

Chemisches Zentralblatt

1946. I. Halbjahr

Nr. 16

Band 3

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Raymond T. Birge, *Eine neue Tabelle der wichtigsten physikalischen Konstanten nach dem Stande vom August 1941*. Vf. gibt die am häufigsten gebrauchten physikal. Konstanten an u. vergleicht ihre Werte mit denen aus dem Jahre 1929. (Vgl. auch C. 1943. I. 1747 u. 1945. II. 934.) (Rev. mod. Physics 13. 233—39. Okt. 1941. Berkeley, Calif., Univ. of California, Dep. of Phys.) ROEDER. 10

Jacob H. Wiens, *Die Erzeugung von ^{199}Hg als Mittel für eine bewährte Wellenlängeneinheit*. Die grüne Hg-Linie 5461 Å hat gegenüber der bisher als Längennormale benutzten Cd-Linie 6483 Å wesentliche Vorteile. Von der großen Zahl der Hg-Isotopen wurde das ^{199}Hg als Mittel zur Wellenlängennormale genommen, da es sich verhältnismäßig leicht herstellen läßt durch Kernumwandlung aus Au nach der Gleichung: $^{197}\text{Au} + \frac{1}{2}\text{n} \rightarrow ^{198}\text{Hg} + \frac{1}{2}\beta$. In der Arbeit wird die Technik der Kernumwandlung mittels des Cyclotrons näher beschrieben. (Physic. Rev. [2] 70. 910—14. 1/15. 12. 1946. Berkeley, Calif., Univ. of California, Dep. of Phys.) ROEDER. 10

R. Clark Jones und W. H. Furry, *Trennung von Isotopen durch Thermodiffusion*. Behandelt werden die grundlegende Theorie der Thermodiffusion, die Ableitung der Transportgleichung, Anwendung auf diskontinuierliche u. kontinuierliche Fahrweise der Kolonnen, die wirksamste Art der Trennung, Mehrstufengeräte u. ihre Wirksamkeit. Zwei numer. Beispiele von Mehrstufengeräten zur Anreicherung von ^{13}C in CH_4 u. ^3He in He werden gegeben. Die Arbeit wurde im Jahre 1940 fertiggestellt, im Anhang Literaturangaben von 1940—45. (Rev. mod. Physics 18. 151—224. April 1946. Cambridge, Mass., Univ.)

SCHÜTZA. 13

James Franck, *Vorschlag einer Trennungsmethode von ^3He von ^4He* . ^3He ist in He in Konz. von 10^{-7} bis 10^{-8} enthalten. ^4He hat keinen Spin u. gehorcht vermutlich der BOSE-EINSTEIN-Statistik; ^3He hat einen ungeraden Spin u. folgt den Regeln der FERMI-Statistik. Eine große Anreicherung von ^3He in fl. He könnte erreicht werden, indem man die M. des ^4He in Anbetracht dessen „Supraflüssigkeit“ aus einem Behälter fließen läßt, wobei ^3He im Rückstand bleiben soll. Danach könnte auch die LONDONSche Theorie geprüft werden. Da jedoch größere Mengen (ca. 10 Liter) fl. He gebraucht würden, bringt Vf. diesen Vorschlag den Laborr., die diese Möglichkeit haben, zur Kenntnis. (Physic. Rev. [2] 70. 561. 1/15. 10. 1946. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Chem.)

STEIL. 13

P. Süe, *Bemerkungen über die Untersuchung des Gleichgewichtes $\text{RM} + (\text{M} + \text{M}^*)\text{X} \rightleftharpoons \text{R}(\text{M} + \text{M}^*) + \text{MX}$ mit radioaktiven Indicatoren. Berechnung des Austausch*. In dem betrachteten Gleichgewicht, das für biol. Unterr. mit radioakt. Indicatoren von Bedeutung ist, bezeichnen R u. X irgendwelche Radikale, M^* ein radioakt. (oder schweres) Isotop, das im Gemisch mit dem gewöhnlichen Isotop zur Verwendung kommt. Die Gleichgewichtsverteilung der Radioaktivität wird als Funktion des Molverhältnisses der Ausgangsstoffe angegeben. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 43. 73—76. März/April 1946. Paris, Coll. de France. Labor. de Chim. Nucléaire.)

REITZ. 22

François Olmer, *Eine Methode zum Studium des zeitlichen Ablaufs chemischer Reaktionen*. Die Meth. besteht darin, die Temp. eines chem. Syst. linear mit der Zeit zu steigern u. die Änderung einiger physikal. Eigg. des Syst. zu beobachten, z. B. die M. eines der Elemente. Die Red. von Erzen im Lichtbogenofen, die Verkohlung von Stahl, die Glasschmelze u. die Zerlegung organ. Verbb. können so untersucht werden. Die katalyt. Zerlegung von CO durch ferromagnet. Metalle wurde vom Vf. untersucht. Gemessen wurden: die Temp. des Reaktionsbeginns, die Zahl u. Zus. aller Zwischenprodd., die Temp. des Beginns von Sekundär-Rkk., die relative Geschwindigkeit der Teilrkk. u. die Temp. einer Reaktionsänderung. So können die verschiedensten chem. Rkk. von industriellen Prozessen ermittelt werden. (J. physic. Colloid Chem. 47. 313—17. April 1943. Labor. of Chem. Ecole National Supérieure des Mines de Paris, France.)

A. KUNZE. 28

François Olmer, *Reduktion von Ferrioxyd durch Wasserstoff*. Es wurde die Meth. der linearen Temperatursteigerung u. Beobachtung physikal. Eigg. angewendet. Die Red. erfolgte in einem Quarzrohr in reiner Wasserstoffatmosphäre. Die Temp. u. der Druck werden elektr. gemessen. Die Temp. wurde in 100°-Stufen geregelt u. der Druck photo-

graph. registriert. Die Ergebnisse werden ausführlich diskutiert. Es zeigte sich, daß Fe_2O_3 zu magnet. Fe_3O_4 bei Temp. unter 325° red. wird, darüber wird es direkt zu metall. Fe reduziert. (J. physic. Colloid. Chem. 47. 317—25. April 1943.) A. KUNZE. 28

Guenther von Elbe und Bernard Lewis, *Mechanismus der thermischen Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff*. Die Explosionsgrenzen (EG.) u. Reaktionsgeschwindigkeiten der Knallgasrk. werden in kugelförmigen Quarz- u. Pyrexglasgefäßen wechselnden Durchmessers in Abhängigkeit von Temp., Druck, Gemischzusatz u. Auskleidung der Gefäßoberfläche gemessen; zur App. vgl. auch HEIPLE u. LEWIS (C. 1942. I. 1591). Die 2. EG. wird im allg. durch Druckerniedrigung bestimmt, die 3. EG. nach der Aufheizmethode. Rolle der Oberfläche des Gefäßes u. Eliminierung der Natur des Oberflächenmaterials durch Auskleidung mit verschied. Salzen hoher kettenabbrechender Wirksamkeit: Reine u. B_2O_3 -überzogene Oberflächen geben Anlaß zu raschen u. stark streuenden Geschwindigkeiten als Anzeichen für eine kettenabbrechende Wirksamkeit der Oberfläche $\varepsilon \ll \lambda/d$ (Quotient aus mittlerer freier Weglänge u. Gefäßdurchmesser); die Rk. beschleunigt sich selbst, wahrscheinlich infolge von Vergiftung der Oberfläche durch W., das ε herabsetzt. Durch Auskleiden mit KCl , BaCl_2 , $\text{K}_2\text{B}_2\text{O}_4$ oder Na_2WO_4 wird im Gebiet zwischen 2. u. 3. EG. die Bedingung $\varepsilon \gg \lambda/d$ hergestellt. In diesem Falle liegen die EG. weiter auseinander, die Geschwindigkeiten sind viel kleiner u. ohne Selbstbeschleunigung, u. sowohl die Geschwindigkeiten als auch die EG. sind reproduzierbar u. ident. für die verschied. Salze; die Geschwindigkeiten werden außerdem durch Inertgaszusatz stark erhöht. Frühere Beobachtungen anderer Autoren werden in diesem Zusammenhang erörtert. Bei $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ist für kleine Reaktionsgeschwindigkeiten $\varepsilon \sim \lambda/d$. Der Kettenabbruchmechanismus an sauberen u. ausgekleideten Oberflächen wird erörtert. Best. der individuellen Rkk. der Atome, Radikale u. neutralen Moll. aus Daten über die 1. u. 2. EG.: Wenn durch Auskleidung mit Salzen die Oberfläche als Variable ausgeschaltet wird, können die Daten über EG. u. Geschwindigkeiten zur Ableitung des Reaktionsmechanismus verwandt werden. Aus einer krit. Analyse aller möglichen Rkk. des Syst. u. den gegenwärtigen u. früheren Versuchsdaten wird der folgende Mechanismus abgeleitet (Zahlen in Klammern = Aktivierungsenergien der betreffenden Rk. in kcal/Mol): Ketteneinleitung $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} = 2\text{OH}$ (45,5); Kettenverzweigung: 1. $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ (?); 2. $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$ (17); 3. $\text{O} + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{H}$ (?); Kettenfortführung: 6. $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$ (ca. 0); 11. $\text{HO}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$ (24); Rkk. unter Mitbeteiligung von H_2O_2 u. Kettenabbruch durch Oberflächenrkk.: 12. $2\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ (ca. 0); 5. $\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{OH}$ (ca. 0); 7. $\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{OH}$ (14); 13. $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ (ca. 0); 14. $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ (ca. 0); ferner H , O , $\text{OH} \rightarrow$ Vernichtung (Rkk. mit Pfeilen bedeuten Oberflächenreaktionen). Die Vernichtung der Radikale an der Oberfläche ist bei der 1. EG. von Bedeutung u. hängt von der Natur des Salzes ab. Rk. 2 führt zu Kettenverzweigung durch Bldg. zweier neuer freier Valenzen; ihr wirkt Rk. 6 entgegen. H_2O ist als 3. Körper für die Dreierstoßrkk. sehr viel wirksamer als jedes andere untersuchte Mol u. unterdrückt daher die Kettenverzweigung sehr stark. Infolgedessen werden Explosion u. Reaktionsgeschwindigkeit nahe der EG. sowohl durch zusätzliches W. als auch durch das während der Rk. selbst gebildete W. stark verzögert. Wenn sich während der Herst. des Gemisches im Reaktionsgefäß W. bildet, können die Geschwindigkeiten u. Grenzen stark von den Werten in wasserfreien Mischungen abweichen, bes. in der Nähe der Vereinigung von 2. u. 3. EG. Eine entgegengesetzte Wrkg. wird hervorgerufen durch den Temperaturanstieg bei schneller Rk., der bes. in der Nähe der 3. EG. oberhalb des Vereinigungspunktes bemerkbar ist. Die Überlagerung beider Effekte erklärt die Abweichung der tatsächlichen EG. von denen, die theoret. für isotherme Explosionsbedingungen in wasserfreien Mischungen zu erwarten wären. In dem Gebiet, das von diesem Einfl. frei ist, werden Geschwindigkeiten u. EG. über weite Bereiche aller Variablen gut durch kinet. Gleichungen dargestellt, die aus dem obigen Mechanismus nach Einführung passender numer. Konstanten abgeleitet werden. Versuchsweise wird eine Gleichung für den Verlauf der Rk. in unausgekleideten Gefäßen unter Annahme konstanter Oberflächenstruktur abgeleitet, welche der empir. Gleichung von TSCHIRKOW (C. 1937. II. 2481) ähnelt. Es wird gezeigt, daß die Folgerung von OLDENBERG u. SOMMERS (C. 1942. I. 2359) einer unverzweigten Rk. nicht zu Recht besteht, da bei ihren Verss. die Verzweigung durch den H_2O -Einfl. verdeckt wurde. Außer den Aktivierungsenergien (s. oben) werden für alle Rkk. (außer 1 u. 3) Geschwindigkeitskoeffizienten sowie die Konz. von HO_2 u. H angegeben. Bei 530° , einem Gefäßdurchmesser von 7,4 cm u. stöchiometr. Ausgangsgemisch steigt z. B. p_{HO_2} von 0,3 auf $120 \cdot 10^{-4}$ mm u. p_{H} von 0,2 auf $1,28 \cdot 10^{-4}$ mm, wenn der Gesamtdruck p von 100 auf 772 mm steigt; bei 560° sind unter sonst gleichen Bedingungen die Radikalkonz. 10—100 mal höher. — Die Rolle der bekannten Inhibitoren bei der Knallgasrk. wird gestreift. (J. chem. Physics 10. 366—93. Juni 1942. Pittsburgh, Pa., Bur. of Mines, u. Carnegie Inst. of Technol.) REITZ. 28

O. Oldenberg und J. E. Morris, *Die thermische Wasserstoff-Sauerstoff-Reaktion; Messungen in weiten Gefäßen.* Zur Kritisierung der von LEWIS u. VON ELBE (vgl. vorst. Ref.) aufgestellten Theorie werden von Vf. durchgeführte Verss. mit runden Pyrexgefäßen ($\frac{1}{2}$ u. 4 Liter Inhalt) beschrieben. Bei mit BaCl₂ bedeckten Gefäßen hat der Durchmesser keinen Einfl. auf die zweite Explosionsgrenze. Bei mit KCl bedeckten zeigt das engere Gefäß eine nur sehr wenig niedrigere zweite Explosionsgrenze. In Übereinstimmung mit LEWIS u. VON ELBE liegen die entsprechenden Werte bei reinem Pyrex höher, wobei die des kleineren Gefäßes anscheinend unbedeutend über denen des größeren liegen. Die Verss. scheinen aber darauf hinzudeuten, daß nicht die Weite des Gefäßes von Einfl. auf die Explosionsgrenze ist, sondern daß deren Werte substantiell abhängig sind. (J. chem. Physics 11. 247. Mai 1943. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Res. Labor. of Physics.) SCHWARZHANS. 28

A₁. Aufbau der Materie.

T. H. Berlin, *Die stationäre Lösung der Fokker-Planck-Gleichung für eine reflektierende Begrenzungsfläche.* Die FOKKER-PLANCK-Gleichung in einer Dimension:

$$\frac{\partial}{\partial v} \left\{ \eta k T \frac{\partial f}{\partial v} + \frac{\eta}{M} v f \right\} = \frac{\partial f}{\partial t} + v \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{F(x)}{M} \frac{\partial f}{\partial v}$$

beschreibt die Diffusion (in Richtung x) eines schweren Teilchens, das einer äußeren Kraft $F(x)$ unterworfen ist, in ein Medium der Temp. T u. des Reibungskoeff. η . Nach WANG u. UHLENBECK (Rev. mod. Physics 17. [1945.] 323) müßte für eine reflektierende Grenzfläche bei $x = 0$ die Randbedingung lauten: $f(0, v, t) = f(0, -v, t)$. Vf. hat gezeigt, daß im stationären Fall die MAXWELL-BOLTZMANN-Lsg. eindeutig durch die Randbedingung bestimmt wird. Das Wesentliche des Beweises liegt in dem Nachw., daß der Diffusionsstrom während der Zusammenstöße zwischen den schweren Teilchen u. denen des Mediums Null ist. Ähnlich kann gezeigt werden, daß die Randbedingung $f(0, v) = 0$ für $v > 0$ zu einer stationären Lsg. ident. Null führt. (Physic. Rev. [2] 69. 688. 1/15. 6. 1946. Univ. of Michigan.) LIERMANN. 78

W. Pauli und J. M. Jauch, *Über die Anwendung der Diracschen Methode der Feldquantelung auf das Problem der Emission von niederfrequenten Photonen.* Zusammenfassung einer Arbeit, worin die DIRACsche Meth. der Feldquantelung (vgl. C. 1942. II. 1658, u. PAULING, Rev. mod. Physics 15. [1943.] 175) zur Behandlung des Problems der durch Elektronen in einem äußeren Kraftfeld emittierten Bremsstrahlung, die viele Photonen von niederer Frequenz enthält, herangezogen wird. Das Ergebnis befriedigt nicht. (Physic. Rev. [2] 65. 255—56. 1/15. 4. 1944. Inst. for advanced Study u. Princeton Univ.) PETERS. 78

Louis Goldstein, *Bemerkungen über statistische Kräfte.* Eine Zweipartikelkraft im Koordinatenraum stellt in sehr guter Näherung die räumliche Bindung von zwei spinfreien Atomen von idealsymm. oder antisymm. Paarung bei Temp. dar, die höher oder gleich ihrer Übergangstemp. sind. (J. chem. Physics 10. 295—97. Mai 1942. New York, N. Y., City Coll., Phys. Dep.) WEISS. 78

G. Wataghin, *Statistische Mechanik bei extrem hohen Temperaturen.* Gleichgewichtsbedingungen zwischen Elementarteilchen u. Nucleonen für Temperaturen $10^9 < T < 10^{12}$ werden studiert. Die Schlüsse basieren im wesentlichen auf bekannten Experimenten über kosm. Strahlung u. Kernteilchen u. auf der offenbaren Irreversibilität einiger Prozesse, in denen Teilchen erzeugt werden. Es ergeben sich Beschränkungen für die Gültigkeit der Gesetze der Quantenstatistik. Paarproduktion u. Schwereeffekt für Lichtquanten werden in astrophysikal. Hinsicht diskutiert. Allg. Formeln für therm. Gleichgewicht zwischen Nucleonen u. Lichtquanten werden angegeben. (Physic. Rev. [2] 66. 149—54. 1/15. 9. 1944. Sao Paulo, Brazil., Univ. of Sao Paulo.) WEISS. 78

W. Heisenberg, *Die beobachtbaren Größen in der Theorie der Elementarteilchen.* III. Mitt. (II. vgl. C. 1943. II. 1442.) Die η -Matrix legt auch die stationären Zustände des Syst. fest. Es wird für eine Theorie der Elementarteilchen ein einfaches Modell durchgerechnet, in dem es Elementarteilchen ohne Ladung u. Drehimpuls gibt, die vermöge ihrer Wechselwrg. nicht nur aneinander gestreut werden, sondern sich auch zu zusammengesetzten Teilchen („Atomkernen“) verbinden können. Die η -Matrix gibt eine vollständige Beschreibung aller „beobachtbaren“ Eigg. dieser Teilchen. Sodann wird eine Erweiterung der üblichen Wellengleichungen zu Integralgleichungen besprochen u. deren Quantisierung durchgeführt. Diese Erweiterung geschieht im Hinblick auf die Möglichkeit, daß bei den Integralgleichungen wegen der in ihnen angenommenen Fernwirkungen die bekannten Divergenzschwierigkeiten nicht auftreten. (Z. Physik 123. 93—112. 1944.) WALDMANN. 78

K. C. Wang und H. L. Tsao, *Ein Versuch, die Beziehung zwischen Kernkraft und Schwerkraft zu finden*. Da Kernkräfte u. Schwerkraft beide anziehen, nimmt Vf. einen gemeinsamen Ursprung für beide an. Versuchsweise setzt er für das Potential $V = -A \cdot \exp(K/r)$ u. $V = -B/r \exp(K/r)$ mit $K = \hbar/mc$ an. Der aus Proton-Proton-Streuexperimenten gefundene Durchmesser der rechteckigen Potentialmulde des Protons ist etwas größer als der berechnete. Da K gleich der COMPTON-Wellenlänge des Elektrons ist, scheint das Elektron eine bedeutende Rolle bei Kern-Rkk. zu spielen. (Physic. Rev. [2] 66. 155. 1/15. 9. 1944. Kweichow, China, National Univ. of Chekiang, Dep. of Phys.) WEISS. 78

H. C. Corben, *Eine klassische Theorie über Elektromagnetismus und Gravitation*. Durch Erweiterung der MAXWELL-LORENTZ-Gleichungen auf 5 Dimensionen erhält man eine einheitliche Theorie für Gravitation u. Elektromagnetismus. Die allg. Formeln für Kraft- u. Leistungsdichte enthalten Ausdrücke, die elektr., magnet. u. Schwerfeldern entsprechen. Unter der Annahme, daß die physikal. Größen von der neueingeführten Dimension unabhängig sind, ergibt sich eine spezielle elektromagnet. Schweretheorie. Schwerewellen breiten sich mit Lichtgeschwindigkeit aus, ihr Potential ist invariant gegenüber LORENTZ-Transformationen, die Schwerkraft wirkt auf die Ruhemasse. Die Erhaltungssätze für Impuls, Energie u. Ladung bleiben gültig. Die endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit der Schwerewellen führt sofort dazu, daß eine beschleunigte M. Strahlung solcher Wellen emittiert. Diese Strahlungsenergie ist für eine M. von der Größe der Erde jedoch klein im Vgl. zur Bewegungsenergie. Die von einem Elektron klass. emittierte Strahlung ist so mit einer kleinen longitudinalen Komponente verknüpft. Die Theorie des Vf. schließt die Schallwellen mit ein, was sich bei der Behandlung des Durchganges von Schwerewellen durch Materie ergibt. (Physic. Rev. [2] 69. 225—34. 1/15. 3. 1946. Melbourne, Australien, Univ. of Melbourne, Dep. of Physics.) WEISS. 78

H. C. Corben, *Spezielle relativistische Feldtheorien in fünf Dimensionen*. Seit der Veröffentlichung von KALUZA's Theorie der Vereinigung von Gravitation u. Elektromagnetismus ist der formale Gebrauch einer fünften Koordinate in der theoret. Physik bei der Behandlung von Feldproblemen üblich geworden. Durch den Ansatz $x_4 = it$; $x_5 = t'$ setzt Vf. die fünfte Koordinate in Beziehung zu der Eigenzeit. Er beschränkt sich auf die Behandlung reiner Felder. Nach der Formulierung der allg. fünfdimensionalen Theorie solcher Felder geht er auf die physikal. Bedeutung der neu eingeführten Größen ein. Anschließend umreißt er die Möglichkeit der Anwendung der Theorie auf Partikel mit dem Spin 0, $\frac{1}{2}$ u. 1. Die LAGRANGE-Bewegungsgleichungen gewinnen eine einfachere Form als in den üblichen Theorien. Die vereinigte Vektor-Pseudoskalar-Theorie der Mesonen erscheint als Spezialfall. Die Ausgangsgleichungen für die Beschreibung eines elektromagnet. Feldes mit Pseudoskalar-Vektor-Charakter werden entwickelt. (Physic. Rev. [2] 70. 947. 1/15. 12. 1946. Melbourne, Australien, Univ.) LIERMANN. 78

K. C. Wang und K. C. Cheng, *Eine fünfdimensionale Feldtheorie*. Die geläufigen Feldtheorien sind vom MAXWELLSchen u. skalaren Typ. Ihrer Entstehung nach sind diese Theorien ohne Relation. Vf. beabsichtigen eine Vereinheitlichung unter der Annahme eines fünfdimensionalen Raum-Zeit-Kontinuums (t, x, y, z, x_0). Über die Verteilung der Ladungsdichte entlang der fünften Dimension nehmen sie an, daß sie wie $\cos(kx_0 + \epsilon)$ oder $\sin(kx_0 + \epsilon)$ variiert. Unter dieser Annahme über die Natur der Ladungsverteilung in der x_0 -Richtung haben sie die Feldgleichungen u. die Wechselwirkungen der Teilchen ermitteln können. In dieser Theorie stimmt die Elektrodynamik mit der klass. Theorie überein. In dem Fall der Mesontheorie sind die Vektor-, Pseudoskalar- u. Pseudovektortheorien enthalten. Eine bindende Folgerung der Theorie ist, daß alle Bindungen gleich wichtig sind. (Physic. Rev. [2] 70. 516—18. 1/15. 10. 1946. Meitan, Kweichow, China, Nat. Univ. of Chekiang, Dep. of Physics.) LIERMANN. 78

H. A. Bethe, *Der Einfluß der Mehrfachstreuung auf die Messung der Bahnkrümmungen im Magnetfeld*. Die M. von Elementarteilchen wird oft durch gleichzeitige Messung der Bahnkrümmung im magnet. Feld u. die Reichweite bestimmt. Es wird gezeigt, daß die Bahnkrümmungsmessungen nur oberhalb einer bestimmten Teilchenenergie zuverlässig sind, da sonst die mehrfache Streuung der Teilchen an den Gasatomen Fehler verursacht. Als Beispiel wird angegeben, daß die Messungen an einem Betatron mit einer Ar-gefüllten Nebelkammer in einem Magnetfeld von 1000 Gauß für Teilchen mit $\frac{1}{10}$ Lichtgeschwindigkeit bereits wesentlich falsche Werte lieferten. Um zuverlässige Werte zu erhalten, sollen ein Gas mit niedriger Ordnungszahl (z. B. H oder He) als Kammergas u. starke Magnetfelder verwendet werden. Die Anbringung einer dünnen Platte in der Mitte der Nebelkammer u. die Messung der Bahnkrümmung der Teilchen vor u. nach Durchsetzen der Platte wird als zweckmäßigste Meth. vorgeschlagen, da hiermit z. B. die Mesonenmasse auf 10% genau bestimmt werden könnte. (Physic. Rev. [2] 69. 689—90. 1/15. 6. 1946. Cornell Univ. and General Electric Res. Labor.) STAGE. 81

R. J. Van de Graaff, W. W. Buechner und H. Feshbach, Versuche über die elastische Einzelstreuung von Elektronen an Kernen. Zusammenfassender Kurzbericht: Elektronen von 1,27 u. 2,27 MeV Energie (mit VAN DE GRAAFF-Generator erzeugt) wurden bei Ablenkungswinkeln zwischen 20 u. 50° an Folien aus Al, Cu, Ag, Pt u. Au gestreut, wobei bes. auf die Vermeidung von Meßfälschungen durch entstehende Röntgenstrahlen geachtet wurde. Die Meßresultate zeigten gute Übereinstimmung mit der Theorie von MOTT mit Ausnahme der Beobachtungen an Al bei 2,27 MeV. Die Folgerungen hinsichtlich der Gültigkeit des COULOMBSchen Gesetzes in Kernnähe werden angedeutet u. in diesem Zusammenhang eine bes. sorgfältige Überprüfung der Ergebnisse an Al in Aussicht gestellt. (Physic. Rev. [2] 69. 47. 1/15. 1. 1946. Mass. Inst. of Technol.) REUSSE. 81

R. B. Randels, K. T. Chao und H. R. Crane, Die einfache Streuung von Elektronen in Gasen. Die Messung der einfachen Elektronenstreuung in Gasen mit der Nebelkammer wurde mit Energien von 0,9—12 MeV in Luft, A, Kr, X durchgeführt. Die gemessenen Streuwinkel wurden mit den theoret. Werten der von MOTT (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 124. [1929.] 425) angegebenen Formel verglichen. Die großen, von anderen Autoren gefundenen Anomalien, aus denen neue Arten der Wechselwirkung zwischen Kern u. Elektron ableitet wurden, konnten nicht bestätigt werden. Zur Erklärung dieser Differenz wird darauf hingewiesen, daß die Energie u. Atomzahl notwendigerweise in solcher Weise geändert wurden, daß der klass. Abstand der engsten Annäherung des Elektrons an den Kern für einen gegebenen Streuwinkel etwa konstant blieb, wie es die MOTTsche Formel angibt. Es ergab sich, daß die Kombination der Ungenauigkeiten in der Nebelkammermessung u. in der Annäherung, welche die Theorie macht, keine Entscheidung darüber zulassen, ob ein „Elektronenspin“ vorhanden ist oder nicht. Die Ergebnisse der Unters. scheinen die „Nicht-Spin“-Formel zu begünstigen. Daß die Meßwerte konstant höher als die theoret. Werte liegen (Faktor 1,02) wird dadurch erklärt, daß in der MOTTschen Formel die Strahlung nicht in Rechnung gestellt wird u. daß sie eine Annäherung enthält, welche bei großen Elektronenenergien schlechter wird. (Physic. Rev. [2] 68. 64—73. 1/15. 8. 1945. Ann Arbor, Mich., Univ. Harrison M. Randall Labor. of Physics.) KUNZE. 81

Gerald Goertzel und R. T. Cox, Der Einfluß schräger Incidenz auf die Bedingungen für Einzelstreuung von Elektronen in dünnen Folien. Kurze Notiz über die Einzelstreuung von Elektronen in dünnen Folien, bei der größere Streuwinkel bevorzugt werden, wenn die Elektronen schräg auf die Streufläche auftreffen. Dieser Befund wird herangezogen, um verschied. Diskrepanzen in der Literatur über Streuung u. Polarisation von Elektronen zu erklären. (Physic. Rev. [2] 63. 216—17. 1/15. 3. 1943. New York, Univ.) REUSSE. 81

Bowen C. Dees und Bernard Hamermesh, Die Streuung von Elektronen in Aluminium unter kleinen Winkeln. Vff. haben die Mehrfachstreuung von 46 kV-Elektronen in einer Al-Folie von 1,3·10⁻⁵ cm Dicke im Winkelbereich 0—10° gemessen. Die Meßresultate stehen in guter Übereinstimmung mit den theoret. Voraussagen von GOUDSMIT u. SAUNDERSON, während diejenigen von WILLIAMS hier nicht anwendbar sind. Es wird geschlossen, daß bei der Unters. der Vff. reine Mehrfachstreuung vorlag. (Physic. Rev. [2] 63. 217. 1/15. 3. 1943. New York, Univ.) REUSSE. 81

Bowen C. Dees und Bernard Hamermesh, Die Streuung von Elektronen in Aluminium unter kleinen Winkeln. Eingehende theoret. Diskussion u. experimentelle Beschreibung der a. a. O. (vgl. vorst. Ref.) kurz skizzierten Unters. der Vff., wobei besonderer Wert auf den Charakter der behandelten Streuung als Mehrfachstreuung im Gegensatz zur Vielfachstreuung gelegt wird. (Physic. Rev. [2] 63. 297—303. 1/15. 4. 1943. New York, Univ., Phys. Dep.) REUSSE. 81

William Sleator jr., Stoßwirkungsquerschnitte schneller Neutronen für C und H. Es werden die Wirkungsquerschnitte der beim Beschuß von Li mit Deutonen erzeugten Neutronen für C u. H für die Energiebereiche 15; 16,6; 18; 19,5 u. 21 MeV zu 1,23; 1,29; 1,13; 1,32 u. 1,17·10⁻²⁴ cm² für C u. zu 0,61; 0,65; 0,55; 0,52 u. 0,41·10⁻²⁴ cm² für H bestimmt. Der Meßfehler wird mit weniger als 10% angegeben. Die Intensität der Neutronen wurde durch die aus einer dünnen Paraffinschicht stammenden Rückstoßprotonen mit einer Ionisationskammer gemessen. (Physic. Rev. [2] 69. 681. 1/15. 6. 1946. Univ. of Michigan.) STAGE. 82

H. H. Barshall, M. E. Battat und W. C. Bright, Streuung schneller Neutronen durch Bor. Der Streuquerschnitt von B für schnelle Neutronen bei Winkeln > 30° wird im Energiebereich von 0,2—3 MeV gemessen. Neutronenquellen sind der Li(p, n)-Prozeß u. der Stoß. Die Streuquerschnitte werden für die B-Isotopen ¹¹B u. ¹⁰B einzeln angegeben. (Physic. Rev. [2] 70. 458—59. 1/15. 10. 1946. Los Alamos, N. Mex., Los Alamos Labor.) O. ECKERT. 82

James Rainwater und William W. Havens jr., Untersuchungen mit dem Neutronenstrahlspektrometer an Bor und Cadmium und die Energieverteilung von Paraffin. Zum Gebrauch mit dem Cyclotron der Columbia Univ. wurde ein Detektor zur Best. der Ge-

schwindigkeit langsamer Neutronen entwickelt. Durch die Meth. der Bogenmodulierung wurde die Neutronenerzeugung auf Intervalle von 10—200 μ Sek. begrenzt. Die in Paraffin verlangsamten Neutronen wurden mit einem BF₃-Proportionalzähler entdeckt. Die Verss. wurden durchgeführt bei einer Entfernung des Detektors von der Neutronenquelle von 5,4 m. Die Energieverteilung der langsamen Neutronen von Paraffin zeigte eine modifizierte MAXWELLSche Form mit einem asymm. „Hochenergieschwanz“. Die Ergebnisse für die Resonanzabsorption durch Cd entsprechen einer Einniveau-BREIT-WIGNERSchen Formel mit $E_0 = (0,180 \pm 0,008)$ eV, $\Gamma = (0,112 \pm 0,006)$ eV u. $\sigma_0 = (7800 \pm 800) \times 10^{-24}$ cm²/Atom. Die Messungsergebnisse an einigen B-Filtern im Bereich von 0,01 eV bis über 100 eV entsprachen gut der $1/\nu$ -Beziehung u. $\sigma_B = (118 \pm 4) E^{-1/2} \times 10^{-24}$ cm²/Atom. (Physic. Rev. [2] 70. 136—53. 1/15. 8. 1946. Columbia Univ.)

