343 vom 4/8. 1943, ausg. 26/6. 1945.) ROICK. 8179

Esme E. Rosaire, übert. von: Leo Horvitz, Houston, Tex., V. St. A., *Untersuchung von Brunnenbohrlochschichten auf Erdölvorkommen*. Aus verschied. Tiefen des Bohrloches werden Erdproben entnommen. Sie werden zunächst mit W. gut durchgewaschen, um alle wasserlös. Salze zu entfernen. Danach werden die Proben getrocknet, pulverisiert u. gewogen. Sodann erfolgt eine Behandlung der Proben mit einer zur Entfernung der Carbonate geeigneten Säure. Auch nach dieser Behandlung erfolgt Trocknung u. Wägung. Die Extrakte werden durch Titrieren auf Halogen-, Sulfat- u. Nitratgeh. untersucht. Nachdem verschied. Erdproben so auf verschied. Ionen untersucht worden sind, kann aus dem Verhältnis der Tiefe, aus der die Proben entnommen sind, u. der verschied. Konz., in denen die einzelnen Salze festgestellt worden sind, bereits vorausgesagt werden, ob Emanationsgase einer Erdölablagerung in der Nähe der Probeentnahmestelle an fließenden Strömungen von W. einen aufwärts gerichteten Druck ausgeübt u. so eine Ablage von anorgan. Salzen in gewisser Entfernung von der Erdöllagerung hervorgerufen haben. Sehr hohe Mengen von Salzablagerungen in der Tiefe eines Bohrloches an einer bestimmten Seite lassen auf die nahe Lage einer Erdölablagerung schließen. (A. P. 2 374 937 vom 21/12. 1939, ausg. 1/5. 1945.) BEWERSDORF. 8191

\* Standard Oil Development Co., *Verringerung des Schäumens von wässrigen Mineralölemulsionen* durch Zusatz von 0,001—0,5 Gewichts-% eines pflanzlichen Wachses, welches einen hohen Geh. an unverseifbaren Stoffen mit einem hohen Mol.-Gew. besitzt. Solche Wachse sind z. B. Candelillawachs, Carnaubawachs, Flachswachs, Baumwollsamenswachs u. Palmwachs. (E. P. 560 810, ausg. 21/4. 1944.) F. MÜLLER. 8195

Standard Oil Development Co., übert. von: Homer Z. Martin und Charles E. Jahnig, V. St. A., *Katalytisches Crackverfahren für Petroleumöle, bes. Gasöl*, in Ggw. von fein verteilten, festen Kontaktstoffen zwecks Gewinnung von Treibstoffen für Brennkraftmaschinen. Das zu behandelnde Öl wird mit dem bei der Regenerierung u. beim Abbrennen erhitzten Katalysator zusammengebracht u. dabei auf die erforderliche Cracktemp. erwärmt. Die erschöpfte u. fein verteilte Kontaktmasse wird ununterbrochen aus der Reaktionszone abgezogen u. zur Regenerierung durch eine erhitzte Zone geleitet, wo sie auf eine höhere als die Reaktiontemp. gebracht wird. Anschließend kommt die hocherhitzte Kontaktmasse wieder in den Reaktionsraum. Durch die Regenerierung werden heiße Gase geleitet, welche oxydierende Gase enthalten oder daraus bestehen. — Zeichnung. (F. P. 914 122 vom 7/9. 1945, ausg. 30/9. 1946.) F. MÜLLER. 8197

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: Henry J. Ogorzaly, Summit, N. J., V. St. A., *Katalytische Umwandlung von Kohlenwasserstoffen durch Cracken, Reformieren, Hydroformieren u. dgl. unter Gewinnung von erhöhten Ausbeuten*. Dabei werden die KW-stoffe in der Reaktionszone mit dem fein verteilten festen katalyt. Material in innige Berührung gebracht, u. nach beendeter Umsetzung werden die KW-stoffprodd. in Dampfform von dem gegebenenfalls mit Koks beladenen Katalysator getrennt. Letzterer wird gegebenenfalls in die Regenerierungzone geleitet. Der aus der Reaktionszone abgetrennte Katalysator wird von den anhaftenden KW-stoffdämpfen durch Behandlung mit einem inerten Abstreifgas befreit u. danach in eine Verkokungszone geleitet, wo die restlichen KW-stoffe, welche noch den Katalysator begleiten, zers. werden unter Bldg. von leicht verdampfbaren Prodd. u. Koks. Die flüchtigen Prodd. werden von dem Katalysator wieder durch ein inertes Abstreifgas getrennt, der Katalysator wird danach in die Regenerierungzone gebracht. — 2 Blatt Zeichnungen. (A. P. 2 391 336 vom 27/7. 1944, ausg. 18/12. 1945.) F. MÜLLER. 8197