GOTTFRIED. 82

James Rainwater und William W. Havens jr., *Untersuchungen mit dem Neutronenstrahlspektrometer an Bor und Cadmium und die Energieverteilung von Paraffin*. Kurze Mitt. zu der vorst. referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 70. 107. 1/15. 7. 1946. New York, N. Y., Columbia Univ.)

GOTTFRIED. 82

B. J. Moyer, B. Peters und F. H. Schmidt, *Absorption langsamer Neutronen durch ¹¹³Cd*. Bestimmt wurde der Wirkungsquerschnitt für die Absorption einer mit ¹¹³Cd angereicherten CdSO₄-Lösung. Es wurde gefunden, daß die Absorption sechsmal größer war als die einer gleich konz. Lsg., welche Cd von n. isotop. Zus. enthielt. Die Absorption in Lsgg., die Cd angereichert als ¹⁰⁶Cd, ¹⁰⁸Cd, ¹¹⁰Cd, ¹¹¹Cd, ¹¹²Cd u. ¹¹⁴Cd enthielten, erwies sich als klein im Vgl. zu der Absorption in n. Cadmium. Der Einfangwirkungsquerschnitt für therm. Neutronen in ¹¹⁶Cd ist bekanntlich sehr klein, 1,4 barns. Es wird angenommen, daß der große Absorptionswirkungsquerschnitt von Cd für therm. Neutronen verursacht wird durch Resonanzeinfang in ¹¹³ Cd u. daß keines der übrigen Cd-Isotopen einen merklichen Beitrag hierzu liefert. (Physic. Rev. [2] 69. 666. 1/15. 6. 1946. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Phys., Radiation Labor.)

GOTTFRIED. 82

J. M. Blatt, *Die Ladungsverteilung um Protonen*. Die Abweichungen von der COULOMBSchen Ladungsverteilung für ein Proton wird für die skalare u. pseudoskalare Mesonentheorie berechnet. Das Potential wird als Lösung der LAPLACESchen Gleichung erhalten u. eine Störungsrechnung zeigt, daß in allen Theorien die Gesamtladung mit irgendeiner Potenz von 1/r abnimmt. Die Nachrechnung unter Benutzung der DIRACSchen Theorie zeigt, daß die Gesamtladung sehr genau Null ergibt, wenn der Rückstoß des Nucleons vernachlässigt wird. (Physic. Rev. [2] 65. 352. 15/6. 1944.)

STAGE. 82

I. Amdur, *Durchschnittliches H-H₂-Abstoßungspotential aus Messungen der Wirkungsquerschnitte bei Zusammenstößen*. Das durchschnittliche Abstoßungspotential zwischen einem H-Atom u. einem H₂-Mol. ist ermittelt worden aus Versuchswerten der Wirkungsquerschnitte bei elast. Zusammenstößen schneller H-Atome (200—800 eV), die bei Zimmertemp. in H₂ gestreut wurden. Es ist gelungen, die Streuungsgleichungen der klass. Theorie explizit zu lösen für das Abstoßungspotential durch eine passende analyt. Darst. der Versuchswerte von Wirkungsquerschnitten als Funktion der relativen kinet. Energie des streuenden Systems. Die so erhaltene Potentialfunktion gibt die Querschnitte innerhalb der Versuchsfehler richtig an u. hat die Form: $V(r) = A \exp(-ar^2) + B \exp(-br^2)$, wo r der Abstand zwischen den Massenmittelpunkten der H-Atome u. H₂-Moll. ist. Für r in \tilde{A} -Einheiten ergeben sich $A = 0,846 \cdot 10^{-10}$ erg, $a = 24,9 A^{-2}$, $B = 0,211 \cdot 10^{-10}$ erg u. $b = 2,40 A^{-2}$. (J. chem. Physics 11. 157—59. April 1943. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Res. Labor. of physical Chem.)

LIERMANN. 82

J. H. Simons, C. M. Fontana, E. E. Mueschitz jr. und S. R. Jackson, *Die Streuung von H⁺ und H₃⁺ niedriger Geschwindigkeit in Wasserstoff*. Die Theorie der elast. Streuung eines Ions mit kleiner Geschwindigkeit in einem Gas ist in einigen Einzelheiten geprüft worden. Messungen mit größerer Genauigkeit als bisher über die elast. Streuung von H⁺ u. H₂⁺ in H₂ sind im Bereich von 2—135 V durchgeführt worden. Gezeigt wird die Änderung in der Form des experimentellen Potentialgesetzes mit der Geschwindigkeit.

Für H⁺ in H₂ ergibt sich $V = - \frac{20,37 \times 10^{-32}}{r^4} (2-24 V)$ u. $V = - \frac{8,68 \times 10^{-14}}{r^{1,74}}$

(24—135 V). Die hieraus berechnete Wechselwirkungsenergie beträgt 3,0 eV anstatt 3,5 eV, wie bisher angegeben. Für H₃⁺ in H₂ ergibt sich als Durchschnitt im Bereich

5,4—130 V: $V = - \frac{1,145 \times 10^{-36}}{r^{4,60}}$, aber $V = - \frac{5,98 \times 10^{-32}}{r^4}$ für 10,5—28 V. Diese Po-

tentialgesetze werden verglichen mit einem ähnlichen Gesetz, das berechnet wurde für die Wechselwrg. eines Ions mit dem induzierten Dipol des H₂-Mol. (J. chem. Physics 11. 307—12. Juli 1943. State College, Pa., Pennsylvania State Coll., School of Chem. and Phys.)

LIERMANN. 82

J. H. Simons, C. M. Fontana, H. T. Francis und L. G. Unger, *Die Streuung von H₂⁺ niedriger Geschwindigkeit in Wasserstoff. Die Bestimmung der Neutralisation.* (Vgl. vorst. Ref.) Messungen der Flächengröße des wirksamen Querschnittes für die Neutralisation sind bei H₂⁺ in H₂ über einem Geschwindigkeitsbereich von 4–30 V durchgeführt. Als Erscheinung der Elektronenübertragung besitzt diese Messung auch einigetheoret. Interesse. Die Technik der Meth. der Messung ist genau diskutiert u. ihre weitere, mögliche experimentelle Verwendung ist angeführt. Diese Messungen gestatten, die elast. Streuung von H₂⁺ in H₂ zu bestimmen. In dem Bereich von 10–25 V wurde für das Potential gefunden: $V = -\frac{10,0 \times 10^{-32}}{r^4}$. Da der Zähler in dieser Gleichung beträchtlich größer ist als bei einer Wechselwrkg., die auf der Polarisierbarkeit des H₂-Mol. beruht, müssen außerdem Valenzbindungen verursachende Kräfte in Betracht gezogen werden. Oberhalb 25 V lautet das Potentialgesetz: $V = -\frac{6,96 \times 10^{-24}}{r^3}$. (J. chem. Physics 11. 312–16. Juli 1943. Pennsylvania State Coll., School of Chem. and Phys.)

LIERMANN. 82

J. H. Simons, H. T. Francis, E. E. Muschlitz jr. und G. C. Fryburg, *Die Streuung von Wasserstoffionen niedriger Geschwindigkeit.* (Vgl. vorst. Ref.) Die elast. Streuung von H⁺, H₂⁺ u. H₃⁺ in H₂O-Dampf ist in dem Geschwindigkeitsbereich von 2–130 V gemessen worden. Die Potentialgesetze $V = -K/r^n$ sind unter Angabe der Spannungsbereiche für H⁺, H₂⁺ u. H₃⁺ aufgeführt. Die Ergebnisse entsprechen ungefähr denen, die man auf der Basis der Wechselwrkg. eines Dipols u. einer Ladung berechnet. Oberhalb 15 V wird n bei H⁺ sehr groß (20); oberhalb 20 V wird n bei H₂⁺ auch sehr groß (13). Neutralisation wurde bei H⁺ u. H₂⁺ in H₂O, aber nicht bei H₃⁺ gefunden. Diese Neutralisationsquerschnitte sind als Funktion der Geschwindigkeit ermittelt worden. Die Technik des Messens, die zum Teil neuartig ist, wird eingehend diskutiert. (J. chem. Physics 11. 316–21. Juli 1943. Pennsylvania State Coll., School of Chem. and Phys.) LIERMANN. 82

J. H. Simons, E. E. Muschlitz jr. und L. G. Unger, *Die Streuung von Wasserstoffionen niedriger Geschwindigkeit in Helium.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Streuung von H⁺, H₂⁺, H₃⁺ in He wurde gemessen. Neutralisation wurde erwartungsgemäß nicht festgestellt. Für H⁺, H₂⁺ u. H₃⁺ sind für die verschied. Spannungsbereiche die Potentialgesetze $V = -K/r^n$ ermittelt worden. Die Wechselwrkg. von H⁺ in He zeigt den Effekt der Bldg. von HeH⁺. Nimmt man einen Gleichgewichtsabstand von 0,8 Å cm, ergibt sich eine Wechselwirkungsenergie von 3,27 eV. H₂⁺ in He zeigt die gleiche Wechselwrkg. wie die Ladung eines Ions mit einem polarisierbaren Mol. ($n = 4$). Das Verh. von H₃⁺ in He ist komplizierter. Eine exakt numer. Lsg. des Streuungsproblems ist für $n = 4$ u. mehrere Werte des Mol.-Verhältnisses von Ion zu Mol. gegeben. Der Wert von K ist ermittelt worden unter einer vereinfachenden Annahme über den Streuwinkel, wobei aber die Genauigkeit innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen bleibt. (J. chem. Physics 11. 322–28. Juli 1943. Pennsylvania State Coll., School of Chem. and Phys.) LIERMANN. 82

A. A. Petrauskas, L. C. Van Atta und F. E. Myers, *Messung der Röntgenstrahlen-erzeugung und -absorption in dem Gebiet von 0,7–2,5 MeV.* Gemessen wurden in dem Spannungsbereich von 0,7–2,5 MeV die Intensität u. der totale Massenabsorptionskoeff. der heterogenen Strahlung einer Au-Anode in Abhängigkeit von der Röhrenspannung, dem Streuwinkel des Elektronenstrahls, der Dicke u. dem Material des Filters. Bestimmt wurden die Absorptionskoeff. von Pb, Sn, Cu, Al, C u. H₂O bei verschied. Spannungen. Es wurde eine Meth. beschrieben zur Berechnung der heterogenen Strahlung bei einer gegebenen Spannung u. einem gegebenen Maß von Filterung unter Benutzung der für die Absorptionskoeff. der homogenen Strahlung angenommenen Werte. Die auf diese Weise berechneten Absorptionskoeff. für heterogene Strahlung standen in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Gemessen wurde ferner die Änderung der Intensität für gefilterte u. ungefilterte Strahlung bei drei verschied. Röhrenspannungen in Abhängigkeit von dem Winkel. Die Versuchsergebnisse sind graph. wiedergegeben. Es werden Formeln angegeben zur Berechnung der Ausbeute an Röntgenstrahlen, wobei die Ausbeute definiert ist als das Verhältnis der von der Anode als Röntgenstrahlen ausgestrahlten Energie zu der von der Anode durch die Beschießung mit Elektronen empfangenen Energie. Eine gute Übereinstimmung bei der Benutzung dieser Formel wurde erhalten für Spannungen von 0,90–2,35 MeV. (Physic. Rev. [2] 63. 389–99. Juni 1943. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., George Eastman Res. Labor. of Physics.)

GOTTFRIED. 110

Herman Feshbach und John A. Hornbeck, *Streuung und Absorption von Röntgenstrahlen bei hoher Spannung in Stahl.* Untersucht wurde theoret. u. experimentell der Durchgang eines parallelen Röntgenstrahls durch Stahl. Die zur Erzeugung der Röntgenstrahlen

(Au-Strahlung) verwandten Elektronen hatten Elektronenenergien von 1–2 MeV. Unter Benutzung von Stahl mit einer Dicke bis zu 12 in. wurden Intensitätsmessungen der Gesamtstrahlung direkt unter dem Stahl u. der direkt von der Röntgenröhre kommenden Strahlung durchgeführt. Die Differenz zwischen beiden ist die gestreute Strahlung. Der Absorptionskoeff. der Gesamtstrahlung näherte sich einem Wert, welcher unabhängig von der Dicke des Stahls war. Gefunden wurde, daß das Verhältnis der gestreuten zur direkten Strahlung proportional der Stahldicke verlief. Es wurde eine Gleichung entwickelt, um die gestreute Strahlung abzuschätzen. Ein Vgl. der experimentellen u. berechneten Streustrahlung ergab gute Übereinstimmung. (Physic. Rev. [2] 69. 691. 1/15. 6. 1946. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Phys. Dep.) GOTTFRIED. 110

H. E. Seemann und **L. L. Mac Gillivray**, *Methode zum Prüfen der Streustrahlung bei der Röntgenstrahlenabsorption auf photographischem Wege*. Die Anwendung einer Stufenfiltertafel bei photograph. Röntgenstrahlenabsorptionsmessung führt infolge der Streustrahlung zu Meßfehlern (vgl. GLASSER u. ROVNER, Radiology 22. [1934.] 309). Diese können red. werden durch 1. Bestrahlen kleinster Bereiche des Gegenstandes; 2. Aufstellen des absorbierenden Materials in einem Abstand vom Film; 3. Trennen der verschied. Filterelemente durch Pb-Wandungen gegen undefinierte Streustrahlung. Vff. beschreiben ein hierfür geeignetes Gerät, das gleichzeitige Belichtung aller Filter erlaubt u. dadurch richtige Relativwerte gibt. Ein Pb-Zylinder ist durch Pb-Wände in Längskammern geteilt, in die durch mit verschied. Filtern bedeckte Löcher in einer Pb-Abdeckplatte Teile desselben Röntgenstrahlenbündels eintreten. Die Mittelkammer nimmt den ungefilterten Strahl auf. Die andere Stirnseite dieses Mehrfachkammersyst. trägt den Aufnahmeilm. Berechnung u. Vgl. mit früheren Methoden erläutern die Leistungsfähigkeit dieser Meth., bei der 97% der Streustrahlung eliminiert werden. Hinweis auf die Bedeutung der photograph. Entw. der Filme. — Abb., Kurven. (Rev. sci. Instruments 17. 539–42. Dez. 1946. Rochester, N. Y., Eastman Kodak Co., Kodak Res. Laborr.) KÖHN. 110

Paul Kirkpatrick und **C. K. Chang**, *Röntgenstrahlmonochromatisierung mit Hilfe von 4 abgestimmten Filtern*. Eine Verbesserung der ROSSschen Meth., die mit 2 verschied. Filtern arbeitet, wird durch eine geeignete Kombination von 4 Filtern (je 2 gleiche) erzielt. Die Intensität ist dabei nicht mehr proportional der Differenz der von beiden Filtern durchgelassenen Intensitäten, sondern proportional dem Quadrat dieser Differenz, wodurch selbst bei weniger gut abgestimmten Filtern eine bessere Monochromatisierung erreicht wird. (Physic. Rev. [2] 66. 159. 1/15. 9. 1944. Stanford Univ.) E. REUBER. 110

C. S. Barrett und **A. G. Guy**, *Aluminium als Röntgenstrahlenmonochromator*. Auf Grund der geringen Extinktion u. der ausgeprägten Reflexion des Al gegenüber Röntgenstrahlen konnte vermutet werden, daß sich Al-Krystalle besser als Monochromatoren für Röntgenstrahlen eignen als die üblichen NaCl-Krystalle. Verss. der Vff. mit der Co-K_α-Strahlung ergaben jedoch, daß die entstehenden Linien doppelt so breit waren u. außerdem geringere Intensität aufwiesen als bei NaCl-Krystallen. (Rev. sci. Instruments 15. 13. Jan. 1944. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technol., Metals Res. Labor.) REUSSE. 110

F. R. Hirsh jr., *Überblick über die Satelliten der Röntgenlinien*. Nach einleitenden histor. Bemerkungen u. einem Überblick über die wichtigsten Tatsachen gibt Vf. an Hand der gefundenen Gesetzmäßigkeiten eine ausführliche Darst. der Entw. der Theorien über die Entstehung der Satelliten der Röntgenlinien. Anschließend werden kurz die Methoden besprochen, mit denen das Problem der Satellitenentstehung angegriffen wurde; es handelt sich vor allem um die Messung der λ - u. $\Delta\nu/R$ -Werte in der K-, L- u. M-Serie, die Best. der Anregungsspannungen, des Intensitätsverhältnisses der Satelliten zu den zugehörigen Diagrammlinien in Abhängigkeit von der Ordnungszahl u. der Linienbreite. Während die K-Satelliten nach der Theorie von WENZEL-DRUYVESTYEN durch Mehrfachionisierung entstehen, trifft für die L- u. M-Satelliten zweifellos ein auf dem AUGER-Effekt beruhender Mechanismus zu. Nach dieser von COSTER u. KRONIG entwickelten Theorie wird z. B. ein Atom durch Elektronenstoß im L_T-Niveau ionisiert, anschließend erfolgt ein Übergang von L_{III} nach L_I, wobei die freiwerdende Energie nicht in Form eines Quants ausgestrahlt wird, sondern die Entfernung eines M-Elektrons bewirkt; in dem nunmehr doppelt ionisierten (L_{III}, M) Atom führt ein Elektronenübergang von z. B. M_V nach L_{III} (L_{α₁}) zur Emission eines Satelliten von L_{α₁}. — Literaturverzeichnis. (Rev. mod. Physics 14. 45–54. Jan. 1942. Pasadena, Calif.) FAESSLER. 111

Kun Huang, *Wellenfunktion für den Grundzustand von Lithium*. Bisher wurde versucht, den Grundzustand eines Li-gleichen Ions durch eine Kombination von Wellenfunktionen für jeweils ein Elektron darzustellen. Mit Hilfe von Parametern, die lediglich das 2s-Elektron betreffen, gelingt es, die Energie des Grundzustandes bis auf 10% an den experimentellen Wert heranzuführen. Vf. behandelt die beiden Elektronen der inneren Schale in der Weise, wie dies HYLLEAAS beim He-Atom tat. Das 3. Elektron wird durch eine

der Wasserstofffunktion ähnliche Funktion dargestellt. Mit einer Variationsrechnung ergibt sich ein Energiewert, dessen Abweichung vom Meßwert dreimal geringer ist als bisher. (Physic. Rev. [2] 70. 197—202. 1/15. 8. 1946. Kunming, China, Academia Sinica, Inst. of Astronomy u. National Univ. of Peking, Dep. of Physics.) WEISS. 133

S. Mrozowski, *Verbotene Linien von Wismut, Bi I.* Eine Gruppe von verbotenen Linien von Bi I, die Übergänge zwischen Niveaus der Konfiguration $6p^3$ darstellen, wurde mit einem Spektrographen von hohem Auflösungsvermögen untersucht. Die Hyperfeinstruktur der Linien wurde aufgelöst. Die zu erwartenden Strukturen mit Komponenten, die Übergängen $\Delta F = 0 \pm 1$ entsprechen u. ihre Intensitäten, berechnet auf Grund elektr. Dipolstrahlung, stimmen mit den Beobachtungen bestens überein. Das Fehlen der Komponenten mit $\Delta F = \pm 2$ zeigt den vorwiegenden magnet. Dipolcharakter der Strahlung. Alle beobachteten Aufspaltungen u. Wellenlängen der verbotenen Übergänge passen gut in das früher vom Vf. aufgestellte Termschema von Bi I. (Physic. Rev. [2] 69. 169—72. 1/15. 3. 1946. Chicago, Ill., Univ.) RITSCHL. 133

Léon Bloch, Eugène Bloch und Li Kouang Tao, *Vakuumfunkenpektrum des Silbers.* Mit Funken zwischen Ag-Elektroden im Vakuum erhalten Vff. je nach Anregungsbedingungen die vollständigen Spektren Ag I, Ag II, Ag III u. das bisher noch nicht bekannte Ag IV-Spektrum. Die Spektren zeigen insgesamt ca. 2000 Linien mehr, als man sie bisher an Funken in Luft gemessen hatte. Die neuen Linien sind zum Teil Linien, die in Luft zu diffus erscheinen, um vermessen zu werden, zum Teil Linien, die bisher durch Sauerstoff- u. Stickstofflinien verdeckt waren. Eine Tabelle von 25 Seiten enthält alle gemessenen Linien von $\lambda 6892$ — $2273,41 \text{ \AA}$ mit relativen Intensitäten u. Zuordnung zu den Ionisationsstufen. (Ann. Physique [1] 20. 1—51. Jan./Febr. 1945.) W. MAIER. 133

Abraham Many, *Über die Konfiguration in den Spektren des Ti und V.* Die experimentellen Daten der Spektren des Ti u. V (Ti II, V III, Ti I, V II) werden mit den theoret. Formeln für $d^n s^2$ - u. d^{n+2} -Zustände verglichen. Die Übereinstimmung beim Ti II u. V II ist gut, wenn die Wechselwrg. zwischen den Konfigurationen berücksichtigt wird. (Physic. Rev. [2] 70. 511—15. 1/15. 10. 1946. Jerusalem, Palestine, Hebrew Univ., Dep. of Phys.) STAGE. 133

L. H. Thomas, *Ein physikalischer Mechanismus für die Rotverschiebung in Nebeln.* Die Rotverschiebung in Nebeln läßt sich durch einen Effekt zweiter Ordnung von gewöhnlicher kohärenter Brechung erklären. Wenn ein Wellenzug, den man sich als eben u. unendlich in seitlicher Ausdehnung, aber endlich in der Länge vorstellen kann, in einem brechenden Medium, dessen Teile in ihrer Lage nicht elast. verankert sind, fortschreitet, dann erhält das Medium an der Front des fortschreitenden Wellenzuges eine gewisse Geschwindigkeit in Richtung des sich bewegenden Wellenzuges. Besteht kein Reibungswiderstand, dann geht die Geschwindigkeit nach dem Durchgang des Wellenzuges verloren, das Medium bleibt ungestört, u. der Wellenzug breitet sich ungestört weiter aus. Wenn dagegen ein Reibungswiderstand die Geschwindigkeit in der Fortpflanzungsrichtung dämpft, dann wird der Wellenzug als ganzer „Rotverschiebung“ erleiden. (Physic. Rev. [2] 63. 460—61. 1/15. 6. 1943. Ohio, State Univ.) GOTTFRIED. 134

G. Gamow, *Die Ausdehnung des Weltalls und der Ursprung der Elemente.* Die bisherigen Beschreibungen des expandierenden Weltalls erklären nicht widerspruchlos oder ohne zusätzliche Annahmen die beobachtete Häufigkeit der Elemente. Hier wird nun gezeigt, daß die Expansion durch zwei wesentlich verschied. Terme beschrieben werden kann, von denen der erste die Behinderung der freien Expansion durch Gravitationskräfte ausdrückt. Der Zeitraum des Übergangs von der gravitationsbehinderten Expansion zur ungehinderten, in welchem Intervall der größte Anteil der Elemente gebildet sein kann, wird zu ca. 1 sec (!) errechnet, ist also wesentlich kleiner als die Zerfallszeit der Neutronen (ca. 1 h). Während dieses geringen Zeitraumes hat die D. um über eine Größenordnung abgenommen. (Physic. Rev. [2] 70. 572—73. 1/15. 10. 1946. Washington, D. C., George Washington Univ.) STAGE. 134

G. Wataghin, *Über die Kernhäufigkeit im Weltall.* Für die Gruppe der Elemente mit den Ordnungszahlen zwischen 8 u. 20 werden bei geeigneter Anpassung an die Beobachtungen unter Zugrundelegung neuer geeigneter Parameter, die die Expansion bestimmen, die Häufigkeiten ihres Vork. berechnet. Unter Berücksichtigung der Veränderung der Gravitationsenergie der expandierenden Materie kommt man zu dem Schluß, daß bereits Sterne aus Protonen, Neutronen u. Elektronen gebildet worden sind, bevor sich die Elementarteilchen zu schweren Kernen zusammenschlossen, wobei sich die schwereren Kerne bei niedrigeren Temp. u. DD. gebildet haben müssen als die leichteren Kerne. (Physic. Rev. [2] 70. 430—31. 1/15. 9. 1946. São Paulo, Brazil, Univ. de São Paulo, Dep. de Fisica.) STAGE. 134

L. Rosenfeld, *Elementare Kernprozesse und Energieerzeugung in Sternen.* Überblick über Kernrk., die für die Erklärung der wahrgenommenen Energieerzeugung in Sternen

von gegebener chem. Zus. durch die darin vorkommenden Kernrk. von Bedeutung sein können. In erster Linie sind Rkk. zwischen den in großer Menge anwesenden Wasserstoffkernen (Protonen) u. a. in viel kleineren Mengen vorkommenden leichten Kernen wichtig. Nach Berechnung des Wirkungsquerschnitts einer Protonenrk. (Bldg. eines Compoundkerns u. Übergang desselben in den Normalzustand durch einen Emissionsprozeß) werden die Formel für die Geschwindigkeit einer thermonuclearen Protonenrk. aufgestellt u. die damit berechneten Daten für die Rkk. zwischen Protonen u. leichten Kernen wie auch für eine Heliumrk. in einer Tabelle zusammengefaßt. In einer weiteren Tabelle sind die verschied. Reaktionsgruppen angegeben mit Erwähnung der gebildeten ³He- u. ⁴He-Kerne u. der Kerne, auf deren Kosten die He-Bldg. erfolgt. Weiter werden Elektronenrk., die unter Umständen astrophysikal. Konsequenzen haben können, betrachtet; es wird unter der Annahme, daß zugleich mit dem Elektron ein Neutrino emittiert wird, die durch Neutrinos weggeführte Energie berechnet. Schließlich wird die Bldg. eines Deuterons aus 2 Protonen besprochen. (Nederl. Tijdschr. Natuurkunde 10. 365—75. Dez. 1943.)

V. DECHEND. 134

Fred E. Williams, *Mechanismus der Lumineszenz von festen Körpern*. Es wurde ein Modell angenommen, aus dem hervorgeht, daß Anregung mit kurzwelligem ultraviolettem Licht erhöhte Lumineszenzausbeute bei tiefen Temp. erzeugt, während Anregung mit langwelligem ultraviolettem Licht die Ausbeute im Vgl. mit der Ausbeute bei Zimmertemp. vermindert. Beim Entfernen der Anregung befinden sich einige der Elektronen in einem angeregten Zustand, von dem Übergänge zu dem n. Zustand verboten sind; einige der Elektronen haben die Potentialschwelle überschritten u. existieren in einem angeregten Zustand, von dem Übergänge zu dem n. Zustand erlaubt sind. Diese letzteren Elektronen springen durch einen monomol., temperaturunabhängigen Prozeß spontan auf das n. Niveau über, während die ersteren die Potentialschwelle durch eine stark temperaturabhängige Kinetik langsam überschreiten. (Physic. Rev. [2] 69. 257. 1/15. 3. 1946. Princeton, Univ.)

GOTTFRIED. 141

S. I. Weissman, *Inermolekulare Energieübertragung. Die Fluoreszenz von Europiumkomplexen*. Die charakterist. Linienfluoreszenz von dreiwertigem Eu wird in einer Anzahl organ. Eu-Verb. durch Bestrahlung mit Licht angeregt, das nur von dem organ. Teil der Verb. absorbiert wird. Die Ausbeute ändert sich stark mit der Natur der Verb., der Temp. u. dem Lösungsmittel. Unter günstigsten Bedingungen, d. h. Lsg. einer homöopolaren Verb. bei der Temp. der fl. Luft, ist die Ausbeute fast 1. Die Abklingungszeit der Fluoreszenz ist unabhängig von der Auslöschung; diese erfolgt schon vor der Anregung des Eu-Ions. Anscheinend besteht eine regelmäßige Abstufung des Wirkungsgrades für den Energieübergang in Abhängigkeit von der chem. Bindungsart (kleiner bei den Ionenverbindungen). (J. chem. Physics 10. 214—17. April 1942. Berkeley, Calif., Univ. of California, Dep. of Chem.)

SCHOENECK. 140

B. V. Thosar, *Polarisation der Lumineszenz in Kristallen*. Der Polarisationszustand (vgl. C. 1942. I. 1722) des scharfen roten Lumineszenzdubletts von Rubin bei 6936 Å u. dreier antistokescher Banden wird nach der für die Unters. der Polarisation von RAMAN-Linien gebräuchlichen Meth. quantitativ untersucht. Die Meßergebnisse werden ausführlich diskutiert u. Gesichtspunkte für eine allgemeinere Interpretation der Kristall-Lumineszenz daraus hergeleitet. Hiernach wäre die Lumineszenz dadurch bedingt, daß das Bahnmoment eines „Zentrums“ nur in einer Richtung (oder in wenigen diskreten) im Kristall erhalten bleibt, die durch die Natur u. Symmetrie der Kristallfelder bestimmt wird; damit wird der elektr. Vektor der emittierten Strahlung auf die Bahnebene beschränkt. (J. chem. Physics 10. 246—47. April 1942. Nagpur, India, Coll. of Sci.)

SCHOENECK. 140

Gorton R. Fonda, *Magnesiumwolframatphosphor*. Es war beobachtet worden, daß Mg-Wolframat-Phosphore die größte Fluoreszenzhelligkeit zeigten, wenn 2 Mol MgO mit 1 Mol WO₃ auf geeignete Temp. erhitzt wurden. Zur weiteren Unters. dieser Beobachtung wurden Mischungen aus wechselnden Mengen MgO u. WO₃ auf verschied. Temp. erhitzt, auf ihre Fluoreszenzfähigkeit untersucht u. die Reaktionsprodd. röntgenograph. untersucht. Die beste Fluoreszenzausbeute wurde durch einstd. Erhitzen von ca. 2 Mol MgO u. 1 Mol WO₃ auf 1100° erhalten. Bei tieferen Temp. wurde das gleiche Ergebnis durch längeres Erhitzen erreicht: bei 900° z. B. war ein 15std. Erhitzen erforderlich. Durch Erhitzen auf 1250° wurde die Fluoreszenz vollständig unterdrückt, konnte jedoch durch mehrmaliges Erhitzen auf 950° wieder hergestellt werden. Röntgenograph. erwiesen sich die fluoreszierenden Proben als MgWO₄, während die nicht fluoreszierenden Prodd. ein vollkommenes anderes Interferenzbild ergaben. (J. physic. Chem. 48. 303—307. Sept. 1944. Schenectady, N. Y., General Electric Co., Res. Labor.)