Standard Oil Development Co. und Gerald C. Connolly, V. St. A., *Herstellung von Metalloxyde enthaltenden Silicagelen*, die als Katalysatoren für die Spaltung von KW-stoff-Ölen (Gewinnung von Motortreibstoffen) verwendet werden. Die Herst. erfolgt in schwach saurem Medium, wodurch das Auswaschen erleichtert u. die Bldg. von Zeolithstrukturen, in denen Na an Si- u. Al-Hydroxyd gebunden ist, unterdrückt wird. Man fügt zu einem Silicahydrogel nach Zugabe eines Al-Salzes eine Menge an NH<sub>3</sub> oder einem anderen Fällungsmittel, die für die Ausfällung des gesamten, in dem Salz vorhandenen Al als Hydroxyd nicht ausreicht, wäscht aus, trocknet vorläufig u. wäscht mit einer geringen Menge W. nach. — Z. B. verrührt man gleiche Volumenteile Na-Silicat-Lsg. (25° Bé) u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (21,5—23° Bé) derart, daß das Gemisch stets überschüssige Säure enthält, läßt das entstehende, ziemlich klare Hydrosol sich in 3—5 Std. bei 21—26,6° in ein Hydrogel umwandeln, wäscht es mit W., bis der Geh. an Na (berechnet als Oxyd) auf weniger als 0,01% vermindert ist, trinkt es mit einer Al-Salz-Lsg. von solcher Konz., daß der fertige Katalysator ca. 12—14% Al-Hydroxyd enthält, läßt abtropfen, behandelt mit 90—95%



der theoret. erforderlichen Menge  $\text{NH}_3$ , wäscht mit angesäuertem W. ( $\text{pH} = 4$ ), entfernt durch Trocknen 70—90% des freien W., wäscht wieder, trocknet u. erhitzt langsam auf ca. 315°. — In analoger Weise können auch Si-Mg-, Si-Zr-, Si-Th-, Si-Be-, Si-Al-Be-, Si-Al-Zr-, Si-Mg-Al-Oxyd-Katalysatoren usw. hergestellt werden. Auch Dehydrierungs-, Reformierungs-, Isomerisierungs-, Polymerisierungs-, Hydrierungskatalysatoren usw. lassen sich auf diese Weise herstellen. (F. P. 913 706 vom 25/8. 1945, ausg. 18/9. 1946. A. Prior. 18/12. 1943.) DONLE. 8197

**Standard Oil Development Co., V. St. A.**, übert. von: **Gerald C. Connolly**, *Katalysator zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffölen*, bes. zum *Cracken* von Ölen, bestehend aus einem  $\text{SiO}_2$ -Gel, welches 20—60%  $\text{MgO}$  enthält. — Trocknes  $\text{SiO}_2$ -Gel wird mit einer Lsg. von  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  solcher Konz. imprägniert, daß im Endprod. ca. 10%  $\text{MgO}$  enthalten sind. Das getrocknete Prod. wird bei 454° aktiviert. Mit diesem Katalysator wird *East Texas Gasöl* geackert. Dabei entsteht ein Gemisch, welches 16% eines Destillats Kp. unterhalb 204° enthält. — Das Ausgangsgemisch für den Katalysator enthält gegebenenfalls neben  $\text{MgO}$   $\text{Mg}(\text{OH})_2$  u.  $\text{MgCO}_3$ . (F. P. 913 707 vom 25/8. 1945, ausg. 18/9. 1946. A. Prior. 27/12. 1939.) F. MÜLLER. 8197

**Shell Development Co., San Francisco**, übert. von: **William A. Bailey**, Oakland, und **Clarence W. Bittner**, Berkeley, Calif., V. St. A., *Stabilisieren von Aluminiumoxyd-katalysatoren für die Kohlenwasserstoffumwandlung*. Das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird aus einer wss. Lsg. eines Alkalialuminats mittels eines sauren Sulfats, z. B. eines Gemisches von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , bei einem  $\text{pH}$ -Wert unter 9,8 ausgefällt, wobei sich das bas. Al-Sulfat bildet. Dazu wird ein Alkalisilicat in einer dem bas. Al-Sulfat entsprechenden Menge gegeben u. das Alkalisulfat entfernt. — Aus einer  $n\text{Na}$ -Aluminat-Lsg. wird mit  $n\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $\text{pH}$  9,1 ein Tonerdegel gefällt u. 1 Stde. bei Raumtemp. stehengelassen. Darauf wird das Gel abfiltriert u. von Sulfationen freigewaschen. Das gewaschene Gel wird mit einer K-Silicat-Lsg. angerührt u. überschüssiges  $\text{KOH}$  zugegeben. Die Silicatmenge entspricht etwa der stöchiometr. Menge bas. Al-Sulfats, welches bei  $\text{pH}$  9,1 gebildet wurde. Der entstandene Brei wird filtriert, mit dest. W. gewaschen, getrocknet u. bei 500° gebrannt. Das erhaltene stabilisierte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird mit einer konz. Lsg. von  $\text{H}_3\text{BO}_3$  unter Kochen imprägniert, danach getrocknet u. 3 Stdn. bei 500° gebrannt. Der erhaltene Katalysator enthält 23%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 4,11%  $\text{SiO}_2$ , 0,44%  $\text{SO}_4$ . Er dient zum *Cracken* von KW-stoffen, z. B. von *Texasöl*, bei 500°. — Die stabilisierte Tonerde kann auch als Katalysator für weitere Umwandlungen von KW-stoffen, z. B. Dehydrieren, Oxydieren, Isomerisieren, verwendet werden. — Kurvenzeichnung. (A. P. 2398 610 vom 23/5. 1944, ausg. 16/4. 1946.) F. MÜLLER. 8197

**Sinclair Refining Co., New York**, übert. von: **Robert D. Herlocker**, Hammond, Milton P. Kleinholz, East Chicago, und **Franklin M. Watkins**, Chicago, Ill., V. St. A., *Rostschutz-zusatzmittel für Turbinenöle*, bestehend aus *Dipiperidinomethan*, *Dipiperidinoäthan* u. *Phenyldipiperidinomethan*. Davon werden 0,05—1,0% zugesetzt. (A. P. 2 388 059 vom 24/4. 1943, ausg. 30/10. 1945.) F. MÜLLER. 8219

**Cities Service Oil Co., New York, N. Y.** übert. von: **Ernest F. Engelke**, Merchantville, N. J., V. St. A., *Verbesserung von Schmierölen durch Zusatz von organischen Phosphorverbindungen* in Form der Umsetzungsprod. von organ. Phosphiten mit *Abietinsäureestern*. Die Phosphite haben die allg. Formeln  $(\text{RO})_2\text{P}(\text{Cl})$ ,  $\text{ROP}(\text{Cl})_2$ ,  $(\text{RO})_2\text{P}(\text{SCl})$ ,  $\text{ROP}(\text{SCl})_2$ , worin R ein Alkyl- oder Phenylrest ist. Sie werden umgesetzt mit *chlorierten Abietinsäureestern* in Ggw. von metall. Na. Die erhaltenen Verbb. haben die Formeln  $(\text{RO})_2\text{PR}'$ ,  $(\text{RO})\text{PR}'_2$ ,  $(\text{RO})_2\text{PSR}'$  u.  $\text{ROPS}(\text{R}')_2$ , worin R' der Abietinsäureesterrest ist. — Der *Abietinsäuremethylester* (I) wird mit  $\text{Cl}_2$  bei 180° chloriert, bis 1 Mol  $\text{Cl}_2$  auf 1 Mol Ester aufgenommen ist. — In ein Gemisch von 350 (Teilen) *chloriertem Abietinsäuremethylester* u. 250 *Diphenylphosphorsäurechlorid* in 250 Xylol werden 20 Na-Metall in 105 Xylol bei 260—270° eingetragen, danach wird einige Stdn. auf 270—280° erhitzt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird heiß filtriert, um das abgeschiedene  $\text{NaCl}$  abzutrennen. Der Filterkuchen wird zweimal mit heißem Xylol gewaschen u. die Waschlsg. mit dem Filtrat vereinigt. Danach wird die Lsg. mit  $\text{HCl}$  schwach sauer gemacht u. mit W. neutral gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Xylols mit Wasserdampf unter vermindertem Druck hinterbleibt eine viscose Fl. von weinroter Farbe. Sie enthält 2,95% P. Sie ist zu 10—15% in Motorenölen leicht löslich. Von diesem Prod. werden 0,5—1,5% in Pennsylvan. Schmieröl gelöst. Man erhält ein nicht korrodierendes Motorschmieröl. — Ein Prod. mit gleichen Eigg. wird erhalten aus I u. einem Phosphorigsäureester, welcher zwei Kresylgruppen enthält. — Der *chlorierte Dihydroabietinsäuremethylester* (10,58% Cl-Geh.) wird mit einem *Diphenolphosphor-monochlorid* ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ ) $\text{P}(\text{Cl})$  umgesetzt u. ein Reaktionsprod. erhalten, welches 4,30% P enthält. (A. P. 2 392 468 vom 8/1. 1942, ausg. 8/1. 1946.) F. MÜLLER. 8221

**Henkel & Co., G. m. b. H.**, Deutschland, *Bohrölemulsionen*. Man versetzt die Emulsionen mit geringen Mengen (weniger als 1% der Emulsionsmenge) von in W. lösl. Salzen von Phosphorsäuren, die an W. ärmer sind als  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , z. B. Tetranatriumpyrophosphat

**Hexanatriummetaphosphat** oder **Natriumtripolyphosphat**. Die Zugabe erfolgt gegebenenfalls gleichzeitig mit anderen Salzen, die in wss. Lsg. alkal. reagieren, z. B. Alkalicarbonat,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  u.  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , Alkalisalze schwacher organ. Säuren usw. — Man erhält so beständige Olemulsionen, die eine große Menge W. enthalten können u. trotzdem bei der Metallbearbeitung keine korrodierenden Wirkungen, z. B. Rostbldg. an Eisen oder Stahl, zeigen. — In 25 (Gewichtsteilen) W., das 0,3% Tetranatriumpyrophosphat enthält, emulgiert man 1 eines Bohröls, das aus 54% Mineralöl, 12% Seife u. 34% W. besteht. — In 30 W., das 0,5% eines Gemisches aus 70% Tetranatriumpyrophosphat u. 30%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  enthält, emulgiert man 1 Bohröl. Mit dieser Emulsion bearbeitete Eisenteile zeigen nach dem Trocknen der Emulsion auch nach längerem Lagern keine Rostbildung. — 2 weitere Beispiele. (F. P. 895 460 vom 11/6. 1943, ausg. 25/1. 1945. D. Prior. 26/6. 1942.) ROICK. 8221