GOTTFRIED. 140

E. W. R. Steacie und D. J. LeRoy, *Über die Fluoreszenzlöschung der Cd-Resonanzstrahlung (3261 Å) durch Kohlenwasserstoffe und andere Gase*. Vff. untersuchen die Fluoreszenzlöschung der Cd-Resonanzlinie durch Fremdgaszusatz von H₂, D₂, NH₃, C₂H₄, C₃H₆, 1-C₄H₈, 2-C₄H₈, C₆H₆, C₂H₂, Cyclopropan, C₂H₆, C₃H₈, n-C₄H₁₀, iso-C₄H₁₀. Der Reziprokwert der Löschung steigt linear mit dem Fremdgasdruck (Abb. im Original), dagegen sind die Ergebnisse unabhängig vom Cd-Dampfdruck, von der Länge des Lichtweges u. von der eingestrahlten Lichtintensität. (J. chem. Physics 11, 164—71, April 1943. Ottawa, Canada, National Res. Labor., Div. of Chem.) A. REUTER. 140

A₂. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

Kenneth S. Cole und Robert H. Cole, *Dispersion und Absorption in Dielektrica*. II. Mitt. *Gleichstromcharacteristica*. (I. vgl. C. 1941, II. 1827.) Unters. über den zeitlichen Verlauf $I(t)$ des bei Anlegen einer Gleichspannung an einen Kondensator entstehenden Aufladungsstromstoßes. Die aus der DEBYE'schen Theorie der komplexen DE. eines verlustbehafteten Dielektricum folgende Beziehung $I(t) = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \cdot e^{-t/\tau_0} / \tau_0$ gibt die experimentellen Ergebnisse nur sehr mangelhaft wieder. Erfahrungsgemäß gehorcht die komplexe DE. bei vielen Materialien etwa folgendem Gesetz: $\epsilon^* = \epsilon_\infty + (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) / [1 + (i\omega\tau_0)^{-\alpha}]$ mit α zwischen 0 u. 1. Der aus dieser empir. Beziehung folgende Stromverlauf $I(t)$ wird in Form einer Reihe nach Potenzen von t/τ_0 angegeben. Zu Beginn ($t \ll \tau_0$) hat er die Form $(t/\tau_0)^{-\alpha}$, gegen Ende ($t \gg \tau_0$) die Form $(t/\tau_0)^{-(2-\alpha)}$. Experimentell macht die Elimination des infolge der Gleichstromleitfähigkeit des Dielektricum noch vorhandenen zusätzlichen „JOULE'schen Stromes“ gewisse Schwierigkeiten. Die bisher vorliegenden Daten an Glimmer, Glas u. ähnlichem lassen eine Prüfung der obigen $I(t)$ -Formeln nicht zu, da die Messungen nicht über genügend lange Zeiten (mehrere Stdn. bis Tage erforderlich) verfolgt wurden. (J. chem. Physics 10, 98—105, Febr. 1942. New York, Columbia Univ., Dep. of Physiol., u. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Res. Labor. Physics.) W. MAIER. 161

R. F. Field, *Temperaturkoeffizienten der Rückstandspolarisation in Dielektrica*. Carnaubawachs nimmt als Kondensatordielektricum bei hohen Temp. einen gewissen Betrag an elektr. Ladung auf u. gibt bei tiefer Temp. nur einen Teil davon wieder ab. Der Rest bleibt eingefroren. Analyse der Entladungskurven nach K. S. COLE u. R. H. COLE (vgl. vorst. Ref.) zeigt, daß die Temperaturkoeffizienten der Änderung der DE., der Relaxationszeit u. des Speicherungsvermögens positiv sind, im Gegensatz zu dem negativen Temperaturkoeff. bei Dipolpolarisation. Ähnliche positive Temperaturkoeffizienten wurden auch bei Ölpapier, Glas, Steatit u. Glimmer gefunden. (Physic. Rev. [2] 69, 688, 1/15. 6. 1946. General Radio Co.) W. MAIER. 162

C. N. Works, T. W. Dakin und F. W. Boggs, *Eine Hohlraumresonanzmethode zur Messung dielektrischer Eigenschaften bei ultrahohen Frequenzen (50—1000 MHz)*. Das zu untersuchende Isoliermaterial befindet sich in Form dünner Scheiben in zylindr. Hohlraumresonatoren. Best. des dielektr. Verlustes aus der Breite der Resonanzkurve, Best. der DE. durch Entfernen des Dielektricum u. meßbares Wiederabstimmen des Hohlraums auf die vorherige Eigenfrequenz. Genauigkeiten von $\pm 1\%$ in DE. u. $\pm 0,00005$ in $\tan \delta$ sind erreichbar. Jeder einzelne Resonator ist nur für einen Frequenzbereich von $\pm 20\%$ der mittleren Frequenz verwendbar. (Physic. Rev. [2] 65, 349, 15/6. 1944. Westinghouse Res. Labor.) W. MAIER. 161

Harold Kenneth Hughes, *Eine neue Methode der Messung des elektrischen Dipolmoments und des Trägheitsmoments zweiatomiger polarer Moleküle*. Übertragung der von RABI (C. 1940, II. 8) eingeführten Resonanzmeth. zur Messung von atomaren magnet. Momenten auf die Messung von mol. elektr. Dipolmomenten: Ein scharf ausgeblendeter Molekularstrahl durchläuft nacheinander 3 elektr. Gleichfelder. Im 1. Feld (inhomogen) werden die Moll. je nach ihrem Rotationszustand (Rotationsquantenzahl I) u. der Stellung ihres Dipolmoments gegenüber dem elektr. Feld (Richtungsquantelung elektr. Quantenzahl p) verschied. stark abgelenkt. Durch eine Blende werden Moll. mit einheitlichem I u. p ausgesondert. Das 2. Feld (homogen) durchlaufen sie ohne Ablenkung, werden im 3. (inhomogen) in entgegengesetzter Richtung wie im 1. Feld abgelenkt u. fallen auf den Empfänger. Nun wird dem 2. Gleichfeld ein homogenes elektr. Wechselfeld variabler Frequenz so überlagert, daß die Feldlinien senkrecht zueinander stehen. Bei einer bestimmten Frequenz ν_{res} zeigt der Empfängerstrom ein scharfes Minimum. In diesem Fall springen die Dipolmom. im Feld 2 aus ihrer durch p charakterisierten Einstellung in den elektr. Quantenzustand $p + 1$ oder $p - 1$ um, werden im 3. Feld infolgedessen anders abgelenkt u. verfehlen den Empfänger. Der Übergang $p \rightarrow p \pm 1$ wird durch das Wechselfeld angeregt, wenn $h \cdot \nu_{res} = \Delta E$ die Energiedifferenz der beiden Terme I, p u. $I, p + 1$ bzw. $I, p - 1$ ist. Es handelt sich also um Übergänge zwischen den STARK-Effekt-Aufspaltungskomponenten eines Rotationssystems. Durch das starke 2. elektr. Feld wird

das Übergangsverbot $\Delta I \neq 0$ aufgehoben. Die Theorie (BROUWER, Diss. [1930], Amsterdam) liefert: $v_{\text{res}} = c_1 \cdot \mu^2 \cdot \Theta \cdot E^2 - c_2 \cdot \mu^4 \cdot \Theta^3 \cdot E^4$ mit bekannten c_1 u. c_2 , $\mu =$ elektr. Dipolmoment, $\Theta =$ Trägheitsmoment, $E =$ Feldstärke des 2. Gleichfelds. Durch Messungen bei verschied. E können also μ u. Θ bestimmt werden. Bemerkenswert: Man untersucht Moll. einheitlichen Rotationszustands. Ergebnisse für CsF: $\mu = 7,3 \pm 0,5$ D, $\Theta = (187 \pm 22) \cdot 10^{-40}$ g/cm². Daraus Cs-F-Abstand = $2,60 \pm 0,16$ Å. (Physic. Rev. [2] 70. 570—71. 1/15. 10. 1946. New York, Socony Vacuum Labor.) W. MAIER. 161

R. B. Gray, *Werkstoffeigenschaften keramischer Dielektrica mit Dielektrizitätskonstanten über 1000*. Aufzählung der bei der Entw. keram. Kondensatoren mit Dielektricum hoher DE. zu beachtenden Eig. u. der dabei gewonnenen Erfahrungen. Ohne quantitative Angaben. (Physic. Rev. [2] 65. 348—49. 15/6. 1944. Erie Resistor Corp.)

W. MAIER. 162

Theodore Williams Lashof, *Die elektrische Leitfähigkeit von Bleichromat*. Da Chromgelb, das im wesentlichen aus Bleichromat besteht, die unangenehme Eig. hat, bei Lichteinw. zu dunkeln, wurde bisher angenommen, daß es Spuren von Silberhalogeniden u. ZnS enthalten muß. Vf. untersucht bes. reines PbCrO₄, das weniger als 10⁻⁴% an Si, Na, Ca, Mg, Ba ohne jede weitere Verunreinigung enthielt. PbCrO₄ ist ein Halbleiter, deshalb sehr empfindlich auf Verunreinigung, Vorbehandlung, Temp., angelegte Spannung u. Druck des über ihm befindlichen O₂. Der Einfl. dieser Faktoren wurde im einzelnen bestimmt. 0,1% Feuchtigkeit erhöht die Leitfähigkeit um den Faktor 100. Die Leitfähigkeit gesinterter PbCrO₄-Kügelchen hängt von der Temp. nach einer dem BOLTZMANN-Gesetz ähnlichen Formel ab. Bei konstanter Temp. wächst Leitfähigkeit mit abnehmendem O₂-Druck. Es wird geschlossen, daß PbCrO₄ dissoziiert nach: $2 \text{PbCrO}_4 \rightarrow \text{Pb}(\text{CrO}_2)_2 + \text{Pb}^0 + 2 \text{O}_2$ u. $\text{Pb}^0 \rightarrow \text{Pb}^+ + e$. Die Reaktionsenergie hierfür beträgt 5,28 bzw. 1,20 eV. Diese Rkk. erklären das opt. u. therm. Dunkeln u. beweisen zusammen mit SEEBECK-Effekt u. anderen Messungen, daß PbCrO₄ ein bes. ausgeprägter Elektronenhalbleiter ist. (J. chem. Physics 11. 196—202. April 1943. Philadelphia, Pa., Univ. of Pennsylvania.)

ROEDER. 165

A. von Hippel, J. H. Schulman und E. S. Rittner, *Eine neue Elektrolytselenphotozelle*. Sehr empfindliche Photozellen mit hoher Photospannung stellen die Elektrolytphotozellen dar. Sie bestehen aus einer Metallelektrode, die vollständig mit metall. Se bedeckt sind. Diese Elektrode taucht zusammen mit einer Pt-Elektrode oder einer zweiten mit Se bedeckten Elektrode, der sogenannten Hilfselektrode, in die wss. Lsg. eines Elektrolyten, meistens SeO₂, ein. Das ganze Syst. ist von Glas umschlossen. Wird an die Hilfselektrode eine kleine Spannung, ca. 2 V, derart angelegt, daß die Hilfselektrode zur Anode wird, so wird die Zelle sofort lichtempfindlich an der Selenelektrode, u. zwar trägeheitslos u. proportional der Lichtintensität. Bei 2 V angelegter Spannung an der Hilfselektrode hat eine 2 cm² große Zelle mit SeO₂-Elektrolyt die Empfindlichkeit von 1000 μ Amp/lumen bei einem Dunkelstrom von 0,2—2,0 μ Ampere. Vf. untersuchen die Zelleneig. in Abhängigkeit von angelegter Spannung, Temp., äußerem Widerstand u. der Zeit bei unmoduliertem, moduliertem u. monochromat. Licht. Maximale Empfindlichkeit bei 5500 Å. Die mit verschied. Elektrolyten gefüllten Zellen werden mit anderen Typen verglichen. — Eine Meth. zur Kompensierung des Dunkelstromes wird angegeben. (J. appl. Physics 17. 215—24. April 1946. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Labor. of Insulation Res.)

ROEDER. 165

L. R. Koller und J. S. Burgess, *Sekundäremission von Germanium, Bor und Silicium*. Es wurde die Sekundäremission der Halbleiter Ge, B u. Si gemessen, erstmalig bei Ge u. B. Die Geschwindigkeit der Primärelektronen lag zwischen 0 u. 1500 V. Das Maximum der Sekundäremission, d. h. des Verhältnisses der Zahl der sek. zu den prim. Elektronen in Abhängigkeit von der prim. Strahlggeschwindigkeit beträgt bei Ge 1,2 bei 400 V, bei B 1,2 bei 150 V u. bei Si 1,1 bei 250 V. (Physic. Rev. [2] 70. 571. 1/15. 10. 1946. Schenectady, N. Y., General Electric Co. Res. Labor.)

H. LORENZ. 165

F. C. Brown, *Die Ausbreitungsgeschwindigkeit des übertragenen Photoeffekts in Siliciumkristallen*. Der lichtelekr. Leitfähigkeitseffekt wird, wie früher von Se-Kristallen berichtet, auch in Si-Kristallen übertragen. Die relative Größe des Übertragungseffekts wird über einen Abstand von 2 cm gemessen u. ist eine Funktion der Geschwindigkeit, des Wiedervereinigungskoeff. u. des durchlaufenen Weges; eine einfache Gleichung stellt den funktionellen Zusammenhang der Größen dar. Die Geschwindigkeit wird mit einem Spezialoszilloskop u. einem durch eine rotierende Scheibe unterbrochenen Lichtstrahl zu 400 m/sec ($\pm 5\%$) bestimmt. (Physic. Rev. [2] 69. 686. 1/15. 6. 1946. Massachusetts Inst. of Technol., Radiation Labor.)

SCHOENBECK. 165

G. K. Teal, J. R. Fisher und A. W. Treptow, *Eine neue Brückenphotozelle, die einen Photoleitfähigkeitseffekt in Silicium benutzt*. Einige Eigenschaften von sehr reinem Silicium. Beschreibung einer App. zur Herst. (Rk. von SiCl₄ u. H₂ an keram. oder Quarzoberflächen

bei hohen Temp.) von Photozellen, die auf einem reinen lichtelekt. Leitfähigkeitseffekt in dünnen Si-Schichten beruhen. Das Maximum der Lichtempfindlichkeit liegt bei 8400 bis 8600 Å, im sichtbaren Gebiet des Spektr. ist das Ansprechen beträchtlich. Die Empfindlichkeit der Zelle entspricht annähernd der der Se-Brücke, bzgl. Stabilität u. Trägheit ist sie weit überlegen. Für die Leitfähigkeit reiner Si-Filme auf Porzellan als Funktion der Temp. werden drei getrennte Bereiche mit verschied. Konstanten in der analyt. Darst. gefunden. Die langwellige Grenze der opt. Absorption von Si liegt bei ca. 10500 Å (1,18 eV). Die Ergebnisse führen zu dem Schluß, daß die gleichen Elektronenbänder an den photoelekt., opt. u. therm. Prozessen beteiligt sind u. daß die gefundenen niedrigen Werte der spezif. Leitfähigkeit ($1,8 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) eher von der hohen Reinheit des Si als von seiner polykristallinen Struktur herrühren. (Physic. Rev. [2] 69. 686. 1/15. 6. 1946. Bell Telephone Laborr., Inc.)

SCHOENECK. 165

S. Benzer, *Hochspannungs- und Photoempfindlichkeitskennlinien bei Germanium*. Manche Ge-Krystalgleichrichter halten hohe Spannungen von einigen hundert V in Sperrichtung aus; die Stromspannungskennlinie ist hierbei zweiwertig, da auf ein Maximum ein Gebiet negativen Widerstandes folgt. An anderen Kristallen beobachtet man einen Sättigungsstrom in Sperrichtung, dessen Größe mit der Belichtung variiert. Schließlich kommen Kristalle vor, deren Charakteristik im Sperrgebiet ein Maximum u. ein Minimum aufweist; bei Belichtung oder Temperaturerhöhung wird der Kennlinienverlauf monoton. Das benutzte Licht lag im Sichtbaren u. nahen Infrarot. (Physic. Rev. [2] 69. 683. 1/15. 6. 1946. Purdue Univ.)

PIEFLOW. 165

Richard A. Ogg jr., *Leitfähigkeit von verdünnten Metall-Ammoniak-Lösungen*. Die Leitfähigkeit der durchsichtig blauen Lsgg. von Alkali- u. Erdalkalimetallen in fl. NH₃ wurde lange als elektrolyt. angesehen. Als Stromträger galten die positiven Metallionen u. NH₃⁻-Ionen, als solvatisierte Elektronen. Letztere verursachen die Blaufärbung. Die stark vermehrte Beweglichkeit der Anionen bei hohen Metallkonz. wurde auf verminderte Solvation der Elektronen zurückgeführt. Diese Anschauung ließ sich nicht halten. Es hat sich nun gezeigt, daß bei Abkühlung solcher Lsgg. vom Gefrierpunkt des NH₃ abwärts bis -180° die blaue Farbe, ident. mit der entsprechenden der fl. Lsg., erhalten bleibt, zudem diese homogen kristalline Phase in dem genannten Temperaturintervall ein guter Leiter ist. Im Gegensatz zur fl. Lsg. zeigt die feste einen positiven Temperaturkoeff. des spezif. Widerstandes. Bei tieferen Temp. erscheinen Meßfehler durch Schrumpfung u. Bruch. Beim F. zeigt sich nur eine geringe Diskontinuität des Widerstandes. Ähnliche Messungen an Lsgg. von Amiden, Nitraten u. Jodiden dieser Metalle in fl. NH₃ zeigen, daß deren Leitfähigkeit im Gefrierpunkt unmeßbar klein wird. Vf. kommt zu dem Schluß, daß die Leitfähigkeit der Metall-Lsgg. nicht elektrolyt., sondern metall. Natur ist u. von freien Elektronen getragen wird. So erscheint es log., diese Lsgg. als Legierungen aus einem Metall u. einem Isolator zu beschreiben, was treffend die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Metallkonz. erklärt. (J. chem. Physics 13. 533. Nov. 1945. California, Stanford Univ., Chem. Inst.)

SEIDEL. 168

J. W. Hodgins, *Dauerströme in gefrorenen Metall-Ammoniaklösungen*. Die OGGschen Verss. (vgl. C. 1946. I. 299) über Dauerströme in gefrorenen Ringen aus Na-Lsgg. in fl. NH₃ werden wiederholt u., im Gegensatz zu anderen Autoren (vgl. BOORSE u. Mitarbeiter, C. 1946. I. 299 u. DAUNT u. Mitarbeiter, C. 1946. I. 300) bestätigt. Die Herst. der Proben u. die Versuchsanordnung werden ausführlich beschrieben. Von 115 Experimenten in weitem Konzentrationsbereich verliefen 4 bei einer Lsg. mit dem Molenbruch NH₃:Na = 43:1 positiv, wobei die Existenz paramagnet. Bereiche in der Lsg. ausgeschlossen zu sein scheint. Der stärkste der Dauerströme war 0,1 Amp, seine Dauer betrug ca. ½ Minute. NH₃-Li-Lsgg. zeigten keinen Effekt. Der Widerstand des Rings war von der Größenordnung $10^{-12} \Omega$. Die Schnelligkeit des Abkühlens ist vermutlich nicht entscheidend. Daß so wenige Verss. erfolgreich verlaufen, wird der Tatsache zugeschrieben, daß die Proben beim Erstarren starke Risse bekommen. (Physic. Rev. [2] 70. 568. 1/15. 10. 1946. Ottawa, Ontario, Nat. Res. Council of Canada.)

SCHOENECK. 166

S. J. Barnett, *Neue Ergebnisse über den Kreiselmagnetismus*. Vf. bestimmt die Magnetisierung durch Rotation (BARNETT-Effekt) mit der Induktionsmeth. erneut an Proben aus Elektrolyt-Fe, norweg. Fe, Weicheisen, Stahl, Ni, Co, Permalloy, Co-Fe, Co-Ni u. HEUSLER-Legierungen u. vergleicht die daraus errechneten gyromagnet. Konstanten mit den erhaltenen Werten der früheren Magnetometermeth. u. den Werten aus dem EINSTEIN-DE HAAS-Effekt. (Physic. Rev. [2] 66. 224—25. 1/15. 10. 1944. Los Angeles, Calif., Univ., and Pasadena, Calif., Inst. of Technol.)

FAHLENBRACH. 167

R. M. Bozorth, *Magnetischer Widerstand und Gebietstheorie*. Untersucht wurden die Änderungen des elektr. Widerstandes mit der Magnetisierung u. der Spannung in einigen Fe-Ni-Legierungen. Die Gebietstheorie kann besonders einfach angewandt werden auf mehr als 81% Ni enthaltende Permalloys. Da die Magnetostriktion dieser Legierungen

negativ ist, richtet die Spannung die Gebiete rechtwinklig zu der Spannungsachse aus. Wird nun ein zunehmendes magnet. Feld angelegt, dann drehen sich die Gebiete parallel zu der Achse, um bei einer gewissen Feldstärke wieder ihre alte Orientierung einzunehmen. Diese Feldstärke kann befriedigend mittels der Gebietstheorie berechnet werden. Gemessen wurden die Änderungen des Widerstandes bei der Sättigung in longitudinalen u. transversalen Feldern für 40—100% Ni enthaltende Legierungen; diese Änderungen wurden mit den durch die Spannung bedingten Änderungen verglichen. (Vgl. auch C. 1946. I. 871.) (Physic. Rev. [2] 70. 106. 1/15. 7. 1946. Bell Telephone Laborr.) GOTTFRIED. 167

Felix Ehrenhaft, Magnetolyse und das elektrische Feld um einen magnetischen Strom. Zwischen den vertikalen zylindr. Polen eines Elektromagneten, deren Endflächen einen horizontalen Spalt bilden, wird mit H₂SO₄ angesäuertes W. in H₂ u. O₂ zersetzt. Solange die in die Fl. eintauchenden Pole nicht magnetisiert sind, bildet sich reiner H₂; werden jedoch die beiden Pole magnetisiert, erhält man ein Gemisch von H₂ u. O₂. Die Menge des entwickelten Gases ist proportional dem magnet. Feld. Mkr. Unters. ergab, daß die Gasblasen entweder eine „nord“- oder „süd“-magnet. Ladung tragen. Nachdem ein Schwarm von elektr. positiv geladenen H₂-Blasen erzeugt waren, wurden die beiden Pole elektr. kurz geschlossen. Jede dieser positiv geladenen Gasblasen bewegt sich in einem Kreis um den Spalt zwischen den beiden Polen, durch die ein konstanter magnet. Strom fließt; bei Umkehr des magnet. Feldes tritt auch Umkehr der Bewegungsrichtung der Gasblasen ein. (Physic. Rev. [2] 63. 461—62. Juni 1943. New York, N. Y.) GOTTFRIED. 167

F. Ehrenhaft, Zerlegung von Wasser mit dem permanenten Magneten. Diese Notiz erwähnt Unters. an Magneten aus Al-, Ni-, Co-Legierungen, die als Polschuhe von Stahlmagneten dienten. Der Magnet wurde durch Gummi in ein Glasgefäß geführt. In diesem war eine mit 4 Löchern (zugestopft mit Asbest) versehene Trennwand eingebaut, die es ermöglichte, das Gas vor jedem Polschuh für sich zu untersuchen. Das Entstehen von O₂ wurde vor jedem Pol beobachtet, vor dem N-Pol stärker als vor dem S-Pol. Während dieser „Magnetolyse“ nahm die Feldstärke durch den Energieverbrauch ab. Die Zerlegung, die bereits bei kleinen Feldstärken möglich ist, geht sowohl bei Elektromagneten als auch bei permanenten Magneten vor sich. (Physic. Rev. [2] 65. 349. 1/15. 6. 1944. New York City.) ROEDER. 167

J. E. Goldman, Prüfung der Änderung der Polstärke von Permanentmagneten. Die Ergebnisse EHRENHAFTs (vgl. vorst. Ref.), wonach durch „Magnetolyse“ die Polstärke von Permanentmagneten um 10% abnehmen kann, blieben bei den Kontrollverss. vollkommen unbestätigt. (Physic. Rev. [2] 66. 94. 1/15. 8. 1944. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Res. Laborr.) FAHLENBRACH. 167

V. D. Hopper, Magnetische Ionen. (Vgl. auch Ann. Physique 20. [1945.] 557.) Vf. prüft die EHRENHAFtsche Behauptung von der Existenz magnet. Ionen nach, konnte diese jedoch nicht bestätigen. Das Magnetfeld wurde durch einen Alnico-Magneten erzeugt u. hatte eine Feldstärke von ca. 1000 Oe. Ni-Teilchen (mit einem Radius von ca. 10⁻⁵ cm) wurden mittels eines Luftstroms in das horizontale Magnetfeld gebracht u. ihre Bahn im Schwerfeld mikroskop. beobachtet. Tausende von Teilchen wurden beobachtet, jedoch zeigte keines eine Bahn, die mit der Hypothese der magnet. Ionen erklärt werden konnte. Vf. sieht eine mögliche Erklärung der EHRENHAFtschen Ergebnisse darin, daß Teilchen hoher elektr. Ladung in kleinen elektr. Feldern (der Größenordnung 1 V/cm) Geschwindigkeiten von 10⁻² cm/sec erreichen können. Derartig kleine elektr. Felder könnten durch Potentialdifferenzen zwischen den Polschuhen des Elektromagneten oder durch elektrost. Aufladung von der Generatorseite hervorgerufen werden. (Physic. Rev. [2] 66. 93—94. 1/15. 8. 1944. Melbourne, Univ., Dep. of Phys.) STEIL. 167

Aimé Cotton, Über ein Experiment von Ehrenhaft. Vf. wiederholt die von EHRENHAFt mit Eisenchlorürlsgg. ausgeführten Verss. über „Magnetophotophorese“, aus denen EHRENHAFt auf die Existenz „magnet. Ionen“, d. h. Teilchen mol. oder koll. Dimensionen, die einen isolierten magnet. Pol tragen sollten, geschlossen hatte. Vf. gelingt die Reproduktion der EHRENHAFtschen Verss., er erweitert sie auf andere Lsgg. u. kommt zu dem Schluß, daß die entstehenden Strömungerscheinungen nur dann auftreten, wenn als Folge chem. Umsetzungen elektrolyt. Ionenbewegungen in der Lsg. auftreten. Durch die Ablenkung solcher Ionenströme im Magnetfeld lassen sich die beobachteten Erscheinungen ohne neue Hypothesen erklären. (Ann. Physique [11] 20. 228—30. März/April 1945.) W. MAIER. 167

A₃. Thermodynamik. Thermochemie.

K. K. Kelley, Die spezifische Wärme reinen Eisens bei tiefen Temperaturen. Infolge mangelnder Übereinstimmung der bisher bekannten spezif. Wärmen von Fe wurde im Temperaturbereich von 52—298° K eine auf 0,3% genaue Meßreihe gemacht. Das be-

nutzte Carbonyleisen besaß eine Reinheit von 99,94%, Hauptverunreinigung war *Ni* mit 0,031%, als weitere Beimengungen wurden *C*, *S*, *Si*, *Mn*, *P*, *Cu* u. *O* bestimmt mit Gehalten < 0,008%. Durch Kombination der erhaltenen Werte der spezif. Wärme mit von andern Autoren unterhalb 50° K erhaltenen ergibt sich die Entropie des *Fe* bei 298,16° K zu $6,49 \pm 0,03$ cal/grad. g-Atom. (J. chem. Physics 11. 16—18. Jan. 1943. Bureau of Mines.) SCHÜTZA. 182

Leon Katz, *Verhältnis der spezifischen Wärmen von CO₂*. Bei ein- u. zweiatomigen Gasen stimmen die experimentell u. spektroskop. erhaltenen u. auf den Druck Null extrapolierten Werte von C_p/C_v überein, nicht dagegen bei N₂O u. bes. CO₂. Es wird gezeigt, daß bei CO₂ diese Diskrepanz zwischen experimentellen u. spektroskop. Werten bei allen in der Literatur bekannten Daten auftritt. Zur Umrechnung auf den Druck Null wird dabei die BERTHELOTSche Zustandsgleichung benutzt. (J. chem. Physics 11. 496 bis 497. Okt. 1943. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Res. Labor.) SCHÜTZA. 182

R. W. Ditchburn und J. C. Gilmour, *Die Dampfdrucke einatomiger Dämpfe*. Es wird eine Zusammenfassung der Dampfdrucke einatomiger Dämpfe bis zu höchstens 10⁴ mm Druck gegeben. Für die Gleichung $\log p$ (mm) = - A/T - B log T - C sind die Konstanten A, B u. C tabuliert, ferner der gültige Temperaturbereich u. der prozent. Fehler, sowie der F. u. einige beobachtete u. berechnete Schmelzwärmen. Aufgeführt sind He I, He II, fl. u. festes Ne, Ar, Kr, X, Co, Mg, Ca, Ba, Zn, Cd, Hg, Cr sowie Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Au, Be, Sr, Al, Ti, Si, Pb, Bi u. Mn. Tabuliert sind die Temp. für die Drucke von 10⁻⁷—10⁴ mm in Abständen von einer Zehnerpotenz. Die Daten der einzelnen Elemente werden diskutiert, bes. von Hg. (Rev. mod. Physics 13. 310—27. Okt. 1941. Dublin, Ireland, Trinity Coll.) SCHÜTZA. 183

Robert Schumann und A. B. Garrett, *Der Dampfdruck von Beryllium von 1170 bis 1340° K*. Gemessen wurde nach der Meth. von LANGMUIR der Dampfdruck von Be zwischen 1170 u. 1340° K. Die Versuchsergebnisse sind tabellar. zusammengestellt. Die graph. Auswertung der p,T-Abhängigkeit ergab für die Verdampfungswärme des Be bei ca. 1250° K 78800 ± 2000 cal/Mol. Der Akkomodationskoeff. beträgt ca. 1. (J. Amer. chem. Soc. 66. 442—44. März 1944. Columbus, O., State Univ., Dep. of Chem.) GOTTFRIED. 183

W. E. Wallace, L. S. Mason und A. L. Robinson, *Lösungswärmen von Natriumchlorid in Äthylenglykol bei 25°*. Gemessen wurden die Lösungswärmen von NaCl in Äthylenglykol zwischen 0,17—0,001 mol. bei 25°. Gleichungen wurden abgeleitet für den relativen scheinbaren mol. Wärmeinhalt der gelösten Substanz sowie für die relativen partiellen mol. Wärmeinhalte der gelösten Substanz u. des Lösungsmittels. Die Versuchsergebnisse sind tabellar. u. graph. zusammengestellt. (J. Amer. chem. Soc. 66. 362—65. März 1944. Pittsburgh, Pa., Univ., Dep. of Chem.) GOTTFRIED. 188

W. E. Wallace, *Lösungs- und Verdünnungswärmen von Calciumsulfatdihydrat in wässrigen Natriumchloridlösungen*. Gemessen wurden die Verdünnungs- u. Lösungswärmen von CaSO₄·2 H₂O in W. u. 0,05-, 0,2- u. 0,7n NaCl-Lösungen. Die Versuchsergebnisse sind tabellar. zusammengestellt. Aus diesen Daten werden die relativen partiellen mol. Wärmeinhalte für die drei Komponenten abgeleitet. Durch Extrapolation der Lösungswärmen auf die Konz. Null mit Hilfe der Verdünnungswärmen wurden Standardwerte der Lösungswärmen in den vier Lösungsmitteln erhalten. Aus den Verdünnungswärmen ergab sich, daß, in Übereinstimmung mit Schlußfolgerungen von BRÖNSTED, die Ggw. von hohen Konz. von NaCl bewirkt, daß das CaSO₄ sich dem Zustand eines idealen gelösten Stoffes nähert. Unter Benutzung der DEBYE-HÜCKELschen Theorie wurde der Wärmeeffekt abgeschätzt, welcher mit dem Übergang eines Mols unendlich verd. CaSO₄ von W. in NaCl-Lsgg. verschied. Konzentration verbunden ist. Aus den wenigen experimentellen Daten folgt eine Übereinstimmung zwischen Theorie u. Experiment. Die bei höheren NaCl-Konz. beobachteten Divergenzen zwischen Theorie u. Experiment werden einer Schwächung u. Desorganisation der Struktur des fl. W. als Ergebnis einer endlichen Größe der Na- u. Cl-Ionen zugeschrieben. (J. physic. Colloid Chem. 50. 152—68. März 1946. Pittsburgh, Pa., Univ., Dep. of Chem.) GOTTFRIED. 188

B. F. Naylor, *Der Wärmeinhalt von Mangan bei hohen Temperaturen*. Der Wärmeinhalt elektrolyt. Mn-Proben von wenigstens 99,9% Reinheit wurde im Temperaturbereich von 298,16—1450° K calorimetr. gemessen. Umwandlungspunkte liegen bei $1000 \pm 2^\circ$, $1374 \pm 5^\circ$ u. $1410 \pm 5^\circ$ K mit Umwandlungswärmen von 535, 545 u. 430 cal/g-Atom. Die Wärmeinhalte sind: Mn (α): $H_T - H_{298,16} = 5,70 T + 0,00169 T^2 + 37500/T - 1975$ (298—1000° K; mittlerer Fehler 1%). Mn (β): $H_T - H_{298,16} = 8,33 T + 0,00033 T^2 - 2675$ (1000—1374° K, 0,2%). Mn (γ): $H_T - H_{298,16} = 10,70 T - 4760$ (1374—1410° K, 0,1%). Mn (δ): $H_T - H_{298,16} = 11,30 T - 5170$ (1410—1450° K, 0,0%). Die spezif. Wärmen ergeben sich aus den differenzierten Gleichungen. Für das in Legierungen als selbständige Phase auftretende γ-Mn wird der Wärmeinhalt im Temperaturbereich von