**Etablissements Mag**, Frankreich, *Schmierfette*. Die beim Ausfleischen der Häute vor dem Gerben anfallenden Abfälle (I) sowie Reste der Häute verseift man im Autoklav mit Kalk oder kaust. Alkalien u. mischt das erhaltene, aus Seife, gelatineartigen Prodd. u. ähnlichen Proteinen bestehende Erzeugnis bei Temp. um ca. 80° mit Mineralölen. Die I können bei der Verseifung durch eine  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Behandlung oder durch eine vorhergehende Vakuumdest. geruchlos gemacht werden. — Die für 1000 (kg) Endprod. erforderlichen Ausgangsprodd. betragen z. B.: für ein Walzfett 1000 I von Kaninchenfellen, 100 NaOH, 600 Erdölrückstand (II) von der Regenerierung von Schmierölen, 50 Soda u. 100 Talkum; für hochoerhitzte Lager in Walzwerken 1000 I, 100 NaOH, 650 II, 50 Soda, 50 Teer; für ein Schmierfett für schwere Drahtseilbahnwagen im Bergbau 1000 I, 50 NaOH, 50 KOH, 700 II; für ein staufferfettähnliches Schmiermittel 500 I, 60 Traubenkernöl, 750 Mineralöl mit einer Viscosität von 5 E u. 56 NaOH; u. für ein sehr festes viscoses Fett von dunkler Farbe 1400 I, 150 Kalk u. 600 Masut. (F. P. 900 550 vom 14/12. 1943, ausg. 2/7. 1945.) ROICK. 8223

**László Auer**, South Orange, N. J., V. St. A., *Erhöhung des Schmelzpunkts von bituminösem Material* durch Zusatz von polaren Verb., wie organ. oder anorgan. Säuren oder ihre Metallsalze, ferner organ. Ester, Amine, Metallalkoholate u. Arylmetallverbindungen. Bes. wertvolle Zusatzmittel sind organ. Sulfonsäuren u. Sulfochloride, Amine, Metallsulfide, Sulfite u. Carbonate. Die Zusatzmenge beträgt 0,1—10%. Von diesen Verb. sind 15 den Ansprüchen bes. genannt: Benzidin, Diphenylamin oder  $\alpha$ -Naphthylamin. Mit diesen Verb. wird das Bitumenmaterial ca. 1½ Stde. auf mindestens 250° erhitzt. Als Bitumenmaterial kommt z. B. in Betracht Asphalt, Fettsäurepech, Petroleumasphalt, Montanwachs, Gilsonit, Braunkohlenlignit, Braunkohlenparaffin, Schieferteer, Gasteer, Harzpech. (A. P. 2 396 669 vom 12/10. 1942, ausg. 19/3. 1946.) F. MÜLLER. 8225

## XXI. Leder. Gerbstoffe.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland *Entfettung von Häuten vor der Gerbung*. Die vollständige Trocknung der Häute, die bei der Entfettung mit KW-stoffen nötig ist, kann erspart werden, wenn man zur Entfernung der Fettsubstanzen oberflächenakt. Stoffe benutzt, die hydrophile, nicht ionogene Gruppen besitzen. Es kommen hierfür z. B. in Frage: Äther u. Ester von Polyglykolen u. Polyglycerinen, Additionsprodd. von Alkylenoxyden mit Alkoholen, Fettsäuren, Oxysäuren, Alkylphenolen u. Alkyl-naphtholen. Man behandelt die Häute z. B. ¾ Stde. lang bei 37° mit einer Lsg., die 3% NaCl u. 4% des *Reaktionsprod. aus Äthylenoxyd u. Ricinusöl* enthält, oder mit Additionsprodd. aus Äthylenoxyd u. Alkylphenolen oder -naphtholen. (F. P. 899 983 vom 23/11. 1943, ausg. 15/6. 1945. D. Prior. 25/11. 1942.) KALIX. 8337

**Jean Pinget** und **Colette Fauve**, Frankreich, *Lederpflegemittel* erhält man aus Gemischen von fetten Ölen, z. B. Ricinusöl u. Traubenkernöl, oder synthet. Prodd. dieser Art, u. halbtrocknenden oder nichttrocknenden Ölen, z. B. Croton-, Citronenkern-, Raps- u. Olivenöl, die vorteilhaft noch trocknende Öle, wie Tungöl, dehydratisiertes Ricinusöl, Lein- oder Sojaöl enthalten können. Die Bestandteile der Gemische können ersetzt werden durch die aus diesen Bestandteilen durch Raffinieren, Dehydratisieren, Polymerisieren, Oxydieren, Sulfonieren, Chlorieren oder Hydrieren erhaltenen Produkte. Eine besondere Ausführungsform besteht darin, daß man ein bei hoher Temp. behandeltes oxydiertes Öl mit einem stark oxydierten halbtrocknenden oder nichttrocknenden Öl u. einem trocknenden Öl mischt, das Gemisch polymerisiert u. bei mittlerer Temp. oxydiert. — Durch Erhitzen auf 285° dehydratisiertes u. polymerisiertes Ricinusöl, zu 20% oxydiertes Maisöl, zu 20% oxydiertes Crotonöl u. raffiniertes Sojaöl mischt man, polymerisiert das Gemisch bei Temp. über 250° u. oxydiert bei Temp. um 100°. (F. P. 893 744 vom 10/5. 1943, ausg. 24/10. 1944.) ROICK. 8341