298—1374° K dargestellt durch: $H_T - H_{298,16} = 6,03 T + 0,00178 T^2 + 44300/T - 2105$. Die Gleichung gibt also die bei der Abkühlung auf 298° K freiwerdende Wärmemenge des γ -Mangans. Die Entropien sind für alle Modifikationen im genannten Temperaturbereich tabuliert. (J. chem. Physics 13. 329—32. Aug. 1945. Berkeley, Calif., Bureau of Mines.) SCHÜTZA. 188

J. E. Haggmacker, *Die Verdampfungswärme von Helium II unterhalb 1,5° K*. Für die Verdampfungswärme des Helium II wird folgende Beziehung angegeben: $L_{He} = [(14,257/T) + 4,9659][T^2 - (Dp/T)]^{0,5}$. Dabei sind p in at, T in °K angegeben, außerdem ist $p_c = 2,261$ at, $T_c = 5,25^{\circ}$ K, $R = 0,08206$, eine Literatmosphäre = 24,206 cal u. $D = T_c^3/p_c$. Unterhalb 0,6° K vereinfacht sich der Ausdruck für die Verdampfungswärme zu $L_{He} = 14,257 + 4,966 T$. (Physic. Rev. [2] 69. 242—43. 1/15. 3. 1946. Brooklyn, N. Y., Commonwealth Color & Chemical Co.) SCHÜTZA. 188

A₄. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

Wm. A. Rense, *Die Dynamik des Wasseransteigens in Capillaren*. Die Notiz erwähnt Unterss. über die Dynamik des Wasseransteigens in Capillaren. Die Vorgänge wurden stroboskop. alle $1/20$ Sek. aufgenommen. Die jeweilige Steighöhe z des W. in Abhängigkeit von der Zeit t kann durch die Gleichung beschrieben werden: $z = a + b \cdot \log t$ ($a, b =$ Konstanten). Das Ansteigen geschieht mit turbulenter Strömung. Nahe vor Erreichung der Endhöhe geht der turbulente Fluß in gleichmäßige Strömung über, so daß hier die REYNOLDSsche Zahl mit einer dynam. Meth. bestimmt werden kann. (Physic. Rev. [2] 65. 356. 15/6. 1944. Louisiana State Univ.) ROEDER. 197

Gilbert D. Miles und **John Ross**, *Schaumbeständigkeit von Lösungen der Seifen von reinen Fettsäuren*. Für 0,1% Lsgg. der Na-Salze der Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure u. Stearinsäure wird der Einfl. einer p_H -Änderung auf die Schaumbeständigkeit untersucht. Bei dem einem maximalen Schaumwert entsprechenden p_H -Wert wird weiter die relative Schaumbeständigkeit als Funktion der Konz. für die Temp. von 57° außer den genannten gesätt. Fettsäureseifenlsgg. für die Na-Salze der Undecylensäure, Ölsäure, Elaidinsäure u. Ricinolsäure gemessen; desgl. wird bei 57° das mit der maximalen Schaumbeständigkeit verknüpfte p_H -Bereich dieser Seifen als Funktion der Konz. bestimmt. Auch der brechende Einfl. der Ca- u. Mg-Seifen auf die Schaumbeständigkeit von Lsgg. der entsprechenden Na-Seifen wurde geprüft; dabei wurde die Zus. der Ca- u. Mg-Seifen indirekt aus Messungen der Schaumbeständigkeit ermittelt. Für die beiden Beispiele des Na-Caprinats u. -Laurats wird der Einfl. der Temp. auf die Beziehung des p_H -wertes zur Schaumbeständigkeit untersucht. Im Temperaturbereich zwischen 27—82° wird der Temperatureinfl. auf die Schaumbeständigkeit aller genannten Na-Salze der gesätt. u. ungesätt. Fettsäuren untersucht u. als verhältnismäßig geringfügig erkannt. Ferner wird der p_H -Einfl. auf die Schaumbeständigkeit von Mischungen aus Na-Laurat- u. Palmitat verfolgt. Gute Schaumbeständigkeit konnte bei einigen Lsgg. aus zwei Stoffen beobachtet werden, von denen keiner für sich allein als bes. guter Schaumstabilisator gilt. (J. physic. Chem. 48. 280—90. Sept. 1944. Jersey City.) HENTSCHEL. 198

F. C. Auluck und **R. N. Rai**, *Oberflächenspannung und van der Waals'sche Gleichung*. Für den fl. Zustand wurden verschied. Modelle vorgeschlagen, um die wesentlichen Eig. mit Hilfe der stat. Mechanik zu erklären. Vf. diskutiert die Theorie von FÜRTH, der die Fl. als ein Kontinuum, durchsetzt mit Löchern, ansieht; die Zahl der Löcher ist gleich der Zahl der Moll. in der Fl., ihre Größe variiert u. ihre wahrscheinliche Verteilung folgt einer Gleichung nach dem BOLTZMANNschen Gesetz. Die Gleichung für den inneren Druck nach obiger Theorie wird diskutiert, sie führt zu einer Beziehung zwischen Oberflächenspannung u. der VAN DER WAALSschen Konstanten. (J. chem. Physics 12. 321—22. Juli 1944. Delhi, India, Univ.) JÄGER. 198

G.-Victor Austerweil, *Allgemeine Betrachtungen über die Erscheinungen an Grenzflächen*. Die an Grenzflächen wirkenden Kräfte spielen industriell eine große Rolle, so z. B. bei der Spiegelherst., der Bleicherei, der Färberei u. der Gerberei, ferner auch bei allen Kristallisationsvorgängen, der Flotation u. bei physiol. u. biol. Vorgängen. In engem Zusammenhang hierzu stehen die Oberflächenspannung u. die Ausbildung der Oberflächen. Die Grenzflächenspannung bes. unter dem Einfl. heteropolarer Verb. in verschied. Systemen wird an theoret. Modellen u. Formeln erläutert. Anschließend werden die für solche Messungen gebräuchlichen App. beschrieben. (Sci. Techn. Caoutchouc 3. 41—54. 1944/45.) OVERBECK. 198

Harold M. Scholberg und **W. W. Wetzel**, *Einige Bemerkungen zur Theorie der Kontaktwinkel*. Beim Eintauchen einer ebenen festen Oberfläche in eine Fl. bildet sich ein Meniskus. Vf. diskutiert nun 1. die Gleichung für die Arbeit, die nötig ist, um die Flüssigkeitsoberfläche zu strecken u. das W. zu heben, 2. die Gleichung für die freie Energie, um

obige Arbeit auszuführen. Nach Bldg. des Differentialquotienten $d h/d \Gamma$ (wobei h die Höhe des Meniskus im Berührungspunkt der festen Substanz u. Γ den Neigungswinkel der festen Substanz zur Horizontalen bedeuten), ferner Nullsetzung der Ableitung u. verschied. Substitutionen erhält Vf. eine Gleichung, in der α , der Kontaktwinkel, eine Funktion von h u. Γ ist. Für Paraffin gegen W. ist diese innerhalb der Fehlergrenzen bestätigt worden. (J. chem. Physics 13. 448. Okt. 1945. Saint Paul, Minn., Minnesota Mining & Mfg. Co.) JÄGER. 198

William Fox, *Kontaktwinkel von Flüssigkeit-Flüssigkeit-Luft-Grenzflächen*. Aus Kontaktwinkelmessungen errechnet Vf. die Grenzflächenspannungen von Fl.-Fl.-Luft-Grenzflächen, ferner die Adhäsions- u. Spreitungsarbeit der verschied. Phasen. Die angewendete Meth. der Kontaktwinkelmessung ist schon früher des öfteren beschrieben worden: Eine Luftblase wird mittels einer Pipette an die Grenzfläche der beiden Fl. gebracht u. der Kontaktwinkel direkt oder nach Photographieren ausgemessen. Das Gleichgewicht wird hier sofort erreicht u. variiert nicht mit der Zeit; ferner ist der Kontaktwinkel auch temperaturunabhängig in dem Bereich von 20–50°. Für eine Anzahl von Flüssigkeitssystemen wird der Kontaktwinkel einer Luftblase bestimmt: Bzl., Ae., Anilin, Chlf., CCl₄ u. Nitrobenzol gegen Wasser. Die Adhäsionsarbeit eines Gases in bezug auf die beiden Fl. läßt sich nach folgenden Gleichungen errechnen: $\sigma_1 = \sigma_2, A - \sigma_1, A + \sigma_1, A \cdot \cos \Theta_e + \sigma_2, A \cdot \cos \Phi_e$; $\sigma_1 = \sigma_1, A - \sigma_2, A + \sigma_2, A \cdot \cos \Phi_e + \sigma_1, A \cdot \cos \Theta_e$. Die Adhäsionsarbeit zweier Fl. in Berührung mit Luft wird nach folgender Gleichung bestimmt: $\sigma_1 = -\sigma_1, A - \sigma_2, A - [\sigma_1, A \cdot \cos \Theta_e + \sigma_2, A \cdot \cos \Phi_e]$. Ferner wird noch eine neue Theorie der Spreitung einer Fl. auf einer zweiten in Luft abgeleitet, die auch auf fl.-fest-Luft- u. fl.-fl.-fest-Grenzflächen angewendet werden kann. (J. chem. Physics 10. 623–28. Okt. 1942. New York, N. Y., Columbia Univ., Dep. of Chem.) JÄGER. 198

William Licht jr. und Dietrich G. Stechert, *Die Veränderung der Viscosität von Gasen und Dämpfen mit der Temperatur*. Die Temperaturabhängigkeit der Viscosität bei 1 at von 24 verschied. Gasen folgt bei einer Fehlergrenze von weniger als 1% der SUTHERLANDSchen Beziehung. Dagegen gilt für H₂ u. He eine von TRAUTZ (Ann. Physik 11. [1931.] 190) angegebene Gleichung. Aus den Messungen wurden die Konstanten der SUTHERLAND- bzw. TRAUTZschen Gleichung berechnet. Ferner wird eine universelle Viscositäts-Temperaturfunktion für Gase als Nomogramm mitgeteilt. (J. physic. Chem. 48. 23–47. Jan. 1944. Cincinnati, Univ.) W. BROSER. 204

Grinnell Jones und Schuyler M. Christian, *Die Viscosität wässriger Lösungen von Elektrolyten als eine Funktion der Konzentration*. VIII. Mitt. Kaliumferricyanid. (VII. vgl. C. 1940. I. 3080.) Gemessen wurden D. u. Viscosität von wss. Lsgg. von K₃Fe(CN)₆ bei 25 u. 0°, u. zwar von stark verd. Lsgg. bis zu vollkommen gesätt. Lösungen. Die experimentell bestimmten DD. lassen sich wiedergeben durch die Gleichungen $D_4^{25} = 0,99707_4 + 0,181448 c - 0,0204495 c^2$ u. $D_4^0 = 0,99987_0 + 0,193367 c - 0,02044495 c^2$. Bei der Best. der Viscositäten wurde gefunden, daß die Kurve Viscosität-Konz. bei 0° ein Maximum bei $c = 0,0034$, $n = 0,01$ u. ein Minimum bei $c = 0,17$, $n = 0,5$ besitzt. Es werden Gleichungen für die Viscosität u. die Fluidität der Lsgg. bei 25 u. 0° angegeben. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1017–19. Juni 1944. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Mallinckrodt Chem. Labor.) GOTTFRIED. 204

Paul S. Roller und C. Kerby Stoddard, *Viscosität und Formfestigkeit strukturviscoser Suspensionen*. An Hand von Unterss. an Bentonitsuspensionen wird die Beziehung zwischen der Viscosität u. der Formfestigkeit strukturviscoser Suspensionen untersucht. Formfestigkeit kann schon bei Suspensionen auftreten, die weniger als 0,1% Festsubstanz enthalten. Beim Fließen wird die Struktur zerstört u. die Viscosität wird bei hinreichend hoher Schergeschwindigkeit konstant. (J. physic. Chem. 48. 410–25. Nov. 1944. College Park, Md., USA., Bureau of Miner.) W. BROSER. 204

E. W. Poljak und Ss. W. Ssergejew, *Bestimmung der Viscosität von geschmolzenem Aluminium und seinen Legierungen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1941. II. 2533 referierten Arbeit. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 30. 137–39. 20/1. 1941. Allunionsinst. für Flugzeugwerkstoffe, Labor. für Metallphysik.) SCHÜTZA. 204

I. Cornet, *Sorption von Ammoniak an Montmorillonit*. Verschied. trockene Mineralien (Bauxit, Brucit, Pyrophyllit, Talk, Biotit, Vermiculit) u. verschied. Tonarten werden unter kontrollierten Bedingungen mit wasserfreiem NH₃ in Berührung gebracht. Trägt man die in dem Syst. herrschenden NH₃-Drucke gegen die $\frac{1}{V}$ genommene Menge NH₃ graph. auf, so erhält man typ. Sorptionsisothermen mit parabel- oder hyperbelartigem Verlauf für Ammoniumbentonit, Kaliumbentonit u. fein gemahlener Säurebentonit. Dagegen ergibt ungemahlener Säurebentonit eine komplizierte mit einem kurzen parabol. Teil beginnende Sorptionskurve für NH₃, mit einem Wendepunkt u. einem zweiten parabol. oder hyperbol. Kurventeil. Gleichzeitige röntgenograph. Unterss. zeigen,

daß dem Wendepunkt u. dem anschließenden Teil der Sorptionskurve eine Erweiterung der 001-Schichtgitterabstände entspricht. Verlauf der Sorptionsisothermen zusammen mit den Röntgenbeugungsaufnahmen führen zu der Anschauung, daß die Sorption von NH_3 durch ungemahlene Säuremontmorillonit an den äußeren Krystallflächen, den Zwischenschichtgittern sowie den Bruchstellen, Ecken u. Kanten erfolgt. Damit stehen auch die therm. Abbaukurven beim Ammoniumbentonit in Einklang. Es zeigt sich, daß sorbiertes NH_3 die für den Basenaustausch in Betracht kommenden Stellen besetzt. Ein physikal. Einbau der NH_3 -Moll. in der Gitterebene kann die Erweiterung des Gitters nicht erklären. Die experimentellen Ergebnisse sind auch mit der Theorie vereinbar, daß sowohl Hydroxylionen im Gitter (durch Bldg. von Ammonium-Montmorillonit) als auch Polarisation der Wassermoll. beim Mahlen gewisser Tonminerale deren Basenaustauschvermögen erhöhen. (J. chem. Physics 11. 217—26. Mai 1943.) HENTSCHEL. 207

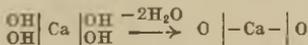
B. Anorganische Chemie.

J. Russell Bright und W. Conard Fernelius, Additionsverbindung von Schwefeldioxyd und Trimethylamin. SO_2 bildet Additionsverb. mit N- oder O-haltigen organ. Moll., die nicht so stabil sind wie die SO_3 -Verbindungen. Die Additionsverb. von SO_2 u. Trimethylamin (I) ist fest u. kann sowohl zur Einführung der SO_2 - als auch der NH_2 -Gruppe in andere Verb. benutzt werden. I wird aus seiner wss. Lsg. (ca. 25%ig) in einer ganz aus Glas angefertigten App., die aus Kolben mit Rückflußkühler, 3 Absorptionsröhren (KOH für W., gelbes HgO für NH_3 , BaO für W.) u. Sammelgefäß für das H_2O -freie I besteht, durch Zugabe von festem NaOH in Freiheit gesetzt. Das Sammelgefäß wird mit einem Stückchen Na oder frisch dest. P beschießt, um jede Spur W. zu entfernen u. in CO_2 -Aceton gekühlt. SO_2 wird durch konz. H_2SO_4 u. dann über P_2O_5 geleitet u. in Flaschen, die mit Eis-NaCl gekühlt sind, gesammelt. In einen mit Eis-NaCl gekühlten Dreihalskolben mit Rührer, Trockenrohr mit BaO u. Einleitungsrohr werden 400 cm^3 PAe. (über Na getrocknet) gefüllt u. 46 g I-Gas langsam zugeleitet. Unter weiterem Rühren fügt man dann 50 g trockenes SO_2 so langsam zu, daß 0° nicht überschritten werden. Das feste I- SO_2 wird schnell durch einen BÜCHNER-Trichter filtriert u. im Vakuum über P_2O_5 mehrere Stdn. getrocknet. Ausbeute: 90—96 g (94—100%) mit 11,4% N. Weiß, kryst., F. 76° (geschlossenes Rohr). Im Vakuum sublimierbar. Unlös. in Dioxan, CCl_4 , PAe., Cyclohexan. Langsam lösl. in CHCl_3 , mäßig lösl. in CHBr_3 , C_6H_6 u. Äthylendichlorid. Leicht lösl. in A. u. Wasser. An feuchter Luft Bldg. eines in C_6H_6 unlösl. Produkts. (Inorg. Syntheses 2. 159—61. 1946.) FREE. 238

E. Montignie, Einige Reaktionen des Tellurs. (Vgl. C. 1948. I. 21. 1182.) Von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wird Te in der Hitze angegriffen, nicht jedoch von MgO , CO , NH_3 . Bei 500° wird in Pb-, Ag- u. Cu-Sulfid der Schwefel unter Bldg. von Telluriten entbunden. Mit CO_2 besteht bei 500° ein Gleichgewicht: $2\text{CO}_2 + \text{Te} \rightleftharpoons \text{TeO}_2 + 2\text{CO}$. — Beim Schmelzen von Te mit KNO_3 bildet sich neben K_2TeO_4 auch $\text{K}_2\text{O} \cdot [\text{TeO}_3]_4$. Dieses Tetratellurat entwickelt aus Ammoniumsalzen NH_3 , aus HCl Chlor. Mit Reduktionsmitteln erhält man Te, aus Sulfiden entsteht SO_2 . (Ann. pharm. franç. 4. 251—53. Okt./Dez. 1946. Tourcoing.) HOTZEL. 240

J. Mering, Über die Hydratation von Montmorillonit. Untersucht wird die Abnahme der Wasserabsorptionsfähigkeit mit fortschreitender Abspaltung der OH-Gruppen bei steigender Entwässerungstemp. bis auf 850° . Es wird gezeigt, daß das Gitter für die H_2O -Aufnahme nicht entscheidend ist. Die Entfernung der OH-Gruppen red. die Absorptionsfähigkeit deshalb, weil zwischen elementaren Schichten u. Teilchen unlösbare Bindungen entstehen. Diese werden im Ca-Montmorillonit durch Ca^{++} -Ionen betätigt.

Im Na-Montmorillonit scheinen diese durch mehrwertige Atome bei beginnender Zers. des Silicates gebildet zu werden. Da im Ca-Montmorillonit dieser Vorgang zuerst an der Oberfläche der Partikel beginnt, wird unterschieden zwischen Hydratationswasser (zwischen den Schichten des Gitters) u. absorbiertem W. (zwischen den Mineralteilchen). Die aufgenommene Hydratationsisotherme steht in Übereinstimmung mit den röntgenograph. Befunden. Die Beobachtungen während der Absorption zeigen, daß Montmorillonit aus verschied. Bausteinen zusammengesetzt ist: 1. Primärteilchen. Diese bestehen aus aufeinanderliegenden parallelen Elementarschichten mit ungefähr 10 je Primärteilchen. 2. Beständige Mikroaggregate aus nahezu parallel assoziierten u. später verbundenen Primärteilchen. 3. Größere Aggregate aus vielen 1 u. 2. Bei der Aufschlammung von Na-Montmorillonit in W. werden die 2. nicht zerstört. Ihr Aufbau wird bedingt durch die Eigg. der beständigen makroskop. Aggregate, die sofort entstehen, wenn eine feine Suspension ($< 0,05 \mu$) getrocknet wird. Die stabilen Mikroaggregate quellen in W., ohne zu zerfallen. Die erhaltenen Partikel weisen gegen-



seitig strenge Orientierung auf. — Die Unters. der Hydratation der beständigen Mikroaggregate zeigt, daß das Schwellen u. Plastischerwerden des Na-Montmorillonits weit mehr auf die Vergrößerung zwischenpartikulärer Hohlräume zurückzuführen ist als auf die Ausdehnung der einzelnen Primärteilchen. (Trans. Faraday Soc. 42 B. 205—19. 1946. Paris, Labor. Centr. des Services Chim. de l'Etat.) H. LEHMANN. 272

A. T. Prince, *Das System Albit—Anorthit—Titanit*. Nach der im Geophysical Laboratory entwickelten Meth. wurden die Phasengleichgewichte der Systeme Albit—Titanit (Sphen), Anorthit—Titanit u. Albit—Anorthit—Titanit studiert. Das Syst. Albit—Titanit ist einfach eutekt. mit einem Bruch der Kurve bei 92,5 Gewichts-% im tern. Feld der Plagioklasse. Das Syst. Titanit—Anorthit ist einfach bin.-eutekt., die eutekt. Temp. beträgt 1301° bei 63% Titanit u. 37% Anorthit. Das 3-Stoffsystem hat eine bin.-eutekt. Kurve ähnlich dem Syst. Diopsid—Albit—Anorthit. Der Krystallisationsverlauf wird im Hinblick auf die Erstarrung einer Schmelze basalt. u. granodiorit. Gesteine diskutiert. Entgegen der üblichen Auffassung, daß die Accessorien Erstausscheidungen sind, wird gezeigt, daß Titanit trotz seines hohen F. vielfach erst als späte Bldg. ausgeschieden wird. (J. Geology 51. 1—16. 1943.) SCHÜLLER. 272

W. K. Gummer, *Das System $CaSiO_3$ — $CaAl_2Si_2O_8$ — $NaAlSi_3O_8$* . Aus dem 4-Stoffsystem CaO — Al_2O_3 — Na_2O — SiO_2 wird der petrolog. wichtige Schnitt Wollastonit—Anorthit—Nephelein untersucht. Die Ergebnisse werden tabellar. u. in Zustandsdiagrammen dargestellt. Als feste Phasen treten auf: β -Korund, Anorthit (bzw. Plagioklas), Carnegeit, Nephelein, pseudo-Wollastonit u. Gehlenit (Melilit). Korund entsteht durch Rk. von Nephelein u. bas. Plagioklas. Die Restschmelzen werden an Na-Metasilicat angereichert, so daß Albit gebildet wird. Der Krystallisationsverlauf der Schmelzen u. die Beziehungen zu Nephelein-, Plagioklas-, Korund-, Melilit- u. Wollastonit-Gesteinen werden diskutiert. (J. Geology 51. 503—30. 1943.) SCHÜLLER. 272

Joseph Spirak, *Das System $NaAlSi_3O_8$ — $CaSiO_3$ — Na_2SiO_3* . Aus dem 4-Stoffsystem CaO — Al_2O_3 — Na_2O — SiO_2 wird der Schnitt $NaAlSi_3O_8$ — $CaSiO_3$ — Na_2SiO_3 nach der im Geophys. Labor. Washington durch BOWEN u. a. entwickelten Meth. an 68 Schmelzen untersucht u. die Schmelzgleichgewichte u. Krystallisationsbahnen werden dargestellt. Als Gesteinskomponenten treten die Phasen Nephelein u. Wollastonit sowie Pseudowollastonit auf. Das (tern.) Syst. hat 5 tern. invariante Punkte. Die Rkk. durch Hinzutreten von Anorthit führen zur Bldg. von Nephelingesteinen im Sinne von SHAND, jedoch nicht als Folge einer Aufnahme von Kalk, sondern einer fraktionierten Krystallisation. (J. Geology 52. 24—52. Jan. 1944.) SCHÜLLER. 380

Therald Moeller und Howard E. Kremers, *Beobachtungen an den seltenen Erden. Eine elektrometrische Studie über die Fällung der dreiwertigen seltenen Erdoxydhydrate und -hydroxyde*. Die elektrometr. Titration der Nitrate, Sulfate u. Acetate von zwölf seltenen Erden einschließlich Y in wss. Lsg. zeigt, daß die Basizität der Hydroxyde mit dem Radius des dreiwertigen Kations abnimmt. Die Basizität von $Y(OH)_3$ liegt zwischen der von $Gd(OH)_3$ u. $Er(OH)_3$. Das Löslichkeitsprod. (1.-Zahl) u. die Löslichkeit (2.-Zahl- 10^{-2}) in W. wird unter der Annahme, daß alle Ndd. Hydroxyde sind, wie folgt berechnet: La $1,0 \cdot 10^{-10}$; 7,8; Ce $1,5 \cdot 10^{-20}$; 4,8; Pr $2,7 \cdot 10^{-20}$; 5,4; Nd $1,9 \cdot 10^{-21}$; 2,7 Sm $6,8 \cdot 10^{-22}$; 2,0; Eu $3,4 \cdot 10^{-22}$; 1,4; Gd $2,1 \cdot 10^{-22}$; 1,4; Y $8,1 \cdot 10^{-23}$; 1,2; Er $1,3 \cdot 10^{-23}$; 0,8; Tb $3,3 \cdot 10^{-24}$; 0,6; Yb $2,9 \cdot 10^{-24}$; 0,5; Cr $2,5 \cdot 10^{-24}$; 0,5. (J. physic. Chem. 48. 395—406. Nov. 1944. Urbana, Ill., Univ. of Illinois, Noyes Chem. Labor.) W. ALBRECHT. 315

Otto Erbacher und Gerhard Radoch, *Die Regenerierung gealterter Radiothorpräparate*. Bekanntlich wird das radioakt. ThB vielfach als Indicator verwendet. Als Bestandteil des sogenannten „akt. Nd.“ wird das ThB aus dem Radiothor gewonnen. Bei in geeigneter Weise gefällten Radiothor—Eisenhydroxyd-Präpp. entweicht das gebildete Thoron zu ca. 90%; solche Präpp. sind deshalb zur Sammlung des akt. Nd. im elektr. Feld ausgezeichnet geeignet. Das Optimum des Fe-Geh. liegt bei einem Atomverhältnis von 50—75 Fe: 1Ra. Infolge des Abfalls des Radiothors tritt von selbst eine dauernde Vergrößerung des Verhältnisses Fe: Radiothor ein. Zur Regenerierung solcher Präpp. wurde das überschüssige Fe als Rhodanid mit Aether ausgeschüttelt. Die Methodik wird genau beschrieben. (Naturwiss. 32. 37. Jan. 1944. Berlin-Dahlem, KWI für Chem.)

GOTTFRIED. 321

M. Haïssinsky, *Über die anodische Bildung eines Protaktiniumperoxyds*. Aus schwefelsauren Lsgg., die ca. 10^{-2} mg Pa u. 5 mg Zr pro cm^3 enthalten, läßt sich das Pa prakt. vollständig als Peroxyd anod. an einer mit PbO_2 überzogenen Pt-Elektrode abscheiden, ohne daß Zr abgeschieden wird. Die günstigsten Bedingungen sind: 1 n H_2SO_4 , Pt— PbO_2 -Anode, Pt- oder Ni-Kathode, Stromdichte 8—15 mAmp/ cm^2 , 10—20 cm^3 Lösungsvol., mechan. Rührung. Die Ablsg. des Peroxyds von der Anode erfolgt mit Säure, wodurch sich das Peroxyd zersetzt. Die Abtrennung vom PbO_2 geschieht mittels Lauge, das Pa

läßt sich dann von dem in Lsg. bleibenden Pb durch Filtration trennen. Die Rolle des vermutlich als O_2 -Überträger wirksamen PbO_2 wird erörtert. Auch aus $(NH_4)_2CO_3$ -haltiger Lsg. läßt sich das Peroxyd, als dessen wahrscheinliche Formel Pa_2O_6 angesehen wird, bei einem pH von 7,5—8,2 abscheiden, hier sogar an einer Pt-Anode, besser aber auch an einer PbO_2 - oder Ni_2O_3 -Anode. Die anod. Abscheidung des Pa als Peroxyd wird mit Vorteil zur quantitativen Abtrennung dieses Elements von ähnlichen, vor allem vom Zr, zu benutzen sein. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 43. 66—72. Febr. 1946. Paris, Inst. du Radium.) NIEMITZ. 332

Carl L. Rollinson und John C. Bailer jr., Tris-(äthylendiamin)-chrom(III)-Salze. Herstellungsmethoden: 1. *Wasserfreies* $Cr_2(SO_4)_3$ (I). Mehrtägliches Erhitzen des wasserhaltigen Salzes bei 100—110°. Nach 2—3 Tagen wird pulverisiert u. dann so lange weiter getrocknet, bis das Pulver unlösl. in W. ist. 2. *Wasserfreies Äthylendiamin* (II) bzw. *Propylendiamin* (III). 500 g NaOH u. 875 cm³ 70%ig. II werden über Nacht auf sd. Wasserbad belassen (Kork- oder Gummistopfen mit Al-Folie schützen). Bldg. von 2 Schichten, von denen die obere abdekantiert u. erneut einige Stdn. mit 150 g NaOH behandelt wird. Nach dem Dekantieren dest. bei 116—117°/760 mm II fast quantitativ über. 3. *Tris-II-Cr-Sulfat*, $[Cr(en)_3]_2(SO_4)_3$ (IV). 49 g I u. 50 cm³ II in 300er EULENMEYER-Kolben mit Luftkühler (Al-Folie) auf sd. Wasserbad erhitzen. Nach 1 Stde. soll I die grüne Farbe ändern. Wenn nicht, setzt man 1 Tropfen W. zu u. schüttelt nun öfters um. Unter Verschwinden der Fl. bildet sich eine braune M., die man 12 Stdn. auf dem Wasserbad beläßt. Das orangegelbe Prod. wird mit einem Spatel aufgebrochen u. gepulvert. Waschen mit A., an der Luft trocknen. Ausbeute: 89 g (95% bezogen auf I). 4. $[Cr(en)_3]Cl \cdot 3\frac{1}{2} H_2O$ (V). 32 g IV in 30 cm³ W. u. 5 cm³ konz. HCl bei 60—65° lösen. Rasch durch BÜCHNER-Trichter filtrieren. 27 cm³ konz. HCl u. 42 cm³ A. zum Filtrat geben u. unter Rühren in Eis kühlen. Ausbeute: 20 g rohes V (60% bezogen auf IV). Umkryst. aus 20 cm³ W. von 65° ergeben diese 12 g reines V. 5. $[Cr(en)_3]X_3$ (X = Br, J, SCN) erhält man durch Zugabe eines 100%ig. Überschusses der festen Na- oder NH_4 -Verbb. zu 30 g V in 100 cm³ warmen W., Rühren u. Kühlen in Eis. Das abgesaugte rohe Salz wird aus 30 g von 65° umkrystallisiert. Absaugen, waschen mit A. u. Ae., an der Luft trocknen. Die Luteochromsalze sind kryst., orangegelbe Substanzen. SO_4 - u. Cl-Salz sind in W. leicht lösl., Br-, J- u. SCN-Salze fast unlösl. Alle zers. sich in kaltem W. langsam, in warmem schnell unter Bldg. tief-roter, harziger Hydroxoamin-Cr-Verbindungen. Langsame Zers. der trockenen Salze durch Belichtung. Das trockene Cl- u. SCN-Salz wird durch Erhitzen leicht zum Bis-(en)-Salz zersetzt. (Inorg. Syntheses 2. 196—200. 1946.) FREE. 336

Carl L. Rollinson und John C. Bailer jr., Cis-Dichlorobis-(äthylendiamin)-chrom(III)-chlorid und trans-Bis-(thiocyanato)-bis-(äthylendiamin)-chrom(III)-thiocyanat. (Vgl. vorst. Ref.) $[Cr(en)_3]Cl_3 \cdot 3\frac{1}{2} H_2O$ wird aus einer 1%ig. NH_4Cl -Lsg. umkrystallisiert. Trocknen u. in dünner Lage auf Uhrglas auf genau 210° ($\pm 5^\circ$) erhitzen. Unter Dunkelfärbung entweicht Äthylendiamin. Nach 1—2 Stdn. ist die Farbe rotviolett. Kontrolle der Zers. durch Best. des Gewichtsverlustes. Quantitative Umwandlung in die Dichloroverb. entspricht 30,6% Gewichtsabnahme, doch sind mehr als 85% dieses Wertes schwer zu erreichen. Reinigen durch Waschen mit eiskalter konz. HCl. Umkrystallisation nach Filtrieren der 70° heißen wss. Lsg. (je 1 g in 4 cm³ W.) durch Kühlung mit Eis-NaCl u. Zusatz von je 1 cm³ eiskalter konz. HCl/1 g Salz. Absaugen, waschen mit A. u. Äthyläther. Ausbeute: 0,45 g cis-Verb./1 g Salz (60%). Rotviolette Nadeln mit 17,5% Cr. Die trans-Verb. wird in gleicher Weise aus $[Cr(en)_3](SCN)_3 \cdot H_2O$ erhalten durch Erhitzen auf genau 130°. Theoret. Gewichtsverlust 18,40%. Umkrystallisation aus warmem Wasser. Ausbeute: 0,45—0,55 g/1 g Salz (60—65%). Orangerot, 14,3% Cr. Beide Salze sind in W. leicht lösl. unter Bldg. öliger Produkte. (Inorg. Syntheses 2. 200—02. 1946.) FREE. 336

C. Mineralogische und geologische Chemie.

A. I. Wolodtschenkowa und B. N. Melentjew, Bor in Chibina-Apatiten. Mit verschieden. chem. Methoden wird der Borgeh. von Chibina-Apatiten untersucht. Die Durchschnittsgeh. liegen zwischen 0,0057 u. 0,0081% B_2O_3 . In einem daraus hergestellten Superphosphat betragen sie 0,0014—0,0040%, d. h. auf 1 ha werden bei der Düngung 14 g B_2O_3 zugeführt; sie sind von Bedeutung für die Fruchtbarkeit eines Bodens. Die Unters. bestätigen, daß in der pegmatit.-pneumatolyt. Phase eine erhebliche Anreicherung des Bor stattfindet, da im Nephelin-Syenit der Chibina nur 0,001% B_2O_3 vorhanden sind. B vertritt isomorph Si u. P. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 30. 140—43. 20/1. 1941. Moskau.) SCHÜLLER. 380

P. D. Krynine, Die Turmaline in Sedimenten. Die genet. verschiedenen Turmaline, die chem. durch ein bestimmtes Kation, wie Na, Mg, Li, Fe u. a. charakterisiert sind, können auch in den Sedimentgesteinen gut wieder erkannt werden. Farbe, Umriß, Ein-

schlüsse u. Krystallform, sowie spezif. Gewicht u. Lichtbrechung sind typ. für die Entstehung. Bemerkenswert ist, daß dieses komplizierte Borsilicat als Überwachsung auch in gewöhnlichen Sedimenten auf dem Meeresgrund neu gebildet wird, wie an schönen Mikrophotographien aus kambr., silur. u. devon. Schichten der Appalachen u. a. gezeigt wird. (J. Geology 54. 65—87. März 1946.)