**Johannes Franciscus Chrysostimus Linthorst**, Holland, *Herstellung eines Schmier- und Fettungsmittels für Leder und Lederersatzstoffe aus den Rückständen von Wollwaschwässern*. Die Rückstände werden von den groben Verunreinigungen mechan. befreit u.



danach einige Zeit, z. B. 1—2 Stdn., auf offenen Pfannen erhitzt. Gegebenenfalls wird der M. noch ein Farbstoff, wie Nigrosin oder Graphit, in Form einer wss. Paste zugesetzt. Weitere Zusätze sind Glycerin u. Riechstoffe, wie Nitrobenzol oder Citronellöl. (F. P. 903 060 vom 28/3. 1944, ausg. 24/9. 1945. Holl. Prior. 27/7. 1942.) F. MÜLLER. 8341

**Böhme Fettchemie G. m. b. H.**, Deutschland, *Vorbereitung von Leder für die Färbung und Gerbung* durch Behandlung mit niedrig mol. Abfallsäuren der Paraffinoxydation (Kondensatorwasser, Waschwasser des rohen Oxydationsprod.) u. gegebenenfalls mit Emulgier- u./oder Fettlösungsmitteln. — Z. B. behandelt man ein Leder mit folgender Lsg.: 100 (Teile) Kondensatorwasser, 900 W., 10—20 Na-Salze der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Ester von Fettalkoholen C<sub>4</sub> bis C<sub>9</sub> oder C<sub>7</sub> bis C<sub>9</sub> (erhalten durch Red. von Fettsäuren der ersten Dest. der Paraffinoxydation). (F. P. 904 478 vom 20/5. 1944, ausg. 7/11. 1945. D. Prior. 31/3. 1943.) DONLE. 8341

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Färben von Leder*. Zum Färben von Leder aus neutralem Bade kann man kein Metall in komplexer Bindung enthaltende Farbstoffe oder Farbstoffgemische verwenden, die außer Sulfonamidgruppen auch Sulfon- oder Carbonsäuregruppen oder beide enthalten. — Man erhält durch dieses Verf. volle u. kräftige Farbtöne ohne irgendeine Schädigung des Leders. — Das Färben von neutralem Chromleder (45 Min. bei 50—60°) ist beschrieben mit: 1 (%) des Disazofarbstoffs (a) *I-Aminobenzol-4-sulfonsäure* (I) → *Resorcin* (II) ← *1-Aminobenzol-4-sulfonsäureamid* (III), volles u. gleichmäßiges Braun; 0,5 des a I → II ← III, 0,5 des a I → II → I u. 0,5 des a III → II → III, gleichmäßiges Braun; (für 100 kg Chromleder) 0,5 kg des Azofarbstoffs III → *2-Oxynaphthalin-6-sulfonsäure* u. 0,5 kg des Azofarbstoffs I → *2-Oxynaphthalin-6-sulfonsäureamid*, lebhaftes rotstichiges Orange. (F. P. 53 735 vom 31/7. 1944, ausg. 29/7. 1946. D. Prior. 3/3. 1943. Zusatz zu F. P. 892 146; C. 1947. 1505.) ROICK. 8341

**Böhme Fettchemie G. m. b. H.**, Deutschland, *Färben von Leder mit Anilinfarben*. Die beim Färben von Leder mit sauren stabilen oder bas. Anilinfarbstoffen erforderliche Ameisen- oder Essigsäure kann in vorteilhafter Weise durch die „Kondensatorwasser“ (I) genannte wss. Säure ersetzt werden, die aus den Kondensatoren erhalten wird, die bei der Fettsäuresynth. durch Oxydation von Paraffin mit den Oxydationsöfen verbunden sind. Die niederen Oxydationsprod., die Alkohole, Aldehyde usw., die sich noch außer den niedrigen Fettsäuren in dem I befinden, üben anscheinend diese günstige Wrkg. aus. Bei den Färbungen wird das I mit einem Geh. von ca. 30% Säure (berechnet als Essigsäure) durchschnittlich in Mengen zugesetzt, die 50—200% des verwendeten Farbstoffs betragen. Die erhaltenen Färbungen sind kräftiger u. reibechter als bei Verwendung von Ameisensäure. Bas. Farbstoffe, z. B. Bismarckbraun u. Phosphin, gehen bei Mitverwendung von I selbst bei niedriger Temp. (70—80°) besser in Lsg. als in Ggw. von Essigsäure allein, färben gleichmäßiger u. kräftiger, u. selbst bei Verwendung größerer Mengen bas. Farbstoffe bronziert die Färbung auf dem Leder nicht. — In 4 Beispielen wird das Verf. unter Verwendung verschied. Farbstoffe nach den in der Lederfärberei üblichen Methoden beschrieben. (F. P. 899 857 vom 17/11. 1943, ausg. 13/6. 1945. D. Prior. 10/11. 1942.) ROICK. 8341

**Alphonse Alloucau**, Frankreich, *Verarbeitung von Tiersehnen*. Das im Hauptpatent beschriebene Verf. zur Verarbeitung von Sehnen von Rindern zu Zugseilen wird auf kurze Sehnen u. Sehnenabfälle angewandt, indem man diese nach der chem. Behandlung in ungetrocknetem Zustande zusammen mit Ledereinlagen seilartig zusammendrehet u. das Seil nach Trocknung mit einer Lederhülle versieht. (F. P. 53 667 vom 30/5. 1944, ausg. 11/7. 1946. Zusatz zu F. P. 893 837.) KALIX. 8341

**Sam Platt, William Openshaw Street and Bury Felt Mfg. Co. Ltd.**, England, *Verbesserungen bei der Herstellung von Kunstleder*. Um Kunstleder bzw. einen Lederaustauschstoff von lederähnlichem Aussehen oder vom Aussehen natürlicher Häute zu erhalten, verwendet man als Grundstoff ein Fasergut, welches durch entsprechende Behandlung einzugehen vermag, u. eine biegsame Haut aus plast. Material, die sich innig mit dem Grundstoff verbinden läßt. Dabei geht man etwa so vor, daß man einen gepreßten Wollfilz als Grundstoff verwendet, diesen durch einen Walk-, Tauch- oder Befeuchtungsvorgang eingehen läßt u./oder härtet u. vor Aufbringen der plast. Schicht wieder streckt, u. nach Aufbringen des sich innig mit dem Grundstoff verbindenden plast. Gutes (in Form einer biegsamen Haut) den Grundstoff erneut zum Zusammenziehen zu bringen. Auf diese Weise wird ein Kreppeffekt hervorgerufen, der dem Ganzen ein lederähnliches Aussehen verleiht. Zwischen Grundstoff u. Haut kann noch eine steife Schicht, z. B. ein dünnes Baumwollgewebe, eingelegt werden. (F. P. 911 711 vom 22/6. 1945, ausg. 18/7. 1946. E. Priorr. 8/1. u. 19/6. 1944.) PROBST. 8359

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Verfahren zur Konfektionierung von Lederaustauschstoffen auf Superolypamidgrundlage*. Die miteinander zu vereinigenden Stücke werden auf ihrer Innenseite mittels eines Schweißens über ihren Erweichungspunkt hinaus erhitzt u. hierauf unter mäßigem Druck miteinander vereinigt. (F. P. 897 559 vom 27/8. 1943, ausg. 26/3. 1945.) PROBST. 8359

## XXIV. Photographie.

**Maurice L. Huggins**, *Das latente photographische Bild. 1. Mitt. Gitterenergie und verwandte Größen für einen hypothetischen Silberbromidkristall von der Struktur des kubischen ZnS-Typs.* Vf. stellt durch Berechnung der Gitterenergie eines idealen Silberbromidkristalls fest, daß die Stabilität des Gittertyps B 1 (NaCl) nur wenig höher ist als die Gitterenergie eines hypothet. Silberbromidkristalles vom Gittertyp B 3 (ZnS). In der Umgebung eines Zwischengitterions oder Elektrons schlägt aus energet. Gründen der B 1-Typ in den B 3-Typ um. Es wird die potentielle Energie eines sich durch das Gitter bewegendes Elektrons berechnet u. gefunden, daß dessen Bewegung durch ein Gitter des B 3-Typs viel leichter möglich ist als durch ein Gitter des B 1-Typs. Die Ionenleitung des B 3-Typs ist bei gleicher Temp. beträchtlich größer als beim B 1-Typ; in beiden Fällen rührt sie von den Ag-Ionen her. (J. chem. Physics 11. 412—19. Sept. 1943. Rochester, N. Y., Kodak Res. Laborr.) HELLMIG. 8594

**Maurice L. Huggins**, *Das latente photographische Bild. 2. Mitt. Grundzüge der Theorie.* (1. vgl. vorst. Ref.) Die bekannte Theorie von GURNEY u. MOTT über die Bldg. des latenten Bildes u. den Entwicklungsvorgang wird von dem Gesichtspunkte aus dargestellt, daß in der Nachbarschaft von Ionen u. Elektronen im Bromsilberkristall nicht der n. Gitterbau (vom Typ B 1) vorhanden ist, sondern der in der Umgebung dieser Stellen energet. bevorzugte (tetraedr.) B 3-Typ. (J. chem. Physics 11. 419—26. Sept. 1943. Rochester, N. Y., Kodak Res. Laborr.) HELLMIG. 8594

**S. E. Sheppard, R. H. Lambert und R. D. Walker**, *Desensibilisierung durch Farbstoffe und optische Sensibilisierung der Silberhalogene.* Vf. führten potentiometr. u. polarograph. Messungen der Redoxpotentiale einer Anzahl von photograph. Desensibilisatoren u. Sensibilisatoren durch. Sie stellten fest, daß die Desensibilisatoren reversible Redoxsysteme darstellen, die bei niedrigen  $p_H$ -Werten u. niedrigen  $p_{Ag}$ -Werten der Emulsion ( $p_{Ag} = 4$  bis 5) metall. Silber zu oxydieren imstande sind, nicht aber in Entwicklerlsgg. mit  $p_H$ -Werten oberhalb 10. Starke opt. Sensibilisatoren, z. B. die meisten Cyanine, u. einige der Fluoresceine (Erythrosin) verhalten sich irreversibel bei der potentiometr. Best.; die Irreversibilität ist von Bedeutung für die Wirksamkeit eines opt. Sensibilisators. Das anomale Verh. von Desensibilisatoren in verhältnismäßig alkal. (u. reduzierenden) Lsgg. wird auf Adsorptionsverdrängung an der Oberfläche des Kornes zurückgeführt, wodurch Oxydation der naszierenden Silberkeime eintritt. (J. physic. Chem. 50. 210—22. Mai 1946. Rochester, N. Y., Kodak Res. Laborr.) HELLMIG. 8606