SCHÜLLER. 380

Max Bornhauser, *Die Schwerminerale der quartären und tertiären Sedimente der Golfküste von Louisiana und Texas*. In tert. u. quartären Schichten, die weder durch litholog. noch durch paläontolog. charakterisierbare Schichten gegliedert werden können, wurden die Schwerminerale untersucht. Die Meth. erweist sich als hervorragendes Mittel, diese fossilfreien gleichförmigen Schichten auch in Bohrungen zu parallelisieren u. zu gliedern. Ausgezählt werden Baryt, Zirkon, Granat, Turmalin, Staurolith, Cyanit, Titanit, Epidot, Hornblende, Rutil, Anatas, Brookit, Andalusit. Ein Faziesprofil von mehr als 100 km Länge u. 2000 m Tiefe wurde zwischen Corpus Christi, Tex., u. Lake Charles, La., auf Grund der Schwermineralzonen aufgestellt. Die Proben wurden mit HCl von Carbonaten u. durch Waschen von Ton befreit. Trennung mit Bromoform. Mit HCl u. HNO₃ wurden Pyrit u. Limonit entfernt. Dauerpräpp. in Canadabalsam werden mkr. bestimmt u. ausgezählt, die Durchschnittsgröße der Körner wird gemessen, Ergebnisse sind tabuliert. (J. sediment. Petrology 10. 125—35. Dez. 1940.)

SCHÜLLER. 384

W. K. Monitsch, *Der präkambrische Ophiolitgürtel des Kusnetzer Alatau*. Ein Ophiolitgürtel von mehr als 200 km Länge u. 3—6 km Breite ist in präkambr. Gneisen u. a. krystallinen Gesteinen des Kusnetzk Alatau eingelagert u. kann nach seiner geolog. Stellung mit der alpin-dinarid. Ophiolitzone verglichen werden. Chem. Bauschanalysen werden von folgenden Gesteinen angegeben: Porphyrit, Grünsteinporphyrit, melanokrater, Uralitgabbro, Serpentin, Serpentinischiefer, Magnetschiefer, Eukritgabbro, Gabbro-norit, Talkit. Der NiO- u. Cr₂O₃-Geh. beträgt in einem Serpentin 0,23 bzw. 0,40 Gewichts-% u. wird in Seifen angereichert. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 30. 156—59. 20/1. 1941. Moskau.)

SCHÜLLER. 384

H. H. Read, *Betrachtungen über Granit*. I. Mitt. An Hand der neueren Literatur wird ein zusammenfassender Überblick gegeben über die modernen Anschauungen über Granit u. Granitisierung. (Proc. Geologists' Assoc. 54. 64—85. 1943.)

GOTTFRIED. 385

O. H. Erdmannsdörffer, *Über unausgereifte Magmatite (Aorite)*. Der hier neugebildete Begriff *Aorite* bezeichnet eine große, weitverbreitete Gesteinsgruppe, die sich auf echte magmat. Gesteine hin entwickelt, jedoch auf einem gneisähnlichen Zwischenstadium stehengeblieben ist. Das Ausgangsmaterial kann sedimentär, magmat., vulkan. sein u. wird durch Rk. mit den durchdringenden Schmelzlgg. verschied. chem. Zus. in die stoffliche Folge der Differentiationsreihe Gabbro → Diorit → Amphibolit → Diorit → Granit u. Granodiorit eingegliedert. Als Beispiel sind die „Diorite“ des Odenwaldes, die „Syenite“ u. Glimmersyenite des Schwarzwaldes u. die „Granite“ des Murgtales im Schwarzwald (Zufuhr von K₂O-Lsgg.) studiert worden. Mineralbestand, Gesteinseinschlüsse, Strukturen u. Chemismus lassen die Herkunft des Altbestandes erkennen. Ihre Neubildung erweist sich als Produkt der Tiefe, sie sind in ihren jetzigen Rahmen wie intrusive, echte Magmatite eingedrungen (Gegensatz Migmatite). Das aorit. Stadium wird überwunden, wenn die Unterschiede des Stoffes u. der Struktur homogenisiert, „ausgereift“ sind. Trotz eines recht verschiedenartigen Ursprungs wird eine Gesteinsfolge gebildet, als ob sie einer normalen Krystallisationsdifferentiation einer magmat. Schmelzlgg. vom Basischen zum Sauren entstamme. (Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl., math.-physik.-chem. Abt. 1946. 96.)

SCHÜLLER. 385

O. H. Erdmannsdörffer, *Über Intergranularsymplektite und ihre Bedeutung*. Am Ende einer magmat. Krystallisation granit. Chemismus herrschen die physiko-chem. Bedingungen der pneumatolytisch-hydrothermalen Phase. Zwischen den Korngrenzen treten daher Quarzgewächse, Albit u. Myrmekit auf, die die Möglichkeit bieten, die magmat. Vorgänge mit den tekton. zeitlich in Beziehung zu setzen. So ist z. B. die Paralleltexur der Odenwalder Fasergranite zwar jünger als die Bldg. der Großkrystalle von Kalifeldspat, fällt aber noch in die Zeit, da aus magmat. Lsgg. symplekt. Minerale gebildet wurden. Im „Krystallgranit“ des Schwarzwaldes ist die Paralleltexur älter als die Bldg. der Großkrystalle, u. im Böllsteiner Odenwald wird die Paralleltexur allen Gemengteilen während eines einheitlichen Krystallisationsablaufes synorogener Intrusion aufgeprägt, so daß sie bald als „Granite“, bald als „Gneise“ bezeichnet wurden. Für die symplekt. Aggregate in den Fasergraniten wird die neue Bezeichnung „Intergranularsymplektite“ eingeführt, da ihre Bldg. unabhängig von „dynam. Effekten“, d. h. nicht „kataklastisch“ ist. (Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl., math.-physik.-chem. Abt. 1946. 97—98.)

SCHÜLLER. 385

Portland P. Fox und Leland F. Grant, *Ordovizische Bentonite in Tennessee und anliegenden Staaten*. Im Ordovizium der Appalachen finden sich 2 Horizonte von Bentoniten,

die 15 verschied. Lagen bilden. Das untere Lager ist 1 m u. das obere geschichtete, verschieden gefärbte, weniger mächtig. Sie sind zum Teil durch Kalke u. a. getrennt. Die Bentonite sind Arkosen, zum Teil mit vulkan. Aschen. Die Zentren der vulkan. Tätigkeit werden zu erkennen versucht. (J. Geology 52, 319—32. Sept. 1944.) SCHÜLLER. 384

Clark Goodman, *Forschung über den Ursprung des Petroleums*. Kurzer Hinweis auf die Forschungsarbeiten des SCRIPPS INST. OF OCEANOGRAPHY, des PENNSYLVANIA STATE COLLEGE u. des MASSACHUSETTS INST. OF TECHNOLOGY über die Entstehung des Petroleums in der Erde. (Physic. Rev. [2] 66, 354. 1/15. 12. 1944.) PETTERS. 387

R. Vogel und Th. Heumann, *Über die Bildungsmöglichkeiten der Widmannstätten schen Struktur des meteorischen Eisens unter hohem Druck*. Die Entstehung der WIDMANNSTÄTTENSchen Zweiphasengefüge wurde bisher nur in seiner Abhängigkeit von der Temp. untersucht (1450°, < 900°). Vf. berechnete aus der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung die Druck-Temperaturabhängigkeit. Bei kleinen Drucken der Größenordnung unter 15000 kg/cm² können sowohl die δ - γ - als auch die γ - α -Umwandlung als Entstehungsursache gelten, oberhalb 15000 kg/cm² bis zu 50000 kg/cm² jedoch nur die γ - α -Umwandlung. Eine Bldg. unter extrem hohen Drucken erscheint unwahrscheinlich. Vf. nimmt daher an, daß die Meteoriten als Bruchstücke kleiner kosm. Körper aufzufassen sind. (Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl., math.-physik.-chem. Abt. 1946, 123—25.) SCHÜLLER. 397

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

J. A. A. Ketelaar und G. W. van Oosterhout, *Der konstitutionelle Unterschied zwischen α - und β -Derivaten des Naphthalins*. Vff. wenden die Theorie von KETELAAR (vgl. C. 1939, II. 819) u. von letzterem u. SHERMAN (vgl. C. 1939, II. 2318), wonach die Verschiedenheit von z. B. Bindungsabstand u. Dipolmoment bei an ein gesätt. C-Atom oder an ein solches mit Doppelbindungen gebundenem Cl auf den zum Teil vorhandenen Doppelbindungscharakter im letzteren Falle zurückgeführt wird, zur Erklärung feinerer Konstitutions-einzelheiten beim α -(I)- u. β -(II)-Chlornaphthalin an. Für die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand u. dem I. angeregten Zustand, entsprechend der langwelligen Grenze der UV-Absorption, wurde für I 1,1502 β u. für II 1,1629 β errechnet. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem Experiment (30845 bzw. 31130 cm⁻¹). Daraus ergibt sich ein Doppelbindungscharakter für C—Cl von 14,17% bei I u. 12,98% bei II. Für die Differenz der Dipolmomente wird, ebenfalls gut mit dem Experiment übereinstimmend, $\mu_{\beta} - \mu_{\alpha} = 0,06$ errechnet. — Für andere negative Atome mit p_x -Elektronen, z. B. O u. N, ergibt sich qualitativ gleichfalls ein größerer Doppelbindungscharakter beim α -Derivat. Das bedeutet eine geringere Basenstärke im Falle des α -Naphthylamins gegenüber der β -Verbindung. (J. chem. Physics 13, 448—49. Okt. 1945. Amsterdam, Univ., Labor. für Allg. u. Anorgan. Chem.) PETTERS. 400

K. Weil und Werner Kuhn, *Untersuchungen über stereoisomere Salze des Leucinmethylesters*. Zum Zwecke der Eliminierung des im natürlichen Leucin vorhandenen häufigen Antipoden zur Anreicherung des selteneren wurden die Eigg., bes. die Löslichkeiten der diastereomeren Salze von *d*- u. *l*-Leucinmethylester mit opt. inakt. u. akt. Säuren untersucht, u. zwar mit Pikrin-, Oxal-, 2,4-Dinitrobenzoe-, *p*-Nitrobenzoe-, *o*-Nitrobenzoe-, Salz-, Citronen- u. Bernsteinsäure sowie mit Mandel-, *p*-Methylmandel-, Atrolactin-, Wein- u. 6,6'-Dinitrodiphenensäure. Die Löslichkeiten wurden folgendermaßen ermittelt: Die reinen Salze wurden mit dem Lösungsm. unter steter Bewegung bis zu 10 Tagen im Thermostaten gelassen, dann wurde durch ein Rohr mit Glasritze ein Teil der Lsg. in ein gewogenes Wägegläschen übergepreßt, gewogen u. nach Abdunsten des Lösungsm. der Rückstand bestimmt. Vom Hydrochlorid des rac. Leucinesters ließen sich keine Löslichkeitsangaben in Ae. machen, da in neutraler u. auch salzsaurem Lsg. Umwandlung zu 2,5-Disobutyl-3,6-diketopiperazin stattfindet. Vff. geben neben der Darst. des Leucinesters D., Brechungsindex u. Drehungsvermögen des *l*(+)-Leucinmethylesters bei Temp. von 13—40° an. Durch den Vgl. der Löslichkeiten der diastereomeren Salze lassen sich in mehreren Fällen Aussagen über das Vorliegen von echten Racematen oder von Konglomeraten im Bodenkörper von rac. Salzlsgg. machen. Keine der geprüften Säuren besitzt die Eigg., die sie zum Nachweis des seltenen Antipoden in Leucinpräpp. brauchbar machen. Die Dinaphthylidioxycarbonsäure (vgl. WEIL u. KUHN, Helv. chim. Acta 27, [1944.] 1648) ist noch immer am besten dazu geeignet. (Helv. chim. Acta 29, 784—96. 15/6. 1946. Basel, Univ., Physik.-Chem. Inst.) SCHÖBERL. 400

Walter W. Lucasse, Robert P. Koob und John G. Miller, *Das Phasengleichgewicht fest-flüssig im System *p*-Toluidin-Essigsäure*. Durch Aufnahme der Schmelzkurve des

bin. Syst. p-Toluidin-Essigsäure wird die Existenz einer Verb. $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ gesichert. F. 49,1°. Eutektikum bei 30,2 Mol-% CH_3COOH (F. 28,6°); Eutektikum bei 89,7 Mol-% CH_3COOH (F. 6,4°). (J. phys. Chem. 48. 85–89. März 1944. Philadelphia, Univ. of Pa., Dep. of Chem. and Chem. Engng.)
WERNER SCHULZE. 400

D. J. LeRoy und E. W. R. Steacie, *Die Reaktion von Wasserstoffatomen mit Acetylen*. Untersucht wurde die Rk. zwischen H-Atomen u. C_2H_2 . Es wurde gefunden, daß bei hohen H-Konz., wie sie in der Entladungsröhre erzeugt werden, wohl eine katalyt. Rekombination der H-Atome auftritt, daß dagegen Hydrierungsprodd. nicht entstehen. Mit geringen H-Konz., welche von Hg-Photosensibilisierung herrühren, entstehen Äthan u. Butan sowie ein teilweise hydriertes polymeres Produkt. Bei den hohen H-Konz. verläuft die Rk. wahrscheinlich nach den folgenden Gleichungen: $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_3$ oder $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H} + \text{H}_2$, $\text{C}_2\text{H} + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_3$, $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$ oder $\text{H} + \text{C}_2\text{H} = \text{C}_2\text{H}_2$. Die Entstehung der Hydrierungsprodd. bei niederen H-Konz. läßt sich am besten erklären unter der Annahme, daß sowohl Vinyl- als auch Äthylradikale gebildet werden. Das teilweise hydrierte Polymere wird wahrscheinlich durch eine durch Äthylradikale sensibilisierte Polymerisation des Acetylens gebildet. (J. chem. Phys. 12. 369–73. Sept. 1944. Ottawa, Nat. Res. Labor.)
GOTTFRIED. 400

G. M. Harris und E. W. R. Steacie, *Die Reaktion von Wasserstoffatomen mit Aceton*. Untersucht wurde die Rk. zwischen H- bzw. D-Atomen u. Aceton bei Zimmertemperatur. Trägt man die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit graph. gegen die Konz. der Reaktionsteilnehmer auf, so erhält man eine gerade Linie, woraus hervorgeht, daß es sich bei der Rk. um einen einfachen bimol. Zusammenstoßprozeß handelt. Die einzigen Reaktionsprodd. unter den angegebenen Versuchsbedingungen waren CH_4 u. CO . Bei Verwendung von D war das entstehende CH_4 nahezu vollständig deuteriert, während bei dem unzers. Aceton pro vier Moll. Aceton nur ein Atom D ausgetauscht war. Es wird ein Reaktionschema angegeben, das die experimentellen Ergebnisse gut wiedergibt. Die Aktivierungsenergie für die Gesamtrk. wurde zu 9 kcal gefunden. (J. chem. Physics 13. 554–59. Dez. 1945. Ottawa, Canada, National Res. Labor.)
GOTTFRIED. 400

G. M. Harris und E. W. R. Steacie, *Die Reaktion von Wasserstoffatomen mit Dimethylquecksilber*. Untersucht wurde die Rk. zwischen H-Atomen u. $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ bei Zimmertemperatur. Die Organometallverb. erleidet bei dieser Temp. sehr rasche Zers. unter Bldg. von Methan, Äthan u. metall. Hg. Die Änderung des Verhältnisses der Methan- zur Äthanbldg. bei Änderung der relativen Konz. der Reaktionsteilnehmer läßt sich durch den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus erklären. Die Aktivierungsenergie beträgt ≤ 6 kcal. (J. chem. Physics 13. 559–62. Dez. 1945. Ottawa, Canada, Nat. Res. Labor.)
GOTTFRIED. 400

H. Habeeb, D. J. LeRoy und E. W. R. Steacie, *Zink-photosensibilisierte Reaktionen des Äthylens*. C_2H_4 in Ggw. von gesätt. Zn-Dampf bei 310–320° wurde in einem Mantelgefäß aus Quarzglas mit der Strahlung einer Neon-gefüllten Zn-Niederdrucklampe hoher Spannung bestrahlt. Durch entsprechende Filterung wurde erreicht, daß $\lambda 2139 \text{ \AA}$, in anderen Versuchsreihen $\lambda 3076$ prakt. ausschließlich wirksam waren. Die Umsetzung, gemessen an der Druckabnahme, war in ihrem linearen Anfangsgebiet um so rascher, je höher der Ausgangsdruck an C_2H_4 war, jedoch bei $\lambda 2139$, bezogen auf gleiche Intensitäten, ca. 4fach rascher als bei 3076, was auf geringere Energieaufnahme zurückgeführt wird. Die Reaktionsprodd. sind für beide Resonanzlinien nicht wesentlich verschieden u. bestehen überwiegend aus Propylen, ferner C_2H_3 u. höheren KW-Stoffen sowie Spuren von H_2 u. CH_4 ; kaum Acetylen. Als wahrscheinlichster Umsetzungsverlauf wird keine prim. Aufspaltung der C–C-Bindung, sondern bei $\lambda 2139$ H-Abspaltung nach $\text{Zn}(4^1\text{P}_1) + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{ZnH} + \text{C}_2\text{H}_3$ oder $= \text{Zn}(4^1\text{S}_0) + \text{H} + \text{C}_2\text{H}_3$; $\text{ZnH} = \text{Zn}(4^1\text{S}_0) + \text{H}$; $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_5$ mit nachfolgender Bldg. längerer Alkylradikale u. Zerfall nach $\text{R} = \text{R}' + \text{C}_3\text{H}_5$ angenommen. Bei $\lambda 3076$ hingegen $\text{Zn}(4^3\text{P}_1) + \text{H}_2 = \text{ZnH} + \text{H}$ mit Folge-Rkk. der Art $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_3\text{H}_9$, $\text{C}_3\text{H}_9 = \text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_6$ usw. Dafür spricht, daß die relative Umsetzungs geschwindigkeit bei einem $\text{C}_2\text{H}_4\text{-H}_2$ -Gemisch 1:1 (von je 20 cm Hg) bei $\lambda 3076$ ca. 21mal größer ist als bei C_2H_4 allein, während $\lambda 2139$ in beiden Fällen einen konstanten Betrag zur Umsetzungs geschwindigkeit beisteuert. (J. chem. Physics 10. 261–67. Mai 1942. Montreal, Canada, McGill Univ., Phys.-Chem. Labor.)
AHRENS. 400

H. Austin Taylor und Ralph G. Flowers, *Die Photolyse von Azomethan in Gegenwart von Wasserstoff*. Azomethan allein bzw. mit verschied. Wasserstoffbeimengungen wird in einem zylindr. Pyrexrohr der Strahlung einer Hg-Dampfampe bei gleichbleibenden Temp. zwischen 20 u. 200° ausgesetzt. Der Fortgang der Rk. wird an der Druckzunahme verfolgt u. die Reaktionsprodd. durch fraktionierte Kondensation voneinander getrennt. Während die Äthanbldg. unabhängig von der H_2 -Beimengung ist u. mit wachsender Ver-

suchtemp. abnimmt, ist die Methan-Bldg. bei niedrigen Temp. um so geringer, je mehr H₂ vorhanden ist, u. steigt mit wachsender Versuchtemp. an, u. zwar um so steiler, je höher der H₂-Anteil ist. Die Auswertung dieser Ergebnisse zeigt, daß die Gleichung CH₃ + H₂ → CH₄ + H für die Rk. zwischen Methylradikale u. H₂ keine Rolle spielt. Bes. ergibt sich kein Anzeichen des Vorhandenseins von H-Ionen, u. a. keine Dimethylhydrazin-Bldg. mit Azomethan. Vielmehr werden als Grund-Rkk. angenommen: CH₃ + CH₃N=NCH₃ → (CH₃)₂N-NCH₃ bzw. CH₅ + CH₃N=NCH₃ → (CH₃)₂N-NCH₃ + H₂. Eine genauere Durchführung des Schemas ist nicht möglich, wohl aber in dem ganz analogen Fall der Zers. des Quecksilberdimethyls (CUNNINGHAM u. H. S. TAYLOR, C. 1938, II. 4049), die in vorliegender Arbeit wie folgt aufgestellt wird: Hg(CH₃)₂ → CH₃ + Hg·CH₃ (1); HgCH₃ → Hg + CH₃ (2); CH₃ + H₂ → CH₅ (3); CH₅ + Hg → HgCH₃ + H₂ (4); CH₃ + HgCH₃ → C₂H₆ + Hg (5); CH₅ + Hg(CH₃)₂ → 2CH₄ + HgCH₃ (6); ferner CH₅ + CH₃ = 2CH₄ (7); CH₅ + HgCH₃ = 2CH₄ + Hg (8); u. vielleicht CH₃ + Hg(CH₃)₂ = C₂H₆ + HgCH₃ (9). Für den einfachen Fall der Quecksilberdimethylzylers. ohne Ggw. von H₂ entsprechend Hg(CH₃)₂ = CH₃ + HgCH₃ (1); HgCH₃ = Hg + CH₃ (2); Hg + CH₃ = HgCH₃ (3); CH₃ + HgCH₃ = C₂H₆ + Hg (4); CH₃ + Hg(CH₃)₂ = C₂H₆ + HgCH₃ (5). Es wird gezeigt, daß diese Schemata die beobachtete Abhängigkeit der Methan- u. Äthanbldg. von der Temp. bzw. der H₂-Beimengung quantitativ richtig wiedergeben. Diese experimentellen Ergebnisse stimmen aber für die Quecksilberdimethyl-Zers. u. für die Azomethan-Photolyse prakt. überein. (J. chem. Physics 10, 110—15. Febr. 1942. New York, Univ.) AHRENS. 400

William L. Kay und H. Austin Taylor, *Die Photolyse von Dimethylhydrazin. Dimethylhydrazin (I)* wurde bei verschied. Drucken unterhalb des Sättigungsdruckes für Zimmertemp. in einem Quarzglasgefäß UV-Strahlung ausgesetzt. Die Wellenlängengebiete wurden durch Anwendung verschied. Filterung u. von Hg-Bogen verschied. Art sowie kondensierten Funken von Zn, Cd u. Al variiert. Die Reaktionsprodd. wurden durch fraktionierte Kondensation mittels fl. N₂, sek. Butylchlorid, fester CO₂ gruppenweise getrennt u. als H₂, CH₄ (wenig C₂H₆), N₂, NH₃ u. CH₃NH₂ quantitativ bestimmt. Die beiden letztgenannten wurden unter sich u. von (CH₃)₂NH durch Rkk. mit NESSLERS Reagens bzw. Nitroprussidnatrium bzw. gelbem Quecksilberoxyd unterschieden. Die Quantenausbeute wurde mittels eines Uranylloxalat-Aktinometers zu im Mittel 0,3 gefunden. Zusätzlich wurde das Absorptionsspekt. von I mit einem H₂-Entladungsrohr als Lichtquelle u. HILGER-E₂-Spektrographen aufgenommen u. photometriert. Es ergab sich kontinuierliche Absorption von 2800 Å abwärts; auch HILGER-E₁-Aufnahmen ergaben keine Struktur in diesem Gebiet. Doch wird dies als nur experimentell bedingt angesehen. In Anlehnung an bekannte, auf UV-Prädissoziationsbanden im gleichen Gebiet gestützte Ansätze für die Photolyse des Ammoniaks, NH₃ + hν → NH₃⁺ → NH₂ + H, des Methylamins, CH₃NH₂ + hν → CH₃NH + H sowie des Hydrazins wird als prim. Rk. CH₃NH-NHCH₃ → R + H angenommen; die Herabminderung der H₂-Ausbeute, wenn die Photolyse unter Zusatz von Propylen ausgeführt wurde, spricht für diese Annahme. Daneben deutet die hohe CH₄-Ausbeute auf eine Rk. CH₃NH-NHCH₃ → R' + CH₃ hin. Die entsprechenden zweiten Schritte H + CH₃NH-NHCH₃ → H₂ + R u. CH₃ + CH₃NH-NHCH₃ → CH₄ + R werden ergänzt durch eine Spaltungs-Rk. der N-N-Bindung H + CH₃NH-NHCH₃ → CH₃NH₂ + CH₃NH mit nachfolgender Umlagerung 2CH₃NH → NH₃ + CH₃N:CH₂. Für das Vorhandensein des letzteren, Methylmethylenimin, in den Reaktionsprodd. ergaben sich Anhaltspunkte. Der gesamtanalyt. Befund würde auf 3 Moll. CH₃NH-NHCH₃ je 1 Mol. von H₂, N₂, CH₄, NH₃, CH₃NH₂, (CH₃N:CH₂)₂ ergeben, was mit obiger Vorstellung vereinbar ist. — Vgl. mit einigen Rkk. des Azomethans. (J. chem. Physics 10, 497—504. Aug. 1942. New York, Univ., Dep. of Chem.) AHRENS. 400

Milton H. Feldman, John E. Ricci und Milton Burton, *Zählen freier Alkyldradikale. Anwendung auf die Photolyse von Aceton.* Nach der PANETH-Meth. wird Acetondampf von 2,1 mm Hg Druck, durch ein Reaktionsgefäß strömend, an einer Stelle mit Hg λ 2537 Å bestrahlt u. in verschied. Abständen dahinter über einen Pb-Spiegel geleitet. Die photolyt. gebildeten CH₃-Radikale verbinden sich dabei zu Pb(CH₃)₄; das Reaktionsgemisch wird bei -196° in einer Tasche ausgefroren, die CCl₄ u. Brom enthält, u. das entstehende Bromid (nach Entfernen aller anderen Stoffe durch abermaliges Ausfrieren) als Pb-Dithizonat quantitativ bestimmt. Bei 45° (im Gegensatz zu 100°) erhöht sich die Ausbeute an Pb(CH₃)₄, wenn in einigem Abstand hinter dem ersten Pb-Spiegel ein zweiter angebracht wird. Dies wird darauf zurückgeführt, daß unterhalb 60° die durch (CH₃)₂CO → CH₃ + CH₃CO photolyt. entstehenden Acetylionen erst während ihres weiteren Weges im Reaktionsrohr weiter zerfallen, während sie bei 100° sogleich nach CH₃CO → CH₃ + CO reagieren. Demgemäß wird bei 45° die längere scheinbare Halbwertszeit der CH₃-Radikale von 1,1(±0,1) · 10⁻² sec gegenüber 8(±0,5) · 10⁻³ sec bei 100° gefunden. Die CH₃-Konz. im

Gasstrom unmittelbar hinter der bestrahlten Zone ist $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ Mol-% oder $1,7 \cdot 10^{-12}$ Mol/cm³. (J. chem. Physics 10, 618—23. Okt. 1942. New York, Univ., Dep. of Chem.)

AHRENS. 400

G. H. Twigg, *Der Mechanismus der katalytischen Oxydation von Äthylen*. I. Mitt. *Versuche im strömenden System*. Die katalyt. Oxydation von C₂H₄ mit O₂ wird bei Atmosphärendruck u. Temp. zwischen 190 u. 360° an einem Ag-Katalysator untersucht. Der Katalysator besteht aus Glaswolle, auf der durch Red. ein Ag-Nd. von ca. 10⁻⁴ mm Dicke erzeugt ist. Zweimaliges Niederschlagen von Ag erweist sich dabei als zweckmäßig, da bei zu dünnen Filmen der Katalysator während des Betriebes durch Aggregation des Ag zu isolierten Kügelchen an Aktivität verliert. Die Trennung der gasförmigen Prodd. durch fraktionierte Kondensation u. ihre Analyse werden beschrieben. Die Einflüsse der Verweilzeit der Gase am Katalysator, der Gas-Zus. u. der Temp. werden untersucht. Als Reaktionsprodd. entstehen zum Unterschied von der homogenen Rk. ausschließlich Äthylenoxyd (I), CO₂ u. H₂O. Tiefere Temp. begünstigt die Bldg. von I gegenüber derjenigen von CO₂; z. B. können bei 225° 77% I bezogen auf umgesetztes C₂H₄ erhalten werden. Für die Entstehung von CO₂ scheinen mindestens 2 Prozesse verantwortlich zu sein: 1. Weiteroxydation von I, 2. eine Oxydation von C₂H₄ ohne I als Zwischenstufe. Rk. 1 wird durch Oxydationsverss. mit reinem I bewiesen sowie durch die Beobachtung, daß mit steigender Verweilzeit bei der Oxydation von C₂H₄ ein Maximum an I erreicht wird, während die CO₂-Bldg. noch zunimmt, Rk. 2 durch die Tatsache, daß bei sehr niedrigen Verweilzeiten im Auftreten des CO₂ keine Induktionsperiode zu erkennen ist. Die Oxydationsgeschwindigkeit ist nur wenig abhängig von der I-Konz. u. annähernd proportional der O₂-Konzentration. Wegen der starken Adsorption von O₂ an Ag ist anzunehmen, daß die Rk. durch Zusammenstoß von C₂H₄-Moll. aus dem Gasraum mit chemisorbiertem O erfolgt u. daß die wahre Reaktionsordnung in bezug auf C₂H₄, die danach = 1 zu erwarten wäre, dadurch erniedrigt wird, daß die Oberflächenkonz. des adsorbierten O mit steigender C₂H₄-Konz. abnimmt. Die O₂-Adsorption dürfte den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Brutto-Rk. darstellen; für die scheinbare Aktivierungsenergie ergibt sich, je nachdem ob man die I-Bldg. oder den O₂-Verbrauch zugrundelegt, ein Wert von 27 oder 23 kcal/Mol. Als Zwischenstufe bei der Oxydation von I zu CO₂ ist die Isomerisierung von I zu Acetaldehyd (II) anzunehmen, die, wie Verss. in Abwesenheit von O₂ zeigen, am Katalysator mit genügender Geschwindigkeit erfolgt. Da aber II selbst äußerst rasch oxidiert wird, wie gesonderte Verss. zeigen, ist II in Ggw. von O₂ nicht nachzuweisen. Bei der Isomerisierung von I zu II zeigt sich eine rasche Desaktivierung des Katalysators, die auf die Bldg. nichtflüchtiger Verb., wahrscheinlich Polymere von I, zurückgeführt wird; die Menge des Nd. auf dem Katalysator entspricht etwa einer monomol. Schicht. Mit Luft kann der Katalysator wieder regeneriert werden, so daß während der Oxydation die Niederschlagsmenge auf dem Katalysator gering bleiben dürfte. Ein Teil des CO₂ kann also auch aus I über diesen hochmol. Nd. ohne intermediäre Bldg. von II entstehen. II führt ebenfalls, wenn auch erheblich langsamer, zur Bldg. eines Nd. auf dem Katalysator. (Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 188, 92—104. 31/12. 1946. Cambridge, Dep. of Coll. Sci.)

REITZ. 400

G. H. Twigg, *Der Mechanismus der katalytischen Oxydation von Äthylen*. II. Mitt. *Reaktionen zwischen Äthylen usw. und chemisorbierten Sauerstoffmonoschichten*. (I. vgl. vorst. Ref.) Bei den vorliegenden Verss., die bei 263° u. höheren Temp. durchgeführt werden, wird der in der vorst. Mitt. beschriebene Ag-Katalysator bei der jeweiligen Versuchstemp. u. im allg. bei 100 mm O₂-Druck mit Sauerstoff vorbelegt; nach einiger Zeit wird der überschüssige O₂ abgepumpt u. eines der Gase, C₂H₄, Äthylenoxyd (I) oder Acetaldehyd (II) zugegeben. Der Ablauf der Rk. wird durch Beobachtung der Druckänderung verfolgt, die Prodd. werden durch Mikrofraktionierung bei tiefen Temp. untersucht. Unter diesen Bedingungen können sämtliche der früher im strömenden Syst. beobachteten Rkk. einschließlich der Bldg. der hochmol. Ndd. auf dem Katalysator als Rkk. mit dem chemisorbierten O verifiziert werden. Die Rk. von II erweist sich als unmeßbar rasch; dabei entsteht stets eine kleine Menge nicht kondensierbarer Gase, vermutlich CH₄ + CO, durch Zerfall von II. Neu hinzu kommt am O-freien Katalysator die im strömenden Syst. unterdrückte Rück-Rk. von I zu C₂H₄ + O₂ adsorbiert, die neben der Isomerisierung zu II herläuft; II kann dann mit dem so gebildeten O zu CO₂ u. W. weiterreagieren. Bei der Rk. zwischen C₂H₄ u. adsorbiertem O ist im Einzelvers. die Geschwindigkeit der Oxydation zu CO₂ jeweils dem Quadrat der O-Konz. proportional, die Geschwindigkeitskonstante hängt aber gleichzeitig noch von der Anfangskonz. an O ab. Dies wird bes. illustriert durch einen Vers., in dem der Katalysator zunächst bei höherem Druck mit O belegt u. C₂H₄ erst nach Wiederabpumpen eines Teiles des O zugegeben wurde. Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante entspricht in diesem Falle der ursprünglichen Belegungsdichte u. nicht der bei C₂H₄-Zugabe vorhandenen Belegung. Die scheinbare

Aktivierungsenergie für die C₂H₄-Oxydation ergibt sich zu 10 ± 3 kcal/mol. Es wird angenommen, daß C₂H₄ dann I liefert, wenn es mit einem einzelnen adsorbierten O-Atom reagiert, daß dagegen in einer Rk. mit 2 adsorbierten O-Atomen Zwischenprod. wie CH₂O entstehen, die schnell zu CO₂ + W. weiterreagieren. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 188. 105—22. 31/12. 1946.) REITZ. 400

G. H. Twigg, *Der Mechanismus der katalytischen Oxydation von Äthylen*. III. Mitt. *Die Reaktionen zwischen Äthylen und Sauerstoff in einem statischen System*. (II. vgl. vorst. Ref.) Es werden stat. Vers. zur Rk. zwischen C₂H₄ u. O₂ an dem in Mitt. I beschriebenen Ag-Katalysator bei Drucken in der Größenordnung von 100 mm u. meist bei 263° durchgeführt. a) Die Geschwindigkeit der Oxydation von C₂H₄ zu Äthylenoxyd (I) ist proportional dem C₂H₄-Druck p_{C₂H₄} u. der Konz. Θ der adsorbierten O-Atome. b) Die Geschwindigkeit der direkten Oxydation von C₂H₄ zu CO₂ ist proportional p_{C₂H₄} u. Θ². c) Die Geschwindigkeit der Oxydation von I ist proportional p_{C₂H₄} u. unabhängig von Θ. Die kinet. Gleichung für den Ablauf der Brutto-Rk., die nicht explizit aufgelöst werden kann, wird unter Anpassung der numer. Konstanten an eine Versuchsreihe mit einem Differentialanalysator integriert (hierüber soll an anderer Stelle ausführlich berichtet werden); die übrigen Versuchsreihen werden dann gut wiedergegeben. Die Ergebnisse der Mitt. I u. II werden durch die vorliegenden Verss. bestätigt, eine Rk. zwischen adsorbiertem C₂H₄ u. gasförmigem O₂ ist danach auszuschließen. Für die wahren Aktivierungsenergien der Einzel-Rkk. ergeben sich folgende Werte: Rk. (a) 16 ± 4, Rk. (b) 10 ± 3, Rk. (c) mit der Isomerisierung von I zu Acetaldehyd als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt 20 ± 5 kcal/Mol; O₂-Adsorption > 25 (ca. 27) kcal/Mol. Es liegen Hinweise dafür vor, daß die Ag-Oberfläche nicht gleichförmig ist; bei der Desorption des Sauerstoffs bleibt ein Bruchteil entsprechend ca. 20% der Oberfläche selbst nach langem Abpumpen am Katalysator zurück, kann jedoch durch chem. Mittel (C₂H₄ oder H₂) entfernt werden. Bei der Rk. zwischen I u. O₂ kann das Ausbleiben der Rück-Rkk. zu C₂H₄ + O adsorbiert, die in Abwesenheit von O₂ beobachtet wurde (vgl. Mitt. II), durch die Annahme erklärt werden, daß gerade dieser kleinere, stärker adsorbierende Teil der Oberfläche infolge seiner hohen Affinität zum Sauerstoff die Rück-Rk. zustandebringt, daß er jedoch bei Anwesenheit von O₂ in der Gasphase mit Sauerstoff bedeckt bleibt u. dann kein C₂H₄ erzeugen kann. Es wird darauf hingewiesen, daß eine Betrachtung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Konz. der Reaktionspartner allein zu völlig falschen Schlüssen bezüglich des Mechanismus führen kann (im vorliegenden Fall wäre auf diese Weise eine starke Adsorption des C₂H₄ u. eine nur schwache Adsorption des O zu folgern). (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 188. 123—41. 31/12. 1946.) REITZ. 400

M. C. Sanz, *Das Chromatogramm des Vitachroms und seine Isolierung*. Die mit Hg-Dampf-Lampe bestrahlte, leicht alkal. wss. Lsg. des 4-Methyl-5-oxyäthylthiazols wird mit CHCl₃ ausgeschüttelt. Die nach Abdest. verbleibende dickfl. gelbliche Fl. mit sehr starker Fluoreszenz wird in Bzl. gelöst u. am besten auf Fullererde xxF oder Ca(OH)₂ chromatographiert. Alle Chromatogramme zeigen 3 getrennte fluoreszierende Schichten, die auf mindestens 3 Vitachrome schließen lassen. Eluierung mit einem Gemisch von Chlf. + Methanol (8:1). Hochvakuumdest. der Rückstände nach Abdest. der Lösungsmittel lieferte aus der 2. Schicht bei 0,005 mm Hg u. 120—130° fluoreszierende Krystalle, deren Lsg. ungewöhnlich stark hellblau fluoresziert. Vitachrom ist mit Na₂S₂O₄ zu einer nicht fluoreszierenden Leukoverb. reversibel reduzierbar. Leitet man Ozon in eine Lsg. des Ausgangsstoffes, so entsteht ein Stoff mit den gleichen Eigg. wie das Bestrahlungsprodukt. Demnach ist die Vitachrombdg. möglicherweise auf Oxydation durch bei der Bestrahlung entstandenes Ozon zurückzuführen. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 1. C 7—8. 1943. Bern, Hallerianum.) HELLMANN. 400

J. R. Platt und H. B. Klevens, *Spektroskopie organischer Moleküle im Vakuum-ultraviolett*. Sammelref., in dem zunächst ein Überblick über die experimentellen Hilfsmittel für Aufnahmen unterhalb 2000 Å gegeben wird. Dann werden nach einer kurzen Zusammenfassung elementarer Gesetzmäßigkeiten der Molekülspektroskopie (Rotations-, Schwingungs- u. Intensitätsformeln) einige Regelmäßigkeiten in den beobachteten Spektren besprochen, z. B. die Rotverschiebung bei Alkylsubstitution, Effekt der Konjugation von Doppelbindungen u. einige Anwendungen in der organ. Chemie. Die Tabellenwerke von SPONER u. TELLER werden durch eine große Tabelle der organ. Spektren unterhalb 2000 Å in Verb. mit einer Literatursammlung (150 Zitate) auf den neuesten Stand gebracht. (Rev. mod. Physics 16. 182—223. Juli/Okt. 1944. Evanston, Ill., Univ., Phys. Dep. u. Chicago, Ill., Univ., Chem. Dep.) A. REUTER. 400

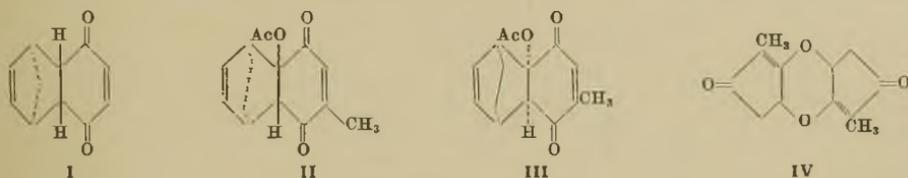
W. C. Bosch und E. W. Anderson, *Absorptionsspektren einiger Zucker im Ultraviolett*. Die Absorptionsspektren wss. Lsgg. von 10 Mono- u. 4 Disacchariden wurden im Gebiet von 200—400 mμ untersucht. Die Monosaccharidgruppe umfaßte Aldopentosen,

Methylpentosen, Aldohexosen u. Ketoexosen. Einige Zucker absorbieren in der Gegend von 280μ ; Zucker vom Ketosotyp zeigen am deutlichsten eine charakterist. Absorption. Der mol. Extinktionskoeff. ist im allg. niedrig; d. h. die Absorption kann Verunreinigungen zuzuschreiben sein. (Physic. Rev. [2] 61. 726.1/15. 6. 1942. Tulane Univ.) FAESSLER. 400

Maurice B. Hall, *Analyse des Absorptionsspektrums von Phenol im nahen Ultraviolet.* Mit einem HILGER-E 1-Quarzspektrographen wurde das Absorptionsspekt. des Phenols im nahen UV untersucht. Mit guter Annäherung entspricht das Spekt. den Bedingungen der Symmetrieklasse C_{2v} , es ist damit den Spektren der monohalogenierten Benzole sehr ähnlich. Ein geringer Einfl. des H-Atoms der OH-Gruppe ist durch einige kleinere Besonderheiten angedeutet. (Physic. Rev. [2] 61. 736. 1/15. 6. 1942. Duke Univ.)

FAESSLER. 400

Harry Bastron, Russell E. Davis und Lewis W. Butz, *Ultraviolette Absorptionsspektren einiger alicyclischer Diketone und Triketone.* Mit einem Quarzspektrographen werden die UV-Spektren von 2200—4000 Å folgender Verb. in Alkohol-Lsg. gemessen u. die Spektren in Abb. u. Tabellen wiedergegeben: *xxx-6.9-Methano-2.7-naphthitadien-1.4-dion* (I) F. 75°; *xxx-5-Acetoxy-6.9-äthano-2-methyl-2.7-naphthitadien-1.4-dion* (II) F. 123,4°; *xyx-5-Acetoxy-6.9-äthano-2-methyl-2.7-naphthitadien-1.4-dion* (III) F. 84,7°; *cis-2-Methyl-*



2.7-naphthitadien-1.4-dion, F. 79,6—80,6°; *5-Acetoxy-2.7.8-trimethyl-2.7-naphthitadien-1.4-dion*, F. 116—117°; *2-Methoxy-5-methyl-2.7-naphthitadien-1.4-dion*, F. 93,5—95°; *3-Methylcyclopentan-1.2.4-trion*, F. 118,2—119,6°; *5-Methyl-7-naphthiten-1.2.4-trion*, F. 174 bis 175°; *Cyclohexan-1.3-dion*, F. 105—107°; *2-Methylcyclohexan-1.3-dion*, F. 205—208°; *2-Methylcyclopentan-1.3-dion*, F. 212,2—214,6°; *4-Oxy-2-methylcyclopentan-1.3-dion*, F. 165—165,8°. Durch vergleichende Diskussion der UV-Spektren wird die Struktur folgender Verb. festgelegt, die als Zwischenprodd. bei den Synthesen auftraten: *5-Acetoxy-2-methyl-6-vinyl-2.7-naphthitadien-1.4-dion*, F. 109—110°; *5-Methyl-6-vinyl-7-naphthiten-1.2.4-trion*, F. 206—210°; *4-Oxy-10-methyl-7-naphthiten-1.3-dion*, F. 123,5°; das Dimere von *1-Methylcyclopentan-3.5-dion* (IV), F. 213,4—215,2°. (J. org. Chemistry 8. 515—25. Nov. 1943. Beltsville, Md., US. Dep. of Agric., Agric. Res. Administration, Bur. of Animal Ind.) A. REUTER. 400

H. Sponer, *Die Absorption von Pyridindampf im nahen Ultraviolet.* In älteren Arbeiten über das UV-Spektrum von Pyridin ergaben sich Diskrepanzen über die Intensitätsverteilung der Linien. Deshalb wird das Absorptionsspekt. mit einem 3 m-Gitterspektrographen neu aufgenommen u. die wichtigsten Ergebnisse der neuen Bandenanalyse werden kurz diskutiert. Die Frequenz der O—O-Bande wird auf 34769 cm^{-1} festgelegt. Unter den beobachteten Schwingungsübergängen ist 542 cm^{-1} am stärksten. Diese Frequenz wird als symm. α_1 -Komponente gedeutet, die bei C_{2v} -Symmetrie aus der Aufspaltung der entarteten Benzolschwingung 606 cm^{-1} (Typ e_g^+) herrührt. 16 weitere Linien mit Abständen von $345—1218 \text{ cm}^{-1}$ von der O—O-Bande werden angeführt. (Rev. mod. Physics 16. 224—25. Juli/Okt. 1944. Durham, N. C., Duke Univ., Dep. of Phys.) A. REUTER. 400

Hermann D. Noether, *Ultrarot- u. Ramanspektrum vielatomiger Moleküle.* XVI. Mitt. *Methyl-D₃-chlorid* und *Methyl-D₃-bromid*. (XV. vgl. STITT, C. 1942. I. 2963.) *Methyl-D₃-chlorid* u. *Methyl-D₃-bromid* wurden über Nitromethan u. D₂O, CD₃NH₂ synthetisiert. Von beiden Substanzen wurde das Ultrarot-spekt. im Bereich von $2,3—18 \mu$ aufgenommen u. nach Abzug einiger Banden, die auf Verunreinigungen zurückgeführt werden konnten, wurde eine vollständige Zuordnung der Frequenzen unter Zuhilfenahme der Spektren der gewöhnlichen Methylhalogenide durchgeführt. Die Berechnung der Spektren gelingt mit einer Genauigkeit von 1% mittels einer neu abgeleiteten Potentialfunktion für ein modifiziertes Valenzkraftsyst. mit zwei Kantenkräften. Ausführlich wird noch die Resonanzaufspaltung der CH- bzw. CD-Valenzschwingung diskutiert. (J. chem. Physics 10. 664—68. Nov. 1942. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Mallinckrodt Chem. Labor.) GOUBEAU. 400

Hermann D. Noether, *Ultrarot- und Ramanspektrum vielatomiger Moleküle.* XVII. Mitt. *Methyl-D₃-alkohol-D* und *Methyl-D₃-alkohol*. (XVI. vgl. vorst. Ref.) Es wurden die Ultrarotspektren von $2,5—18 \mu$ von CD₃OD u. CD₃OH neu gemessen u. die Messungen an CH₃OH u. CH₃OD wiederholt. Außerdem wurde das RAMAN-Spekt. von CD₃OD auf-

genommen. Die Darst. der Präpp., ihre Reinigung u. ihr Reinheitsgrad werden kurz beschrieben. Für die Spektren der verschied. *Methylalkohole* wird eine Zuordnung der beobachteten Banden u. Linien zu bestimmten Molekülschwingungen vorgenommen, wobei der zu erwartende Isotopieeffekt sichere Anhaltspunkte liefert. (J. chem. Physics 10. 693—99. Dez. 1942. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Mallinckrodt Chem. Labor.)

GOUBEAU. 400

Thomas P. Wilson, *Ultrarot- und Ramanspektrum vielatomiger Moleküle*. XVIII. Mitt. *Trideuteriumnitromethan*. (XVII. vgl. vorst. Ref.) Es wurde das Ultrarotspektr. im Bereich von 3—25 μ u. das RAMAN-Spektr. von *Trideuteriumnitromethan* aufgenommen, das durch eine Austauschrk. aus Nitromethan u. schwerem W. dargestellt wurde. Unter Benutzung der Ergebnisse am Nitromethan (vgl. C. 1941 II. 2192) lassen sich sämtliche Frequenzen bestimmten Schwingungen zuordnen mit Ausnahme der Torsionsschwingung um die C—N-Bindung. Weiterhin werden die Potentialfunktionen für das Mol. aufgestellt u. mit deren Hilfe die Frequenzen der Schwingungen innerhalb einer Fehlergrenze von 2% berechnet. Die dabei benutzten Bindekräfte sind: $f_{\text{CH}} = 4,96$, $f_{\text{CN}} = 4,74$ u. $f_{\text{NO}} = 9,72 \cdot 10^6$ dyn/cm. (J. chem. Physics 11. 361—68. Aug. 1943. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Mallinckrodt Chem. Labor.)

GOUBEAU. 400

J. Carrell Morris, *Ultrarot- und Ramanspektrum vielatomiger Moleküle*. XIX. Mitt. *Acetaldehyd und Tetraederiumacetaldehyd*. (XVIII. vgl. vorst. Ref.) Aus den im Bereich von 3—25 μ neu aufgenommenen Ultrarotspektren von *Acetaldehyd* u. *Tetraederiumacetaldehyd* wurden die Grundschwingungen dieser Moll. abgeleitet. Die erhaltenen Werte wurden mit den entsprechenden von Propylen verglichen u. weitgehende Ähnlichkeit der Schwingungsspektren festgestellt. Die Ergebnisse der Schwingungsanalyse wurden mit bekannten Reaktionswärmen kombiniert, um die Potentialschwelle für die innere Rotation im Acetaldehyd zu berechnen. Es ergab sich ein n. Wert von ungefähr 2000 cal. (J. chem. Physics 11. 230—35. Mai 1943. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Mallinckrodt Chem. Labor.)

GOUBEAU. 400

Thomas P. Wilson, *Ultrarot- und Ramanspektrum vielatomiger Moleküle*. XX. Mitt. *Cyclobutan*. (XIX. vgl. vorst. Ref.) Das *Cyclobutan* wurde durch Photolyse von *Cyclopentan* in der Gasphase bei einem Druck von 200—300 mm u. einer Temp. von 250—300° dargestellt. Die Reinheit des Prod. wurde geprüft u. ein Geh. an *Buten-1* durch Rk. mit Brom entfernt. Das Ultrarotspektr. von 2—25 μ u. das RAMAN-Spektr. von *Cyclobutan* wurde mit den üblichen Apparaten aufgenommen. Aus den beiden Spektren, die unsichere Linien enthalten, wird die Molekülsymmetrie D_{4h} abgeleitet. Auf dieser Grundlage wird eine Zuordnung der Linien zu den Molekülschwingungen vorgenommen u. gleichzeitig eine Berechnung der Frequenzen durchgeführt, für welche u. a. die Kraftkonstante $f_{\text{CC}} = 4,26 \cdot 10^6$ dyn/cm benutzt wurde. (J. chem. Physics 11. 369—78. Aug. 1943. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Mallinckrodt Chem. Labor.)

GOUBEAU. 400

G. M. Almy und P. R. Gilette, *Die Quantenausbeute der Fluoreszenz von Diacetyl*. Während die Quantenausbeute der Fluoreszenz von Diacetyl bei Erregung mit Licht der Wellenlänge 4047 u. 4358 Å zu $0,145 \pm 0,03$ bestimmt wird u. sich als druckunabhängig erweist, ist sie bei Erregung mit 3650 Å in der Weise druckabhängig, daß sie bei verschwindendem Druck verschwindet, mit wachsendem Druck ansteigt u. bei ca. 5 mm, nachdem sie einen Wert von 84% der Quantenausbeute bei Erregung mit 4047/4358 Å erreicht hat, konstant wird. Als Erklärung wird angegeben, daß Prädissoziation bei einem Niveau eintritt, welches unterhalb des Niveaus liegt, das durch die Absorption bei 3650 Å erreicht wird, jedoch oberhalb des bei der langwelligen Absorption erreichten. Wird durch Druckverminderung die Zahl der Zusammenstöße herabgesetzt, so führt kurzzeitige Erregung bevorzugt zu Prädissoziation, u. die Quantenausbeute der Fluoreszenz vermindert sich entsprechend. Zur Erklärung der beobachteten Fluoreszenz ist wesentlich die Annahme eines metastabilen Termes des Mol. unmittelbar unterhalb des durch die 4047/4358 Å-Absorption erreichten Termes. Das Modell wird mit den von MCMURRY (C. 1942. I. 2118) diskutierten möglichen Energiezuständen von Moll. vom Typus des Diacetyls verglichen, wobei sich qualitative Übereinstimmung ergibt. (J. chem. Physics 11. 188—95. April 1943. Urbana, Ill., Univ., Phys. Dep.)

BRAUER. 400

E. J. Bowen, *Die Fluoreszenz von Naphthacen in Anthracen*. Für die experimentellen Ergebnisse von GANGULY (J. chem. Physics 13. [1945.] 128), wonach in Anthracen gelöstes Naphthacen blau leuchtet bei Erregung mit blauem Licht, aber grün leuchtet, wenn das erregende Licht 3650 Å Wellenlänge hat, während das reine Lösungsmittel bei 4030—4450 Å emittiert, diskutiert Vf. drei Erklärungsmöglichkeiten: Naphthacen absorbiert bei 3650 Å mehr als Anthracen. Oder: das Naphthacen wird auf dem Wege über die Fluoreszenz des Anthracens erregt. Diese physik. Möglichkeiten würden tatsächlich nicht vorhandene Absorptionskoeff. erfordern. Deshalb schließt Vf., daß die von Anthracen

absorbierte Energie durch einen Resonanzprozeß von Mol. zu Mol. an das Naphthacen weitergegeben wird. (J. chem. Physics 13. 306. Juli 1945. Oxford, England, Phys. Chem. Labor.) BRAUER. 400

Granvil C. Kyker, W. E. Cornatzer und Mildred M. McEwen, *Die UV-Bestrahlung von Chinin*. Je zehn Pyrexflaschen u. Glasflaschen wurden mit Lsgg. von 5 mg Chinin pro cm³ in 0,0005 n NaOH, in H₂O u. in 0,03—2 n HCl gefüllt. Eine Flasche je Serie wurde zur Kontrolle im Dunkeln aufbewahrt, die anderen für ½ bis 275 Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt. Danach wurde die Chininbest. mit einem Colorimeter durch vergleichende Trübungsmessung durchgeführt. Die spezif. opt. Drehung jeder bestrahlten Lsg. wurde mit einem SCHMIDT-HAENSCH-Polarimeter bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, daß es auf die Meßmeth. ankommt. Die polarimetr. Meth. zeigt die geringsten Änderungen; stärkere Zers. des Chinins in allen Lsgg. wird nur mit der Trübungsmessung festgestellt. Die Stabilität steigt mit der Acidität. Die Rk. verläuft in Pyrexflaschen langsamer als in Glasflaschen. Zur UV-Bestrahlung mit Hg-Lampe wurden Lsgg. von 2 u. 6 g pro Liter Dihydrochlorid in 2 n HCl u. von Chininsulfat in 0,1 n H₂SO₄ hergestellt u. in Quarzküvetten gefüllt. Hierbei wurde zur Konzentrationsmessung auch die Fluoreszenz des Sulfates mit Hilfe des COLEMAN-Elektronenphotofluorometers benutzt. Die Fluoreszenzmessungen ergeben langsamere Konzentrationsabnahme als die Trübungsmessungen. Die Trübungsmessung gibt nur maximale Werte der Chininkonz., u. bzgl. der Fluoreszenz zeigen andere Alkaloide Strukturänderungen ohne Fluoreszenzabnahme. Die Ergebnisse lassen schließen, daß die Fluoreszenz bei den Reaktionsprodd. des Chinins erhalten bleibt. Zum Vgl. gemessenes Chinidin zeigte stärkere Zers. als Chinin. Eine genaue Beschreibung der Rk. bei der Bestrahlung ist nicht möglich. (J. biol. Chemistry 162. 353—61. Febr. 1946. Chapel Hill, Univ. of North Carolina, Dep. of Biol. Chem.) KAUFMANN. 400

James Franck und Peter Pringsheim, *Phosphoreszenz von adsorbiertem Trypflavin und deren Löschung durch Sauerstoff*. Vff. untersuchen quantitativ u. theoret. die von KAUTSKY u. HIRSCH (C. 1935. I. 3166) gefundene Phosphoreszenzlöschung adsorbierter Farbstoffe am Trypflavin. Die bei Adsorbaten gegenüber fl. Lsgg. vergrößerte Fluoreszenz u. Phosphoreszenz wird mit der Annahme erklärt, daß die Behinderung der Beweglichkeit der Atome in der Farbstoffmolekel die Umsetzung von Erregungsenergie in mol. Schwingungsenergie verringert u. so die Wahrscheinlichkeit für die Wiederaussendung von Licht erhöht. Die grüne Phosphoreszenz von Adsorbaten von Trypflavin u. Silicagel wird von O₂ von 5·10⁻⁵ mm Druck auf die Hälfte vermindert. Die Löschung wächst viel weniger als proportional mit dem O₂-Druck. Diesbzgl. Kurven bis zu 150 mm Hg werden mitgeteilt. Das wird unter Annahme zweier langlebiger Anregungszustände (Tautomere des Trypflavins) gedeutet, die sich beide an der grünen Phosphoreszenz über einen gemeinsamen kurzlebigen Zustand F beteiligen, von denen aber nur einer empfindlich gegen O₂ ist. Die bei höheren Drucken sichtbare Phosphoreszenz rührt zunehmend mehr von dem unempfindlichen her. Die Löschung in diesem Druckbereich hängt von der O₂-Empfindlichkeit von F ab. Wasserdampf wird im Gegensatz zu KAUTSKY als unwirksam gefunden, dessen Befund auf im Silicagel adsorbierten Sauerstoff zurückgeführt wird. (J. chem. Physics 11. 21—27. Jan. 1943. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Chem.) BRAUER. 400

E. M. Archer, *Die Kristallstruktur von m-Dinitrobenzol*. m-Dinitrobenzol kryst. aus einem Gemisch von A. u. Aceton in Form von matt strohgelben, rhomb.-pyramidalen Nadeln mit einem röntgenograph. Achsenverhältnis von a:b:c = 0,943:1:0,270. Die Elementarkörperdimensionen wurden bestimmt zu a = 13,3 Å, b = 14,1 Å, c = 3,80 Å. In dieser Zelle sind 4 Moll. enthalten. Raumgruppe ist Pbn—C₂^v, polare Achse ist die c-Achse. Die Struktur wurde mittels doppelter FOURIER-Analyse festgelegt. Die folgenden Parameter wurden festgelegt: C₁(x) = 0,135, (y) = 0,367, (z) = 0, C₂ 0,180, 0,452, —0,109; C₃ 0,285, 0,463, —0,109; C₄ 0,347, 0,388, 0; C₅ 0,300, 0,304, 0,109; C₆ 0,197, 0,292, 0,109; N₁ 0,032, 0,0354, —0,174; N₂ 0,333, 0,546, —0,283; O₁ —0,003, 0,284, —0,063; O₂ —0,017, 0,411, —0,345; O₃ 0,268, 0,601, —0,213; O₄ 0,416, 0,564, —0,388. Innerhalb eines Mol. gelten die folgenden Abstände: C—C = 1,41 Å, C—N = 1,54 Å, N—O = 1,20 Å u. O—O = 2,17 Å. Die Ebene des Benzolrings des Mol. ist in einem Winkel von 20° zu der b-Achse geneigt u. verläuft parallel zur a-Achse. Der kürzeste Abstand von O zu CH in benachbarten Moll. beträgt ca. 3,0 Å, der zwischen 2 O-Atomen ca. 3,2 Å u. der zwischen zwei CH-Gruppen 3,8 Å. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 188. 51—62. 31/12. 1946. Cape Town, Univ.) GOTTFRED. 400

D. H. Saunter, *Die Kristallstruktur einiger Komplexe von 4,4'-Dinitrodiphenyl*. I. Mitt. *Der Komplex mit 4-Oxydiphenyl*. 4,4'-Dinitrodiphenyl bildet mit 4-Oxydiphenyl einen 1:1-Komplex, der aus Aceton in kanariengelben, monoklinen, gut ausgebildeten Kristallen kristallisiert. Die Kristalle sind sehr stark doppelbrechend u. opt. positiv. Der opt. Achsenwinkel wurde zu 45° bestimmt. Die Brechungsindices für Na-Licht

sind $\alpha = 1,59$, $\beta = 1,64$, $\gamma = 2,03$. Schwenkaufnahmen mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ergaben die Elementarkörperdimensionen $a = 20,06 \text{ \AA}$, $b = 9,46 \text{ \AA}$, $c = 11,13 \text{ \AA}$, $\beta = 99^\circ 39'$. In dieser Zelle sind zwei komplexe Gruppen enthalten. Raumgruppe ist $C_{2h} - C_2^2$. Die Struktur wurde mittels doppelter FOURIER-Analyse aufgeklärt. Es wurden die folgenden Parameter bestimmt: $C_1(x) = 0,007$, $(y) = 0$, $(z) = 0,068$; C_2 0,073, 0, 0,131; C_3 0,088, 0, 0,258; C_4 0,034, 0, 0,323; $C_5 - 0,032$, 0, 0,260; $C_6 - 0,047$, 0, 0,132; C_7 0,038, 0,500, 0,010; C_8 0,073, 0,628, 0,018; C_9 0,073, 0,372, 0,018; C_{10} 0,144, 0,372, 0,036; C_{11} 0,144, 0,628, 0,036; C_{12} 0,179, 0,500, 0,045; C_{13} 0,069, 0,500, 0,363; C_{14} 0,105, 0,628, 0,376; C_{15} 0,105, 0,372, 0,376; C_{16} 0,176, 0,628, 0,402; C_{17} 0,176, 0,372, 0,402; C_{18} 0,211, 0,500, 0,414; $C_{19} - 0,006$, 0,500, 0,337; $C_{20} - 0,041$, 0,628, 0,324; $C_{21} - 0,041$, 0,372, 0,324; $C_{22} - 0,112$, 0,628, 0,298; $C_{23} - 0,112$, 0,377, 0,298; $C_{24} - 0,147$, 0,500, 0,286; O_1 0,048, 0, 0,445; O_2 0,285, 0,600, 0,103; O_3 0,285, 0,400, 0,103; O_4 0,317, 0,600, 0,430; O_5 0,317, 0,400, 0,430; $O_6 - 0$, 0,253, 0,600, 0,235; $O_7 - 0,253$, 0,400, 0,235; N_1 0,256, 0,500, 0,088; N_2 0,288, 0,500, 0,427; $N_3 - 0,234$, 0,500, 0,247. — Im Gitter bilden die Dinitrodiphenylmoll. eine flächenzentrierte Anordnung; sie liegen alle mitten durch die Spiegelebenen (020) u. nahezu in den (206)-Ebenen. Die in der Struktur gebildeten Hohlräume sind durch die Oxydiphenylmoll. besetzt, welche nahezu Ende an Ende in den Spiegelebenen liegen u. mit ihren langen Achsen nahezu senkrecht zu den Ebenen, die die Dinitrodiphenylmoll. enthalten. Jedes Oxydiphenylmoll. ist in nahezu gleichem Abstand von zwölf Dinitrodiphenylmoll. umgeben. Es ist unter diesen Umständen nicht möglich, ein „komplexes Mol.“, festzulegen. deren diskrete Existenz daher bezweifelt werden muß. Die Abstände der beiden O-Atome innerhalb einer Nitrogruppe betragen 1,90 Å. Die C—C-Abstände zwischen den Benzolringen in dem Diphenylteil der Moll. betragen 1,48–1,49 Å. Die Abstände zwischen O-Atomen in benachbarten NO_2 -Gruppen sind 3,8, 3,3, 3,7 u. 4,3 Å. Einige O—CH-Abstände zwischen benachbarten Dinitrodiphenylmoll. betragen 3,2, 3,4, 3,4, 3,6, 3,7 u. 3,8 Å; die kürzesten C—C-Abstände betragen 3,6, 3,6 u. 3,8 Å. Die kürzeste intermol. Entfernung ist die zwischen einer OH-Gruppe u. dem Sauerstoff einer der NO_2 -Gruppen, u. zwar 3,0 Å. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 188. 31–51. 31/12. 1946. Cape Town, Univ.) GOTTFRIED. 400