**T. H. James**, *Der Ladungseffekt in der photographischen Entwicklung: Rolle der Gelatine.* Der Zutritt von negativen Entwicklerionen zur Oberfläche des Silberbromidkornes wird sowohl durch Ladungen der Gelatine als auch adsorbierter Bromidionen behindert. Vf. zeigt, daß die Erhöhung der Entwicklungsgeschwindigkeit bei Zugabe von neutralem Salz zum Entwickler durch die Erniedrigung des von den Gelatineladungen aufgebauten Potentialberges bedingt ist. Die Wrkg. des Salzes auf den durch die Bromidionen gebildeten Potentialberg ist unwesentlich. Eine Änderung des letzteren ist aber für gewisse kinet. Effekte, wie z. B. für die Induktionsperiode der Entw. u. die Beschleunigung durch Phenosafranin von Bedeutung. (J. chem. Physics 12. 453—57. Nov. 1944. Rochester, N. Y., Kodak Res. Laborr.) HELLMIG. 8610

**Svante Bergh**, *Silber aus Fixierbad.* Kurz besprochen werden zunächst: 1. das elektrolyt. Verf., welches sehr reines Ag in zusammenhängender Form liefert u. eine Wiederverwendung der Fixierbäder gestattet, aber wegen hoher Anlagekosten (mindestens 2000.— Kr., niedergespannter Gleichstrom großer Stärke) nur für Großbetriebe in Betracht kommt, u. 2. die Ag-Fällung durch unedle Metalle, welche unreines Ag liefert u. das zugesetzte Metall nicht gut ausnützt. Auf (3) die Fällung als Silbersulfid wird näher eingegangen auf Grund der Erfahrungen der HASSELBLADS FOTOGRAFISKA A. B. Das gebrauchte Fixierbad wird durch Hartgummirohre in einen von den Laborr. getrennten Raum geleitet, dort in 200-Liter-Eichenfässern gesammelt, mit Ätznatron neutralisiert (Verbrauch 7 g je Liter Fixierbad, Lackmusprobe) u. mit einer wss. Lsg. von Schwefelnatrium (2—3 g je Liter) gefällt; nach Absitzen des Nd. Prüfung auf Vollständigkeit der Fällung im Reagensglas mit Natriumsulfid. Nach eintägigem Stehen wird die klare Lsg. vom Nd. abgehebert, u. es kann weiteres Fixierbad eingeleitet u. ausgefällt werden. Ist genügend  $Ag_2S$  erhalten, daß kein Platz für weitere Fällung bleibt, so wird das  $Ag_2S$  ausgeschöpft u. nach Trocknen auf einer Masonitplatte an eine Krätzanstalt zur Ag-Gewinnung weitergegeben. Rentabilitätsberechnung. (Nord. Tidskr. Fotogr. 27. 292—94. Okt. 1943. Stockholm.) V. DECHEND. 8612

**General Aniline & Film Corp.**, New York, N. Y., übert. von: **Fritz W. H. Mueller**, Binghamton, N. Y., V. St. A., *Schleierverhindernde Zusätze zu Halogensilberemulsionen.*



Der Schleier von Emulsionen, die als schleierverhindernde Zusätze bereits Sulfin- oder Seleninsäure oder ihre Salze gemäß dem Verf. des A. P. 2057764 (C. 1937, I. 5106) enthalten, kann durch Zusatz von Mono- u. Polysulfiden mit den allg. Formeln  $RR_1N-S-NR_1R$  u. der nebenst. Formel noch weiter verringert werden. Hierbei bedeutet R eine Arylgruppe,  $R_1$  ein H-Atom, eine Alkyl- oder Arylgruppe, Y ein O-, S- oder N-Atom oder eine  $CH_2$ -Gruppe u. Z Heteroatome zur Vervollständigung eines 5- oder 6-Ringes. Beispiele dafür sind: *Morpholinsulfid*, *Morpholindi-*, *-tri-* oder *-tetrasulfid*, *Piperidintetrasulfid* u. *Prolindisulfid*. Die wirksame Menge beträgt 0,00025—0,0050 Mol auf 1 Mol Sulfinat oder Seleninat. Sie werden der Emulsion zugesetzt, oder man badet die getrocknete Schicht in einer Lsg. davon. Ferner kann bei Anwendung dieser Zusätze die Sulfinat- oder Seleninatmenge um 60—90% der im obengenannten Patent angeführten Mengen bei gleicher Wrkg. verringert werden. Zu 1 Liter Emulsion gibt man z. B. 15 cm<sup>3</sup> 20%ig. Lsg. des Na-Salzes der p-Toluolsulfinsäure u. 2,5 cm<sup>3</sup> Methanollsg. mit 1 g Morpholindisulfid im Liter. (A. P. 2385762 vom 1/7. 1944, ausg. 25/9. 1945.) KALIX. 8609