C. L. Mooney, Die Krystallstruktur des Tetraphenylarsoniumtrijodids. Im Gegensatz zu den besser bekannten Trijodiden ist das Tetraphenylarsoniumtrijodid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsJ}_3$, sehr stabil u. extrem unlöslich. Die Struktur wurde direkt aus Röntgendaten nach der FOURIER-Meth. bestimmt. Der Krystall ist monoklin u. hat die Symmetrie $P2/n$ (C_2^1). Die Zelle der Dimensionen $a = 15,31 \text{ \AA}$, $b = 7,63 \text{ \AA}$, $c = 10,61 \text{ \AA}$, Winkel $\beta = 93,4^\circ$, enthält 2 Moleküle. Die D. ergibt sich aus den Röntgenmessungen zu $2,04 \text{ g/cm}^3$. Die As-Atome u. ein Paar der J-Atome liegen in Drehachsen bzw. Symmetriezentren. Die übrigen 40 Parameter wurden ebenfalls genau bestimmt; es besteht ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den beobachteten u. berechneten Strukturamplituden. Die Tetraphenylarsoniumionen sind zwischen Lagen von Trijodidionen gepackt, die Koordinationsabstände Kohlenstoff-Jod betragen $4,15 \text{ \AA}$. (Physic. Rev. [2] 61. 739. 1/15. 6. 1942. Tulane Univ., Newcomb Coll.) FAESSLER. 400

T. Alfrey, Molekulartheorie des visco-elastischen Beharrungsvermögens eines amorphen Linearpolymeren. Die kinet. Theorie der plasto-elast. Eigg. amorpher Hochpolymerer nach GUTH u. JAMES (J. chem. Physics 11. [1943.] 455) ist insofern unbefriedigend, als sie bzgl. der Kettenenden nur eine dreidimensionale Vernetzung betrachtet, deren Knotenpunkte die Kettenenden sind. Ferner betrifft sie nur das elast. Gleichgewicht selbst, nicht aber die Übergangszustände bei dessen Ausbildung. Die vom Vf. ausführlich qualitativ u. quantitativ entwickelte Anschauung gilt für amorphe Linearpolymere u. erlaubt eine Voraussage des visco-elast. Spektrums. $J(r) dr = (C \ln r - D) d \ln r$ ist die Verteilungsfunktion der elast. Verzögerungszeiten r , enthaltend die Materialkonstanten C u. D. Bei der Ableitung wird die relative Platzveränderung von jedem einzelnen Atom der Kette berücksichtigt u. nicht nur die der Kettenenden, sowie die Lage des elast. Gleichgewichtes u. die Art der Annäherung an dasselbe. Die Ableitung erfolgt in besonderem Hinblick auf die elast. Erscheinungen von Kautschuk. (J. chem. Physics 12. 374–79. Sept. 1944. Springfield, Mass., Monsanto Chem. Co., Plastics Div.) WIECHERT. 400

Frederick T. Wall, Statistische Thermodynamik von Kautschuk. 1. Mitt. Unter der Voraussetzung, daß die beim Dehnen von unvulkanisiertem Kautschuk (I) auftretenden Kräfte hauptsächlich für die Geraderichtung der Molekülketten dienen, wird die mol. Entropie des Gesamtsyst. (nicht eines einzelnen Mol.) berechnet. Dabei wird berücksichtigt, daß keineswegs alle Moll., als Ganzes gesehen, in gleicher Weise verformt werden; vernachlässigt wird jedoch der für Aufhebung der zwischenmol. Kräfte u. zur Deformation von Bindungen bzw. Bindungswinkeln benötigte Kraftanteil. Mit Hilfe der Verteilungsfunktionen von gedehntem u. ungedehntem I wird eine Zustandsgleichung

entwickelt, welche Mol.-Gew., Länge, Dehnung u. Temp. eines I-Bandes verknüpft. Die entsprechenden Beziehungen gelten auch für Kompressionen. Da bei der Ableitung die zwischenmol. Kräfte sowie Deformationen, die sich nicht auf Effekte der freien Drehbarkeit zurückführen lassen, unberücksichtigt bleiben, gelten die Gleichungen nicht für alle hochmol. Stoffe, sondern nur für nicht kryst. feste Stoffe von I-Charakter. (J. chem. Physics 10. 132—34. Febr. 1942. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.) WIECHERT. 400

Frederick T. Wall, *Statistische Thermodynamik von Kautschuk*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Bei der Betrachtung der Kautschuk (I)-Elastizität werden die folgenden Annahmen gemacht: 1. Die Moll. werden im gleichen Verhältnis gedehnt wie das ganze Stück I in den betreffenden Raumrichtungen. 2. Bei der Dehnung von I tritt keinerlei Änderung des Gesamtvoll. auf (vgl. HOLT u. MCPHERSON, C. 1937. I. 4564). Aus statist. Überlegungen ergibt sich, daß die Ausbildung der Kettenabschnitte zwischen den durch Vulkanisation gebildeten Brücken nach den Wahrscheinlichkeitsgesetzen erfolgt. Das Mol.-Gew. der Kettenabschnitte u. die Festigkeit des I können in Beziehung gebracht werden zum Vulkanisationsgrad. Die aufgestellten Gleichungen für die Dehnbarkeit gelten über größere Kraftbereiche nur dann, wenn die Kettenabschnitte verhältnismäßig lang sind, das Maximum der Dehnbarkeit eines jeden Abschnittes nicht so leicht zu erreichen ist. Für eine Dehnung von I derart, daß ein Quadrat. in einen rhomb. Querschnitt übergeht, gilt das HOOKSche Gesetz. (J. chem. Physics 10. 485—88. Juli 1942. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.) WIECHERT. 400

Federick T. Wall, *Statistische Thermodynamik von Kautschuk*. 3. Mitt. (2. vgl. vorst. Ref.) Aus der Verteilung der mol. Kettenlängen von gestrecktem Gummi wird nach den üblichen Methoden der statist. Mechanik die Zustandsgleichung für gummiähnliche Stoffe abgeleitet, wobei sich eine befriedigende Übereinstimmung mit der von GUTH u. JAMES (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 33. [1941.] 624; 34. [1942.] 1365) auf anderen Wegen abgeleiteten Gleichung ergibt u. sich zeigt, daß für ideale gummiähnliche Stoffe in bezug auf Scherbeanspruchung das HOOKSche Gesetz Gültigkeit besitzt. (J. chem. Physics 11. 527—30. Nov. 1943. Urbana, Ill., Univ. of Illinois, Noyes Chem. Labor.) WALTER SCHULZE. 400

Lawrence A. Wood, *Die β -Anomalie von Ruhemann und Simon beim Kautschuk*. Die β -Anomalie der spezif. Wärme von Kautschuk (I) wurde dicht bei 0° beobachtet. Sie ist ein Krystallisationsphänomen, das nur unter bestimmten Bedingungen auftritt. Der F. von kryst. I hängt stark von der Krystallisiertemp. ab. Liegt diese zwischen -40 u. +10°, so beginnt das Schmelzen bei einem um 4—7° höheren Wert u. erstreckt sich über 10—30°. Bei -20° erfolgt die Krystallisation von I in wenigen Std., während sie darunter u. darüber Tage dauert. I schm. dann bei 0°. Dieser Schmelzvorgang soll die β -Anomalie von RUHEMANN u. SIMON sein (C. 1929. I. 152). (J. chem. Physics 10. 403—04. Juni 1942. Washington, D. C., Nat. Bur. of Stand.) WIECHERT. 400

Paul J. Flory und John Rehner jr., *Der Einfluß von Deformationen auf die Quellfähigkeit von Kautschuk*. Gequollene Hochpolymere mit Netzstruktur wie vulkanisierter Kautschuk (I) nehmen beim Dehnen weiteres Quellmittel auf, sofern die Möglichkeit zur Einstellung eines Gleichgewichtes gegeben ist. Es findet also keine Abgabe des Quellmittels statt, wie früher angenommen wurde (FLORY, C. 1946. I. 1200). Bei richtiger Anwendung der dort entwickelten Gleichung für die Energieänderung zwischen dem ungequollenen, ungedehnten u. dem gequollenen, gedehnten Zustand ergibt sich, daß die Vol.-Änderung des gequollenen I proportional sein muß der Quadratwurzel aus der Längenänderung. Dies konnte mit guter Übereinstimmung experimentell bestätigt werden. Material: Butyl-I; 1 Stde. mit 1% ZnO, 7,5% S u. 1% Tetramethylthiuram bei 153° behandelt. Quellmittel: Xylol + 0,05% Phenyl- β -naphthylamin als Antioxydans. (J. chem. Physics 12. 412—14. Okt. 1944. Akron, O., Goodyear Tire & Rubber Co., Res. Labor. and Elizabeth, N. J., Standard Oil Development Co., Esso Labor.) WIECHERT. 400

Eugene Guth, *Theorie der Verstärkung durch Füllstoffe*. Die Theorie der elast. Eigg. von Kohlenruß (I) in Kautschuk (II) kann ähnlich entwickelt werden wie die EINSTEINsche Viscositätstheorie koll. Lsgg. u. die MAXWELL-RAYLEIGHsche Theorie der dielekt. Eigenschaften. Je nach der Konz. von I in II werden 3 Modelle entwickelt. Bis zu 10 Vol.-% I schwimmen die I-Teilchen in einem II-Kontinuum. Bei höheren Konz. treten I-Ketten in oder durch das II-Stück auf. Der Grenzfall bei hohen Konz. ist das Auftreten von kub. I-Packungen. Das erste Modell wird vom Vf. auf scheiben- u. radförmige Teilchen ausgedehnt. Viscosität, YOUNG's Modul, dielekt. Eigg. sowie die Druckspannungskurven können ausgedrückt werden als lineare Funktion der Volumenkonz. an I bei niederen Konz., als quadrat. Funktion bei höheren Konzentrationen. Bei niederen I-Konz. nimmt die Dehnungskraft zunächst ab auf Grund von Druckkonzentrationsgebieten um die

I-Kugeln. Bei über 20 Vol.-% I nimmt die Dehnungskraft wieder zu, was auf der Kettenbildg. u. endlich der dreidimensionalen Vernetzung von I beruht. Die Starrheit der Probe wächst mit der Konz. an I, bis eine II in I-Verteilung vorliegt. Dann nimmt auch die Dehnungskraft wieder ab. Die Bindung von II an I entspricht einer Solvatation. (J. appl. Physics 16. 20—25. Jan. 1945. Notre Dame, Ind., Univ.) WIECHERT. 400

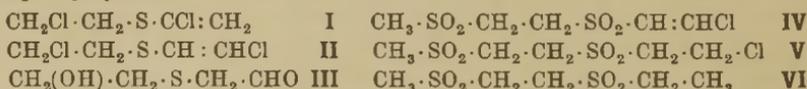
Jane M. Dewey, *Theorie der Verstärkung mit Füllstoffen*. Es wird die Betrachtungsweise von REHNER (J. appl. Physics 14. [1944.] 638) als fehlerhaft abgelehnt, im Gegensatz zu der von GOODIER (J. appl. Mech. 1. [1933.] 39). Die Starrheit eines Füllstoff-Partikels u. die POISSONSche Zahl gegenüber dem Lösungsm. werden diskutiert u. eine mathemat. Formulierung auf Grund des Ansatzes von SEZAWA u. MIYAZAKI (J. Soc. mechan. Engr. [Tokyo] 31. [1928.] 625) gegeben. Die EINSTEINSche Betrachtungsweise ist zulässig zur Ermittlung der Elastizität von Körpern, in denen die Füllstoffpartikel weit genug voneinander entfernt sind. (J. appl. Physics 16. 55. Jan. 1945. Passaic, N. J., United States Rubber Co., General Labor.) WIECHERT. 400

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

John A. King und Freeman H. McMillan, *Untersuchungen der Willgerodtreaktion*. I. Mitt. *Einige Erweiterungen der Reaktion*. Die als Willgerodtreaktion bekannte Darst. von Säureamiden aus Ketonen mit Ammoniumsulfid (I) wird auf Phenylacetone (II) angewandt u. β -Phenylpropionsäureamid erhalten. Es gelingt auch, Verbb. der nächst niederen Oxydationsstufe zur Rk. zu bringen. Sowohl Phenylmethylcarbinol (III) als auch Styrol geben ebenso wie Acetophenon nach der WILLGERODT-Rk. Phenylacetamid.¹

Versuche: Phenylacetone (II), dargestellt nach MAGIDSSON u. GARKUSCHA (C. 1942. I. 1246), Kp.₆ 88—92°, daneben eine Fraktion Kp.₆ 171—179°, die ein Oxim, F. 119 bis 122°, liefert. Wahrscheinlich handelt es sich um *symm. Diphenylacetone*. — β -Phenylpropionsäureamid, aus I u. II durch 5std. Erhitzen bei 210°, Kristalle aus W., F. u. Misch-F. 101,5°; Ausbeute 60%. — Phenylmethylcarbinol (III), durch Red. von Acetophenon mit Al-Isopropylat nach LUND (C. 1937. II. 1781). — Phenylacetamid, aus I u. III, durch 4std. Erhitzen auf 210°, Ausbeute 48%, oder aus Styrol u. I, analog, Kristalle aus W., F. u. Misch-F. 156—157°. (J. Amer. chem. Soc. 68. 525—26. März 1946. Rensselaer, N. Y., Winthrop Chem. Co., Inc., Res. Labor.) K. FABER. 416

R. C. G. Moggridge, *Die Natur der 2-Chloräthylchlorvinylsulfid-Isomeren*. Die Zers. von 1.2.2'-Trichlordiäthylsulfid (Darst. durch Chlorieren von 2.2'-Dichlordiäthylsulfid [Senfgas]) liefert zwei Verbb., die bisher als 2-Chloräthyl-1'-(I) u. -2'-chlorvinylsulfid (II) angesehen wurden, jetzt aber für die cis-trans-Isomeren von II gehalten werden, i. beide Isomeren liefern nach Verseifung den gleichen Aldehyd III (isoliert als 2.4-Dinitrophenylhydrazon), der auch aus Bromacetal u. dem Na-Salz des Monothioäthylenglykols erhalten wurde, 2. durch Einw. von Na-Thiomethylat, mit dem die Chloräthylgruppe leichter reagiert als die Chlorvinylgruppe, u. Oxydation wurden zwei Disulfone IV erhalten, die sich unter dem Einfl. von Brom, Bromat oder Jodat in Eisessig ineinander umwandeln ließen, was für die geometr. Isomerie charakterist. ist. Es gelang nicht, die Vinylgruppe der Disulfone IV unter Erhaltung des Cl zu hydrieren zum 2-Chloräthyl-2-methylsulfonyläthylsulfon (V), das synthet. zugänglich war aus methansulfonsaurem Na u. 2.2'-Dichlordiäthylsulfon, sondern es wurde 2-Methylsulfonyldiäthylsulfon (VI) erhalten, das auch dargestellt wurde durch Kondensation von Äthyljodid mit dem Na-Salz des Methyl-2-mercaptoäthylsulfids (aus Methyl-2-chloräthylsulfid). 2-Chloräthylthioacetat wurde, weil es dem 2-Oxyäthylthioacetat, dem erwarteten Hydrolysenprod. von I entsprach, dargestellt aus Äthylensulfid u. Acetylchlorid. Weder diese Verb. noch das Diacetat des Monothioäthylenglykols reagierten selbst oder nach Hydrolyse mit Dinitrophenylhydrazin.

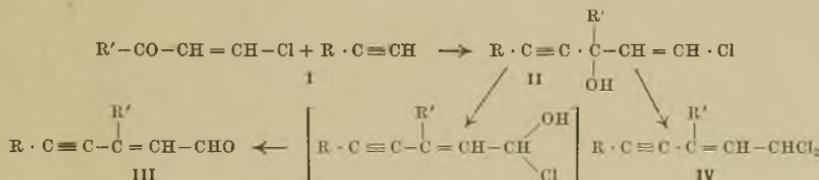


Versuche: 1.2.2'-Trichlordiäthylsulfid, aus 2.2'-Dichlordiäthylsulfid u. trockener Luft, die durch eine eingewogene Menge verflüssigten Cl geleitet worden war, bei 0° (Vgl. LAWSON u. DAWSON, J. Amer. chem. Soc. 49. [1927.] 3119.) — Chloräthylchlorvinylsulfide (II), aus vorst. durch 6std. Behandeln mit trockener Luft bei 100° u. fraktionierte Dest., β -Isomeres a. Kp.₂ 58°, n_D²⁰ = 1,5493, D.₄²⁰ = 1,3220, b. Kp._{6,5} 79—81°, D.₄²⁰ = 1,3322; α -Isomeres a. Kp.₂ 54°, n_D²⁰ = 1,5486, D.₄²⁰ = 1,3031, b. Kp._{6,5} 69—73,5°, D.₄²⁰ = 1,3015. — 2-Oxyäthylthioacetaldehyd (III). — 2.4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₀H₁₂O₅N₄S, a. aus vorst. Verb. (α - oder β -) durch 6—18std. Erhitzen mit W., nach

Zusatz von Dinitrophenylhydrazin u. HCl, aus A. + W. oder Essigester + Bzn., F. 78,5°, b. aus Bromacetal u. Monothioäthylenglykol in NaOCH₃-Lsg. in der Wärme nach Ansäuern mit HCl u. Behandeln der eingedampften Chlf.-Auszüge mit verd. HCl der freie Aldehyd, kryst. aus Bzn., F. 56°. — *p*-Nitrophenylhydrazon, Nadeln, F. 126°. — *2,4*-Dinitrophenylhydrazon, F. 78°, ident. laut Misch.-F. mit der unter a. aus beiden Isomeren erhaltenen Verbindung. — *2*-Methylsulfonyläthyl-2-chlorvinylsulfone (IV), C₅H₉O₄ClS₂, a. *α*-Isomeres, aus dem *α*-Sulfid I mit Na-Thiomethylat in A. durch 1/2std. Erhitzen, Ansäuern mit verd. Essigsäure u. Oxydation der eingeengten Chloroformauszüge mit H₂O₂ in Eisessig bei 100°, aus 50% ig. Essigsäure Nadeln oder Platten, F. 180°. — b. *β*-Isomeres aus dem *β*-Sulfid I, Nadeln, F. 107°, Platten, F. 115°. Das *β*-Disulfon, F. 115°, wurde durch 1std. Erhitzen in Eisessig mit einer Spur Brom, KBrO₃ oder KJO₃ auf 100° in das *α*-Disulfon verwandelt, Eisessig allein, Chlor, Jod, HCl, PCl₅ oder SO₂Cl₂ wirkten nicht ein. Die Disulfone wurden in Ggw. von PdCl₂-Gummi arabicum u. Platin-Platin-oxyd nicht hydriert, Pd-BaSO₄ führte zum *2*-Methylsulfonyldiäthylsulfon (VI) (s. unten) F. u. Misch.-F. 120°. — *Methyl-2*-mercaptoäthylsulfid, C₃H₈S₂, neben 2,2'-Dimethylthio-diäthylsulfid aus Methyl-2-chloräthylsulfid u. alkoh. NaSH, Kp.₃₀ 75–77°, *α*-Naphthyl-carbaminat, C₁₄H₁₅ONS₂, Nadeln aus Essigester + Bzn., F. 119°. — *2*-Methylsulfonyldiäthylsulfon (VI), C₅H₁₂O₄S₂, aus dem Na-Salz voriger Verb. in A. mit Äthyljodid durch 1std. Erhitzen, Versetzen mit W. u. Oxydation der eingedampften trockenen Chloroformauszüge mit Peressigsäure, Nadeln, F. 120°. — *2*-Chloräthyl-2-methylsulfonyläthylsulfon (V), C₅H₁₁O₄ClS₂, aus 2,2'-Dichlordiäthylsulfon u. 1 Äquivalent methansulfonsaurem Na in 80% ig. A. bei Zimmertemp., aus W. Nadeln, F. 162°; *Pyridin*-Salz, C₁₀H₁₆O₄NClS₂, F. 242° (Zers.). — *2*-Chloräthylthioacetat, C₄H₇OClS, aus Äthylensulfid in Chlf. u. Acetylchlorid durch 1/2std. Kochen, Kp.₄ 54°, Kp._{7,5} 62°. — *2*-Acetoxyäthylthioacetat, C₆H₁₀O₃S, aus Monothioäthylenglykol in Bzl. durch 1std. Erhitzen mit Acetylchlorid, Kp.₄ 80–82°. (J. chem. Soc. [London] 1946. 1105–08. Dez. Sutton Oak, Res. Establishment.)

DETHLOFF, 510

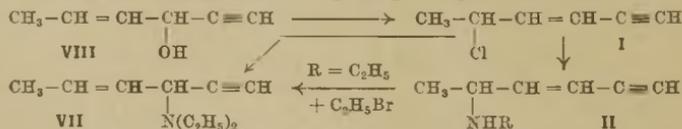
E. R. H. Jones und B. C. L. Weedon, *Untersuchungen über Acetylenverbindungen*. VI. Mitt. *Carbinole aus Methyl-β-chlorvinylketon und ihre Umwandlung in ungesättigte Aldehyde*. (V. vgl. C. 1947. 1839.) Acetylenverb. liefern bei der Kondensation mit *β*-Chlorvinylketonen vom Typ I die Carbinole II. Sie gehen bei der Behandlung mit verd. Säuren unter Konjugation der Acetylen-Äthylen-Bindung u. Abspaltung von HCl in die Aldehyde III über. Mit konz. HCl findet eine Umlagerungshalogenierung statt, wobei die 1,1-Dichlorverb. IV entstehen (vgl. z. B. HEILBRON u. Mitarbeiter, J. chem. Soc. [London] 1945. 77). Auf einem analogen Wege entsteht aus *Methyl-β-chlorvinylketon* (V) u. Methylmagnesiumbromid ein Carbinol, das mit verd. H₂SO₄ unter HCl-Abspaltung zu *β*-Methylcrotonaldehyd (VI) isomerisiert werden kann.



Versuche: *1*-Chlor-3-methylpent-1-en-4-in-3-ol (II, R = H, R' = CH₃), C₆H₉OCl, aus Acetylenatrium u. V in fl. NH₃; nach der Zers. mit NH₄Cl, Verdampfen des NH₃ u. Extrahieren mit Ae., Kp.₅₀ 91°, Kp.₂₀ 75°, Kp.₁₂ 64°, n_D¹⁸ = 1,4785. — *1*-Chlor-3-methylnon-1-en-4-in-3-ol (II, R' = CH₃, R = n-C₄H₉), C₁₀H₁₅OCl, durch Umsetzen der aus 1-Hexin mit C₂H₅MgBr in sd. Ae. erhaltenen Mischung mit V in der Kälte, später am Rückfluß u. Zers. mit NH₄Cl, Kp._{0,3} 77–78,5°, Kp._{0,1} 59°, n_D¹⁷ = 1,4818. — *1*-Chlor-3-methylhepta-1,6-dien-4-in-3-ol (II, R' = CH₃, R = CH=CH₂), C₈H₉OCl, durch Umsetzen der aus Vinylacetylen u. C₂H₅MgBr in sd. Ae. unter CO₂ erhaltenen Mischung mit V, Kp.₁ 78°, Kp._{0,4} 60°, Kp._{0,1} 46°, Kp._{0,6} 37°, n_D¹⁷ = 1,5168, λ_{max} = 2230 u. 2320 Å (ε = 14500 u. 12500). — *3*-Methylpent-2-en-4-in-1-ol (III, R = H, R' = CH₃), C₆H₈O, aus II (R = H, R' = CH₃) mit verd. H₂SO₄ bei Zimmertemp. in Ggw. von Hydrochinon; schwach gelbe, schleimhautreizende Fl., die auch in Ggw. von Hydrochinon polymerisiert, Kp.₅₀ 71–73°, Kp.₂₀ 53–54°, n_D²³ = 1,4993, λ_{max} = 2615 Å (ε = 12500); *2,4*-Dinitrophenylhydrazon, C₁₂H₁₀O₄N₄, aus A. rote Nadeln F. 144–145°, λ_{max} = 2600 u. 3850 Å (ε = 15500 u. 33500); *Semicarbazon*, C₇H₉ON₃, aus wss. A. Nadeln, F. 180° (Zers.), λ_{max} = 2920 Å (ε = 32500). — *3*-Methylnon-2-en-4-in-1-ol (III, R = n-C₄H₉, R' = CH₃), C₁₀H₁₄O, aus II (R = n-C₄H₉, R' = CH₃) mit verd. H₂SO₄ u. Trimethylcetyl-ammoniumbromid u. Dioxan bei 45–50° unter N₂, schwach gelbe Fl. Kp.₁ 78–82°,

$n_D^{16} = 1,4982$, $\lambda_{\max} = 2700$ u. 2760 \AA ($\epsilon = 14000$); *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{16}H_{18}O_4N_4$, aus Methanol rote Nadeln, F. $109,5-110^\circ$, $\lambda_{\max} = 3050$ u. 3900 \AA ($\epsilon = 10000$ u. 32000), in Chlf. 2640 \AA ($\epsilon = 17500$); *Semicarbazon*, $C_{11}H_{17}ON_3$, aus wss. A. Blättchen, F. $143-144^\circ$, $\lambda_{\max} = 2950 \text{ \AA}$ ($\epsilon = 35000$), Inflexion 3060 \AA ($\epsilon = 31000$). — *3-Methylhepta-2,6-dien-4-in-1-al* (III, R = CH=CH₂, R' = CH₃), C_8H_8O , analog in 10% ig. H_2SO_4 u. Dioxan bei Zimmertemp., schwach gelbe bewegliche Fl., Kp.₁ 51° , Kp._{0,4} $46-48^\circ$, $n_D^{19} = 1,592$, $\lambda_{\max} = 2200, 2820, 2920$ u. 3000 \AA ($\epsilon = 9000, 12000, 12000$ u. 11500); *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{14}H_{12}O_4N_4$, aus Methanol dunkelrote Nadeln, F. $148-149^\circ$, $\lambda_{\max} = 3080$ u. 3900 \AA ($\epsilon = 10000$ u. 40000) in Chlf. 2670 \AA ($\epsilon = 18000$); *Semicarbazon*, $C_9H_{11}ON_3$, aus wss. A. schwach gelbe Nadeln F. $180-181^\circ$, $\lambda_{\max} = 3080 \text{ \AA}$ ($\epsilon = 27500$). — *1,1-Dichlor-3-methylpent-2-en-4-in* (IV, R = H, R' = CH₃), $C_6H_8Cl_2$, aus II (R = H, R' = CH₃) mit konz. HCl bei Zimmertemp. unter N₂, Kp.₁₅ $72-73^\circ$, Kp.₁₈ $49-50^\circ$, $n_D^{16} = 1,4989$, $\lambda_{\max} = 2290 \text{ \AA}$ ($\epsilon = 13000$). — *1,1-Dichlor-3-methylnon-2-en-4-in* (IV, R = n-C₄H₉, R' = CH₃), $C_{10}H_{14}Cl_2$, analog, gelbes Öl, Kp._{0,8} $84-86^\circ$, Kp._{0,15} $57-59^\circ$, Kp._{0,05} $50-51^\circ$, $n_D^{20} = 1,4990$, $\lambda_{\max} = 2370 \text{ \AA}$ ($\epsilon = 15000$). — *1,1-Dichlor-3-methylhepta-2,6-dien-4-in* (IV, R = CH=CH₂, R' = CH₃), $C_8H_8Cl_2$, analog; schwach gelbes Öl, Kp._{2,5} $75-76^\circ$, Kp._{0,05} 24° , $n_D^{16} = 1,5444$, $\lambda_{\max} = 2610 \text{ \AA}$ ($\epsilon = 14500$), Inflexion 2760 \AA ($\epsilon = 11500$). — *1-Chlor-3-methylbut-1-en-3-ol*, C_5H_8OCl , aus V mit CH₃MgBr in Ae. bei Zimmertemp., Kp.₁₅ 55° , $n_D^{18} = 1,4590$. — VI, C_5H_8O , aus dem Letztgenannten in verd. H_2SO_4 bei Zimmertemp. unter N₂ als Öl; *Semicarbazon*, aus Methanol Nadeln, F. $219-220,5^\circ$, $\lambda_{\max} = 2700$ u. 2780 \AA ($\epsilon = 33000$) (vgl. EVANS u. GILLAM, C. 1944. II. 628); *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, aus A. dunkelrote Nadeln, F. $182-183^\circ$, $\lambda_{\max} = 3800 \text{ \AA}$ ($\epsilon = 28500$) (vgl. BRAUDE u. JONES, J. chem. Soc. [London] 1945. 498). (J. chem. Soc. [London] 1946. 937-39. Okt. London, SW 7, Imp. Coll. of Sci. and Technol.) GOLD. 588

E. R. H. Jones, R. N. Lacey und Peter Smith, *Untersuchungen über Acetylenverbindungen*. VII. Mitt. *Reaktionen von 2-Chlorhex-3-en-5-in und verwandten Verbindungen mit Ammoniak und Aminen. Umgekehrte anionotrope Umlagerungen bei der Substitution*. (VI. vgl. vorst. Ref.) *2-Chlorhex-3-en-5-in* (I) liefert mit NH₃, Äthylamin u. Anilin in einem n. Reaktionsverlauf die Amine II. Das ähnlich konstituierte *2,9-Dichlordeca-3,7-dien-5-in* (III) liefert mit Methylamin *2,9-Bis-methylaminodeca-3,7-dien-5-in* (IV). Während *1-Chlorpent-2-en-4-in* (V) mit dem stärker bas. Diäthylamin in der gleichen Reaktionsweise in *1-Diäthylaminopent-2-en-4-in* (VI) übergeht, entsteht aus I mit Diäthylamin bei 20° oder 100° in guter Ausbeute *4-Diäthylaminohex-2-en-5-in* (VII) unter einer rückwärts verlaufenden anionotropen Umlagerung, durch die die Konjugation von Äthylen- u. Acetylenbindung im I aus *Propenyläthylcarbinol* (VIII) mit konz. HCl entstanden war (vgl. HEILBRON u. Mitarbeiter, J. chem. Soc. [London] 1945. 77). Analog liefert *2-Chlordeca-3-en-5-in* (IX) *4-Diäthylaminodeca-2-en-5-in* (X). Die Konst. von VII u. X ergab sich aus der Ozonolyse unter Bildg. von Acetaldehyd u. der katalyt. Hydrierung in Ggw. von Pt, bei der, wie es für Verbb. mit einer Aminogruppe an einem C-Atom zwischen zwei ungesätt. Zentren charakterist. ist, Diäthylamin gebildet wurde. Dimethylamin führt zu einem ähnlichen Reaktionsverlauf, bei nur teilweise stattfindender Isomerisation. — Eine ähnliche rückwärtige anionotrope Umlagerung bei der Substitution von Cl-Atomen wurde auch von MEISENHEIMER u. LINK (Liebigs Ann. Chem. 479. [1930.] 211) beim Cinnamylchlorid beschrieben. — Das durch eine n. Substitutions-Rk. aus I mit Äthylamin entstandene *2-Äthylaminohex-3-en-5-in* (II, R = C₂H₅) liefert unter einer ebenfalls rückwärts verlaufenden anionotropen Umlagerung das quartäre Ammoniumsalz von VII.