**Eastman Kodak Co.**, übert. von: Wesley T. Hanson jr., Rochester, N. Y., V. St. A., *Photographischer Entwickler*. Als Entwicklersubstanz werden p-Phenylendiaminderiv. mit Acylaminogruppen verwendet, d. h. Acylamino-4-dialkylaniline mit Acetyl- u. Propionylaminogruppen, wobei der Anilinring durch Halogenatome, Alkyl-, Aryl-,  $NH_2$ - u. substituierte  $NH_2$ -Gruppen substituiert sein kann. Bes. wirksam ist *3-Acetylamino-4-amino-dimethylanilin* (I). Es wird durch Red. von m-Nitrodimethylanilin zum Amin, Acetylierung des letzteren mit einem Gemisch aus Essig- + Essigsäureanhydrid, Nitrosierung mit  $NaNO_2 + 2n HCl$  u. Red. des Reaktionsprod. mit  $H_2$  u. Ni als Katalysator bei n. Temp. hergestellt. Eine Entwicklerlsg. mit I hat z. B. folgende Zus.: 2 g I, 1 g  $Na_2SO_3$ , 30 g  $Na_2CO_3$ , alles gelöst in 1 Liter Wasser. Die Verb. können auch zur Rk. mit Farbkupplern zwecks Erzeugung von Farbbildern nach den Verf. von MANNES u. GODOWSKY verwendet werden. Sie besitzen den besonderen Vorteil, daß sie nicht giftig u. hautreizend sind. (A. P. 2350109 vom 11/9. 1941, ausg. 30/5. 1944.) KALIX. 8611

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., übert. von: Ladislaus Bolossa, Swarthmore, Pa., und Ronald A. McGlone, Flint, Mich., V. St. A., *Kopieren auf lichtempfindlich gemachtes Metall*. Zum Verhindern des Verschleierns von lichtempfindlichen Schichten, die auf Metall aufgetragen werden, das mit trocknenden Ölen lackiert ist, setzt man der Farbe so viel Alkali zu, daß ihr  $pH$ -Wert mindestens 8,0 beträgt, u. trägt dann noch eine Zwischenschicht auf, die aus einer Lsg. aus 91,35 (Teilen) eines W.-A.-Gemisches, ferner 8 Zein oder Casein u. 0,65 Äthanolamin hergestellt worden ist. Erst dann wird die lichtempfindliche Schicht aufgetragen, die z. B. zum Aufkopieren von Flugzeugteilen mit komplizierten Umrißlinien dient. Man erspart durch dieses Verf. das sonst zur Vermeidung der Verschleierung angewandte tagelange Trocknen der Lackschicht. (A. P. 2393583 vom 6/6. 1944, ausg. 29/1. 1946.) KALIX. 8615

\* **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, *Farbkuppler für die Farbenphotographie*. Halogen-silberemulsionen erhalten einen Zusatz eines Farbkupplers von der allg. Formel I. Hierin sind R u. R' einander gleich u. stellen H-Atome, Alkyl-, Cycloalkyl- oder substituierte Alkyl-Gruppen dar, wobei eine davon mit X u. N einen Heterocyclus bildet. X ist eine KW-stoff-Gruppe u. enthält eine Ätherbindung oder eine andere Gruppe, die die Kupplung in der 2-Stellung verhindert. Y stellt ein H- oder andres reaktionsfähiges Atom dar, das Kupplung in der 4-Stellung ermöglicht, u. A bezeichnet einen Benzolkern, der auch Substituenten enthalten kann, jedoch nur solche, die die Kupplung nicht beeinflussen. (E. P. 569647, ausg. 1/6. 1945.) KALIX. 8617

**Bernard M. Bodde jr.**, Los Angeles, Calif., *Oberflächenbehandlung von Projektionschirmen für durchfallende Projektion*. Zur Beseitigung der hellen u. dunklen Ringe, die auf halbtransparenten Projektionsschirmen bei Anwendung von Spiegelreflexprojektoren auftreten, wird auf den Schirm eine oder werden mehrere Schichten aufgetragen, die einen kryst. polarisierenden Stoff, z. B. *Chininsulfat*, enthalten. Die Dicke dieser Schicht ist nicht gleichmäßig, sondern hängt von der Lage u. Intensität der hellen Ringe auf dem Schirm ab; sie muß um so dicker sein, je stärker die Lichtintensität ist. Die Schicht wird durch Aufspritzen einer Lsg. hergestellt, die man durch Auflösen von 6 g *Chininbisulfat* in 200 cm heißem Butylalkohol u. Zusatz von 2 g *Jodchininsulfat* in 40 cm A. erhält. Das Gemisch wird so lange gerührt, bis es eine gelartige Konsistenz erreicht, dann werden 1—2 (Teile) davon in 98—99 der Lsg. eines Bindemittels, wie Äthyl- oder Acetylcellulose, verrührt. — 3 Abbildungen. (A. P. 2372173 vom 6/3. 1944, ausg. 27/3. 1945.) KALIX. 8621