Versuche: *2-Anilinohect-3-en-5-in* (II, R = C₆H₅), $C_{12}H_{13}N$, aus I u. Anilin bei 100° im Rohr, Kp._{0,1} 85° , $n_D^{19} = 1,5845$, aus Ae. prismat. Nadeln, F. $57,5^\circ$, $\lambda_{\max} = 2260$ u. 2400 \AA ($\epsilon = 17500$); *Chlorhydrat*, $C_{12}H_{13}NCl$, in Ae. mit HCl, aus Aceton + PAe. Nadeln, F. 169° , $\lambda_{\max} = 2280 \text{ \AA}$ ($\epsilon = 19000$). *2-Äthylaminohex-3-en-5-in* (II, R = C₂H₅), $C_8H_{13}N$, aus I u. Äthylamin bei 80° , Kp.₃₀ 72° , $n_D^{19,5} = 1,4788$, $\lambda_{\max} = 2230 \text{ \AA}$. ($\epsilon = 13000$); *Chlorhydrat*, $C_8H_{13}NCl$, aus Isopropanol + PAe. Platten, F. 158° , $\lambda_{\max} = 2230 \text{ \AA}$. ($\epsilon = 15000$); α -*Naphthylharnstoff*, $C_{16}H_{20}ON_2$, mit α -Naphthylisocyanat, aus wss. A. Nadeln, F. 127° , $\lambda_{\max} = 2280 \text{ \AA}$ ($\epsilon = 74500$). — *2-Aminohect-3-en-5-in* (II, R = H), C_6H_9N , aus I mit fl. NH₃ bei 100° im Autoklaven, Kp.₃₉ $69-70^\circ$, $n_D^{17} = 1,4913$, $\lambda_{\max} = 2285 \text{ \AA}$ ($\epsilon = 11000$), Inflexion 2280 \AA ($\epsilon = 9500$); α -*Naphthylharnstoff*, $C_{17}H_{19}ON_2$, aus wss. A. Platten, F. $168-169^\circ$ (Zers.), $\lambda_{\max} = 2230$ u. 2195 \AA . ($\epsilon =$

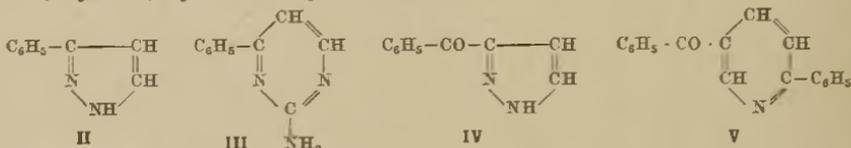
58000); *Chlorhydrat*, C₆H₁₀NCl, aus A. + PAe. Platten, F. 171°; λ_{max} = 2230 Å. (ε = 14000), Inflexion 2340 Å (ε = 9500); *Pikrat*, C₁₂H₁₂O₆N₄, aus Essigester + PAe. gelbe Platten, F. 165°. — VI, C₉H₁₅N, aus V u. Diäthylamin bei 80°, Kp.₂₇ 76°, n_D¹⁸ = 1,4730, wird an der Luft gelb, λ_{max} = 2230 Å (ε = 12500); *Chlorhydrat*, C₉H₁₅NCl, aus Chlf. + PAe. Platten, F. 172°, λ_{max} = 2250 Å (ε = 15500), Inflexion 2340 Å (ε = 12000); *Pikrat*, C₁₅H₁₈O₇N₄, aus W. gelbe Nadeln, F. 124°. — *Non-1-en-4-in-3-ol*, C₉H₁₄O, durch Umsetzen der aus 1-Hexin u. C₂H₅MgBr in sd. Ae. erhaltenen Mischung mit Acrolein bei 20°, Kp.₂₁ 101—102°. *1-Chlornon-2-en-4-in*, C₉H₁₃Cl, aus dem Letztgenannten mit konz. HCl, Kp.₁₉ 105—108°, n_D^{21.5} = 1,4970, λ_{max} = 2330 Å (ε = 15500). *1-Diäthylamino-2-en-4-in*, C₁₃H₂₃N, mit Diäthylamin bei 90°, Kp.₄ 72—74°, n_D¹⁹ = 1,4800, λ_{max} = 2280 Å. (ε = 16000), Inflexion 2370 Å (ε = 15500). — VII, C₁₀H₁₇N, aus I mit Diäthylamin bei 100°, Kp.₁₉ 69°, n_D¹⁸ = 1,4568, Endabsorption 2180 Å. (ε = 2500); *Chlorhydrat*, C₁₀H₁₆NCl, aus Essigester + PAe. oder Cyclohexanon + PAe. Prismen, F. 144°; *Jodmethylat*, C₁₁H₂₀NJ, aus Aceton + PAe. Prismen, F. 117—118° (Zers.). — X, C₁₄H₂₅N, aus IX mit Diäthylamin bei 100°, Kp.₄ 70—71°, n_D¹⁸ = 1,4634; *Pikrat*, C₂₀H₂₈O₇N₄, aus Methanol u. Bzl. + PAe. gelbe Prismen, F. 88°. — *4-Diäthylamino-7-methylnona-2.7-dien-5-in*, C₁₄H₂₃N, aus 4-Chlor-7-methylnona-2.7-dien-5-in mit Diäthylamin bei 95° im Stahlautoklaven, Kp._{0.5} 57—59°, n_D¹⁹ = 1,4855. — Die Ozonolyse von VIII mit 3% ig. Ozon in Essigsäure u. Zers. der erhaltenen Lsg. mit sd. W. u. Zn-Staub liefert *Acetaldehyd*. VII liefert analog gleichfalls *Acetaldehyd*, *Dimedon*verbr., aus wss. A. Nadeln, F. 139°. VIII liefert neben *Acetaldehyd* *n-Valeraldehyd*, *Dimedonderiv.* F. 105°, — IV, C₁₂H₂₀N₂, aus III [λ_{max} = 2210 Å (ε = 11500), 2700 Å (ε = 19500), 2760 Å (ε = 18500)] mit Methylamin bei 100° im Rohr aus gelbe Fl., Kp.₁₀₋₄ 60° (Badtemp.), n_D¹⁷ = 1,5371, λ_{max} = 2200 Å (ε = 10000), 2290 Å (ε = 10000), 2660 Å (ε = 16500), Inflexion 2750 Å (ε = 14500). *2.9-Bis-äthylaminodeca-3.7-dien-5-in*, C₁₄H₂₄N₂, analog, Kp.₁₀₋₄ 116—118°, n_D¹⁸ = 1,5120, λ_{max} = 2650 Å (ε = 17000), Inflexion 2730 Å (ε = 15500). III liefert mit Diäthylamin 90% eines Diamins, C₁₈H₃₂N₂, als gelbe Fl., Kp.₁₀₋₃ 86—88°, Kp._{0.1} 110°, n_D¹⁷ = 1,4815, λ_{max} = 2200 Å (ε = 5500); die Ozonolyse liefert *Acetaldehyd*. Mit Dimethylamin entsteht aus III ein analoges Diamin, C₁₄H₂₄N₂, Kp.₁₀₋₄ 50°, n_D²⁰ = 1,5146, — VII, aus II (R = C₂H₅) mit Bromäthyl u. einer Spur Hydrochinon bei 80°, Kp.₁₅ 63—65°, n_D¹⁴ = 1,4589; *α-Naphthyltharnstoff*, F. 127°; *Chlorhydrat*, F. 142—143°; *Jodmethylat*, F. 115—117°. (J. chem. Soc. [London] 1946. 940—44. Okt.) GOLD. 588

Kenneth Bowden, Ernest A. Braude und E. R. H. Jones, *Untersuchungen über Äthylenverbindungen*. VIII. Mitt. *Verschiedene Additionsreaktionen von Äthinylketonen*. (VII. vgl. vorst. Ref. u. vgl. auch II. Mitt., BOWDEN, BRAUDE, JONES u. WEEDON, J. chem. Soc. [London] 1946. 45.) Additions-Rkk. von Äthinylketonen vom Typ: R·CO·C≡CH + HX → R·CO·CH=CHX werden beschrieben. So liefert die Addition von NH₃ an *Phenyläthinylketone* (I) *1-Amino-3-phenylpropen-3-on* (II) in der α-Form, die durch Kochen mit A. in die β-Form verwandelt werden kann). Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei dem Anilinadditionsprod. beobachtet. Die Addition von p-Toluolsulfonsäure (vgl. auch KOHLER u. BARRETT, J. Amer. chem. Soc. 46. [1924.] 748) an I liefert zwei stereoisomere Sulfone, die im Falle von Benzolsulfonsäure durch Krystallisation getrennt werden konnten. Die so gewonnene niedrigere schm. *trans*-Form des *1-Benzolsulfonyl-3-phenylpropen-3-on* (III) kann durch Bestrahlen mit UV in das höher schm. *cis*-III übergeführt werden, das mit HCl in *trans*-III zurückverwandelt werden kann. Nach dem gleichen Schema können Thiophenol, Phenol u. HBr addiert werden. Alkohol bildet mit I ein Bis-Addukt, *1.1-Diäthoxy-3-phenylpropen-3-on* (IV). Das gleiche Verh. zeigen *Propyläthinylketon* (V) u. *Propenyläthinylketon* (VI), deren Bis-Addukte schwer zu reinigen sind. Ein Vers., Alkohol durch Erwärmen mit p-Toluolsulfonsäure abzuspalten, führte zu Zersetzungsreaktionen. Die Addition von Br₂ an Äthinylketone verläuft leicht unter Bldg. eines Dibromids; Cl₂ liefert analog undefinierte Produkte. Während konz. H₂SO₄ auf I nicht einwirkt oder nur zu Zersetzungsreaktionen Anlaß gibt, kann mit verd. H₂SO₄ in Ggw. von HgSO₄ eine Hydratisierung unter Bldg. von *1-Phenylpropen-1.2-dion* (VII) erreicht werden (vgl. auch NEF, Liebigs Ann. Chem. 308. [1899.] 277).

Versuche: α-II, C₉H₉ON, aus I in sd. fl. NH₃, nach der Sublimation bei 50°/10⁻⁴ mm Nadeln, F. 70°; λ_{max} = 2420 bzw. 3240 Å (ε = 14000 bzw. 22000); *Pikrat*, C₁₅H₁₂O₈N₄, aus Methanol gelbe Nadeln, F. 174—175°. — β-II, aus α-II in sd. A., Nadeln, F. 90—91°, λ_{max} = 2420 bzw. 3240 Å (ε = 11000 bzw. 18000). — *1-Äthylamino-3-phenylpropen-3-on*, C₁₁H₁₃ON, aus I in Ae. mit Äthylamin bei 0°, Kp._{0.4} 109°. — *1-Diäthylamino-3-phenylpropen-3-on*, C₁₃H₁₇ON, analog bei 20—30°, Kp._{0.5} 147°, aus PAe. gelbe Nadeln, F. 52 bis 53°. — *1-Äthylaminohex-1-en-3-on*, C₈H₁₅ON, aus VI in Ae. mit Äthylamin bei 20°, Kp.₂₀ 114—115°, n_D¹⁷ = 1,5236. — *α-1-p-Toluolsulfonyl-3-phenylpropen-3-on* (VIII), C₁₆H₁₄O₃S, aus I mit p-Toluolsulfonsäure in sd. A., aus A. Nadeln, F. 129°. — β-VIII, aus

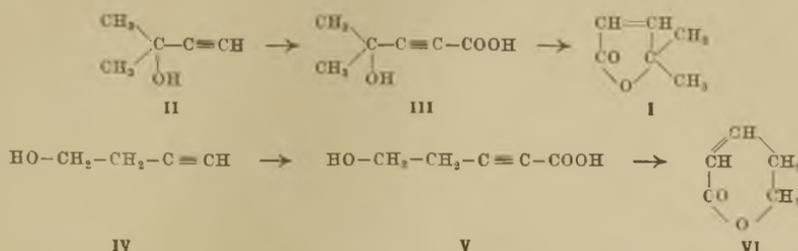
dem Filtrat, aus wss. Methanol Nadeln, F. 98—99°. — „cis“-III, C₁₅H₁₂O₃S, analog aus Methanol, F. 148—149°. — *trans*-III, aus der Mutterlauge oder aus cis-III in sd. Methylat-Lsg., aus Methanol, F. 113—115°. — *1-Phenylthio-3-phenylpropen-3-on*, C₁₅H₁₂OS, aus I u. Thiophenol in Ae. in Ggw. von wenig Piperidin bei 20°, aus PAe. schwach gelbe Nadeln, F. 82—83°. — *1-Äthylthio-3-phenylpropen-3-on*, C₁₁H₁₂OS, analog in Ggw. von wenig Methylat, Kp._{0,5} 125—126°. — *1-Äthylthiohex-1-en-3-on*, C₈H₁₄OS, analog aus V, Kp.₂₀ 130—131°, n_D²⁰ = 1,5288. — *1-Phenoxy-3-phenylpropen-3-on*, C₁₅H₁₂O₂, aus I u. Na-Phenolat bei 80°, Kp._{0,5} 150—155°, aus PAe., F. 49,5—50,5°, neben wenig von einem Prod. vom F. 27—29°. — IV, C₁₃H₁₈O₃, aus I u. Na-Äthylat in A. bei 0—5°, Kp.₁ 111—112°, n_D¹⁵ = 1,5032. — *1,1-Diäthoxyhexan-3-on*, C₁₀H₂₀O₃, aus V analog oder mit alkoh. KOH, Kp.₁₀ 96°, Kp.₁₄ 98—99°, n_D^{19,5} = 1,4211, n_D^{14,5} = 1,4250; *Urethanderiv.* C₁₂H₂₂O₅N₂, aus W. Nadeln, F. 133—134°. — *1,1,5-Triäthoxyhexan-3-on*, C₁₂H₂₄O₄, aus VI mit Na-Alkoholat in A. bei 0—5°, Kp._{0,3} 74—75°, n_D^{18,5} = 1,4279. — *1-Bromhex-1-en-3-on*, C₆H₈OBr, aus I in Essigsäure mit HBr bei 5—10°, Kp.₁₈ 80°, n_D¹⁶ = 1,5021; Zers. sich unter Rotfärben bei 0°. — *1,2-Dibrom-hex-1-en-3-on*, C₆H₈OBr₂, aus I in Chlf. mit Br₂, Kp.₁₇ 102—108°, n_D¹⁸ = 1,5282—1,5365, Kp.₁₇ 104,5—105°, n_D¹⁷ = 1,5340; *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C₁₂H₁₂O₄N₄Br₂, aus Essigester gelbe Blättchen, F. 176°, λ_{max} = 2560, 2820, 2900 u. 3650 Å (ε = 13500, 10500, 8000 u. 25500), in Chloroform. — VII, C₉H₈O₂, aus I mit 2n H₂SO₄ + wenig HgSO₄ in sd. A., Kp.₁₇ 88°, n_D¹⁷ = 1,5350; *α-Semicarbazon*, aus A. Blättchen, F. 208° (vgl. v. AUWERS, Ber. dtsh. chem. Ges. 51. [1918.] 1122). (J. chem. Soc. [London] 1946. 945—48. Okt.) GOLD. 588

Kenneth Bowden und E. R. H. Jones, *Untersuchungen über Acetylenverbindungen*. IX. Mitt. *Heterocyclische Verbindungen, die sich von Äthylketonen ableiten*. (VIII. vgl. vorst. Ref.) *Phenyläthylketon* (I) reagiert mit Hydrazin, Hydroxylamin, Guanidin, Diazomethan u. Ammoniumcarbonat unter Bldg. heterocycl. Verb. d. Pyrazol-, Isoxazol-, Pyridin-, Pyrazol- u. Pyrimidinreihe.



Versuche: *3-Phenylpyrazol* (II), C₉H₈N₂, aus I u. Hydrazinsulfat in sd. wss. A. unter Zutropfen von Sodalg. nach der Sublimation bei 50°/10⁻⁴ mm, aus PAe., F. 78°. — *5-Phenylisoxazol*, C₉H₈ON, analog in sd. A. unter Verwendung von Hydroxylaminchlorhydrat, Kp.₁₁ 130°, F. 23°; liefert mit Methylat in sd. Methanol *ω-Cyanacetophenon*, F. 80—81°. — *2-Amino-4-phenylpyrimidin* (III), C₁₀H₈N₂, analog unter Verwendung von Guanidinnitrat, nach der Isolierung mit Bzl. Nadeln, F. 164°. — *3-Benzoylpyrazol* (IV), C₁₀H₈ON₂, aus I in Ae. mit CH₂N₂ bei 0—5°, nach der Sublimation bei 65°/10⁻⁴ mm Nadeln, F. 98°. — *5-Benzoyl-2-phenylpyridin* (V), C₁₈H₁₂ON, aus I u. (NH₄)₂CO₃ in sd. wss. A., nach dem Abdampfen des Lösungsm. aus wss. Methanol u. Sublimation bei 10⁻⁴ mm F. 84—85°, λ_{max} (in A.) = 2600 u. 3000 Å (ε = 8500 u. 28000); *Pikrat*, C₂₄H₁₆O₆N₄, F. 175°. (J. chem. Soc. [London] 1946. 953—54. Okt.) GOLD. 588

L. J. Haynes und E. R. H. Jones, *Untersuchungen über Acetylenverbindungen*. X. Mitt. *Ungesättigte Lactone*. I. Mitt. *Ein neuer Weg zu wachstumshemmenden α,β-Äthylen-γ- und -δ-lactonen*. (IX. vgl. vorst. Ref.) Im Anschluß an eine Besprechung der Literatur über wachstumshemmende Verb., unter denen α,β-ungesätt. Lactone eine besondere Rolle zu spielen scheinen, u. einer krit. Betrachtung ihrer Synthesen berichten Vff. über ein neues Herstellungsverf. für α,β-Äthylen-γ- u. -δ-lactone. — Die Darst. des *3-Methylbut-1-en-3-ol-1-carbonsäurelacton* (I) erfolgte ausgehend von Aceton, dessen Kondensationsprod. mit Acetylen, das *3-Methylbut-1-in-3-ol* (II), durch Carbonisieren der GRIGNARD-Verb. in die entsprechende 1-Carbonsäure (III) verwandelt werden konnte. Die hieraus durch partielle Hydrierung in Ggw. von Pd-BaCO₃ gewonnene Äthylen-carbonsäure lieferte direkt I, neben polymerem Lacton. Analog konnte das aus Äthylenoxyd mit Acetylen erhaltene *But-1-in-4-ol* (IV) über die entsprechende 1-Carbonsäure (V) durch partielle Hydrierung in *But-1-en-4-ol-1-carbonsäurelacton* (VI) verwandelt werden. Das für die GRIGNARD-Rk. verwendete Bzl. mußte mit RANEY-Ni entschweifelt werden. In einigen Fällen war die Semihydrierung der Ester der Acetylenoxycarbonsäure zweckmäßiger. Die beschriebenen synthet. Wege sind allg. anwendbar u. gestatten auch die Einführung von β-Amino-, β-Alkoxy- u. β-Mercaptoestern. — Die so gewonnenen Lactone (vgl. auch Versuchsteil) zeigen eine charakterist. Absorption im kurzwelligen UV, wie sie für α,β-Äthylen- u. α,β-Acetylenester bekannt ist. — Die Prüfung der hemmenden Wirksamkeit bei Kressen ergab einen starken Effekt auf die Entw. des Wurzel- u. Stengelwachstums.

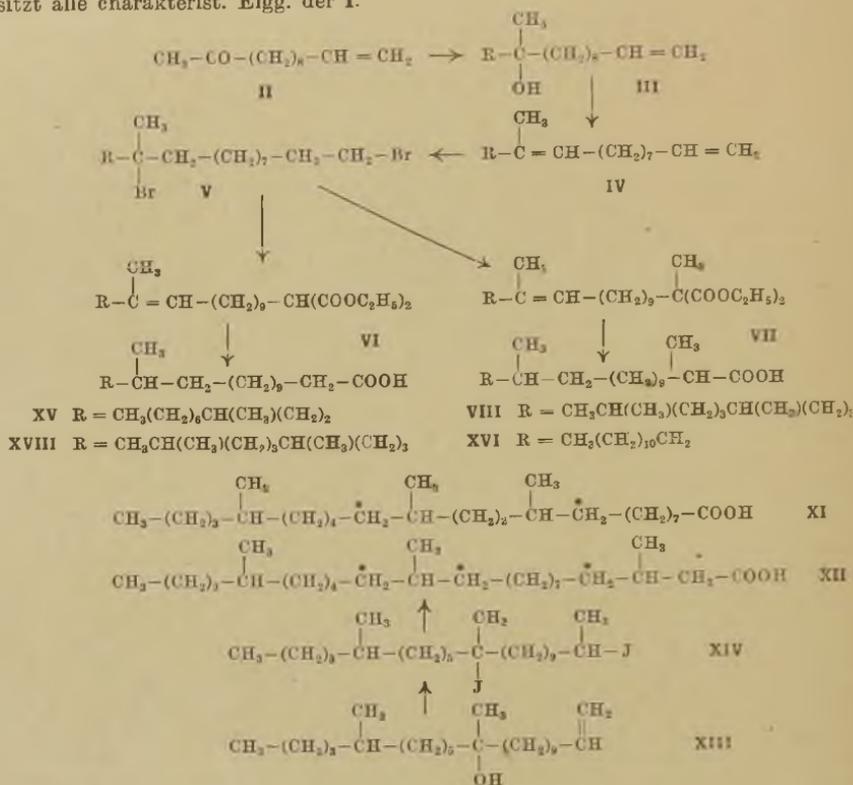


Versuche: *Pent-1-in-4-ol*, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$, aus Acetylenatrium u. Propylenoxyd in fl. NH_3 im Acetylenstrom, nach der Zers. mit NH_4Cl Kp.₁₀₀ 74,6°, $n_D^{16} = 1,4406$. — *Methylpropylcarbinol*, $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, aus dem Letztgenannten in Essigsäuremethylester durch Schütteln mit H_2 in Ggw. von PtO_2 bei 16°, Kp. 118°, $n_D^{20} = 1,4052$; α -*Naphthylurethan*, aus P.Ae. F. 75—76°. — *Methylpropylketon*, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$, hieraus durch Oxydation mit Chromsäure in Essigsäure, Kp. 102—104°, $n_D^{18,5} = 1,3920$; *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, aus A. orange Platten, F. 143,5—144,5°. — *Pent-1-en-4-ol-1-carbonsäurelacton* (VII), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$, aus *Pent-1-in-4-ol-1-carbonsäure* (vgl. C. 1947. 1839) durch Hydrieren in Methanol in Ggw. von $\text{Pd}-\text{BaSO}_4$ mit weniger als der berechneten Menge H_2 , Kp.₁₅ 110°, $n_D^{19} = 1,4730$. — *Pent-1-en-4-ol-1-carbonsäureäthylester*, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$, analog aus dem Äthylencarbon säureester, Kp._{0,02} 54°, $n_D^{20} = 1,4583$; liefert mit sd. 1% ig. HCl VII vom Kp._{0,05} 44°. — *But-1-in-4-ol-1-carbonsäure* (V), $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, aus IV durch Carbonisieren nach der Meth. der Vff. (l. c.), nach dem Sublimieren bei 55°/10⁻⁶ mm, als hygroskop. M., F. 65°, $\lambda_{\text{max}} = 2130 \text{ \AA}$ ($\epsilon = 5000$); *Äthylester*, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$, Kp._{0,2} 90°, $n_D^{14} = 1,4714$. — VI, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, aus V wie für VII beschrieben, Kp.₁₀ 103°, $n_D^{17} = 1,4827$. — *But-1-en-4-ol-1-carbonsäureäthylester*, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$, aus V-Äthylester, Kp.₁₄ 120°, $n_D^{16} = 1,4632$; liefert mit sd. 1% ig. HCl VI, vom Kp.₁₀ 98°, $n_D^{19} = 1,4807$. — *2-(1'-Oxycyclohexyl)-acrylsäurelacton*, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$, aus *2-(1'-Oxycyclohexyl)-propionsäure*, Kp._{0,1} 84°, $n_D^{16} = 1,4972$. — *Hex-1-en-3-ol-1-carbonsäurelacton*, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$, aus *Hex-1-in-3-ol-1-carbonsäure*, Kp._{0,05} 73°, $n_D^{18} = 1,4596$. — I, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$, aus III, Kp.₁₀ 80°, $n_D^{18} = 1,4470$. — *But-1-en-3-ol-1-carbonsäurelacton*, β -*Angelicalacton*, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, aus *But-1-in-3-ol-1-carbonsäure*, Kp.₁₀ 84°, $n_D^{21} = 1,4532$. (J. chem. Soc. [London] 1946. 954—57. Okt.) GOLD. 588

H. S. Anker, *Synthese von Essigsäure mit einem Kohlenstoffisotop in der Methylgruppe*. Isotopes NaC^*N wird über $\text{Zn}(\text{C}^*\text{N})_2$ mit Phenol zu p-Oxybenzaldiminhydrochlorid kondensiert. Mit Zn-Amalgam wird zu p-Kresol reduziert. Letzteres wird mit Chromsäure zu Essigsäure oxidiert. Das ^{14}C -Isotop ist in der Methylgruppe der Essigsäure enthalten. Durch Decarboxylierung des $\text{C}^*\text{H}_3\text{CO}_2\text{Li}$ entsteht Aceton. Ausbeute an Essigsäure über 50%. (J. biol. Chemistry 166. 219—21. Nov. 1946. New York, Columbia Univ. u. Chicago, Univ.) HEERDT. 644

N. Polgar und Sir Robert Robinson, *Synthetische Versuche, die zu der Aufklärung der Konstitution von Phthionsäure beitragen*. Die frühere Annahme (vgl. C. 1945. I. 1115), daß die Phthionsäure (I) eine Säure mit langer C-Kette u. kurzen Verzweigungen u. keine Trialkylelessigsäure darstellt (vgl. BUU-HOI u. CAGNIANT, C. 1943. II. 1098), konnte durch die vorliegenden Unters. bestätigt werden. Zum Vgl. wurde eine Anzahl langkettiger Säuren, die CH_3 -Verzweigungen tragen, synthetisiert. — Ausgehend von *2-Keto- Δ^{11} -dodecylen* (II) können mit GRIGNARD-Verbb. die Carbinole III gewonnen werden. Die aus diesen über die Diene IV mit HBr in Ggw. von Peroxyden erhaltenen Dibromide V liefern mit Natriummalonester oder Natriummethylmalonester unter gleichzeitiger HBr-Abspaltung die Ester VI bzw. VII, aus denen bei der Hydrolyse die gewünschten Säuren gebildet werden. Eine Umkehrung der HBr-Addition konnte in diesen Fällen nicht erreicht werden. Aus den vergleichenden Unters. der Monoschichten konnte geschlossen werden, daß die *2.13.17.21-Tetramethyl-dokosansäure* (VIII) die charakterist. Eigg. der I besitzt, ohne vollständige Übereinstimmung. Zur genauen Best. der CH_3 -Verzweigungen wurde die von SPIELMAN u. ANDERSON (C. 1938. I. 2199) bei dem oxydativen Aufbau der I isolierte C_{11} -Säure durch Synth. in ihrer Konst. aufgeklärt. Der Vgl. der dargestellten Undecansäuren mit der fraglichen C_{11} -Säure rechtfertigte den Schluß, daß es sich bei dieser um eine *6-Methyldecansäure* (IX), eventuell um die isomere *5-Methyldecansäure* (X) handelt. Zusammen mit der Beobachtung, daß Azelainsäure ebenfalls als Oxydationsprod. gefunden wurde (vgl. WAGNER-JAUREGG, C. 1937. II. 3183), sind die Formeln XI u. XII jetzt für I diskutierbar, von denen Vff. XII den Vorzug geben, da die Formel XI mit der hohen mol. Drehung nicht vereinbar ist (C^* zeigt die Oxydationsstellen an). Eine CH_3 -Gruppe in α -Stellung (vgl. SPIELMAN u. ANDERSON, l. c.) konnte aus dem Vgl. des F. des Phthionsäureamids mit den Amiden der synthet. Säuren ausgeschlossen werden.

Die 3.13.19-Trimethyltrikosäure (XII) wurde nach dem beschriebenen Schema aufgebaut mit der Annahme, daß das Carbinol XIII mit HJ in das Dijodid XIV verwandelt wurde, das dann mit Na-Malonester u. anschließende Verseifung in XII übergang. Sie besitzt alle charakterist. Eigg. der I.



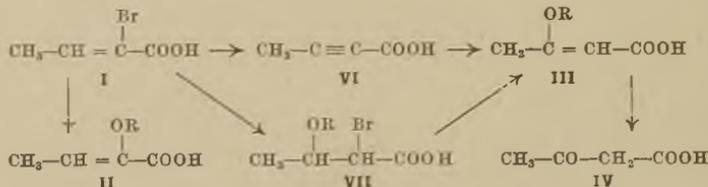
Versuche: (1-Methylötyl)-malonester, aus Methylheptylcarbinol vom Kp.₁₃ 91°, über das mit J u. P erhaltene Jodid vom Kp.₁₂ 101—102°, mit Na-Malonester in A., Kp.₁₄ 163—164°. 3-Methyldecansäure, C₁₁H₂₂O₂, durch Verseifen des Malonesters mit alkoh. KOH u. Ansäuern, F. 39°; p-Bromphenacyltester, C₁₉H₂₇O₃Br, aus A. Nadeln, F. 39°; Tribromanilid, C₁₇H₂₄ONBr₃, aus A., F. 111,5°. 3-Methylpelargonsäure, aus sek.-Octylmalonsäureäthylester, Kp.₁₀ 136—137°, n_D¹⁶ = 1,4360; Tribromanilid, C₁₆H₂₂ONBr₃, aus A. u. PAe. Platten, F. 111,5°. 3-Methylnonan-1-ol, durch Red. von 3-Methylpelargonsäurebutylester in Butanol mit Na, Kp.₁₄ 117—118°; 1-Brom-3-methylnonan, mit 48%ig. HBr u. H₂SO₄, Kp.₁₀ 98—99°; 1-Cyan-3-methylnonan, aus dem Bromid mit KCN in sd. A., Kp.₁₃ 121—122°; 4-Methyldecansäure, C₁₁H₂₂O₂, durch Hydrolyse des Nitrils mit H₂SO₄ in wss. Essigsäure, Kp.₁₀ 150—151°, n_D¹⁹ = 1,4403 (vgl. auch STAUDINGER u. RÜZICKA, Helv. chim. Acta 7. [1924.] 245); p-Bromphenacyltester, C₁₉H₂₇O₃Br, aus A., F. 42°; Tribromanilid, C₁₇H₂₄ONBr₃, aus A. Platten, F. 89,5°. — 1-Methylthexylidencyanessigester, aus Methylamylketon u. Cyanessigester nach COPE u. Mitarbeitern (C. 1942. II. 2021), Kp.₂₁ 158—159°, n_D¹⁹ = 1,4682, Ausbeute 88%. 3-Methyloctansäure, C₉H₁₈O₂, durch Hydrieren des Letztgenannten in A. in Ggw. von Pd + SrCO₃ bei Zimmertemp., alkal. Hydrolyse u. Decarboxylieren, Kp.₂₀ 139—141°. 3-Methyloctanol durch Red. des Butylesters mit Na in Butanol, Kp.₂₂ 108°, n_D¹⁹ = 1,4350. 3-Methyloctylbromid, Kp.₁₇ 96°. (3-Methyloctyl)-malonester, C₁₆H₃₀O₄, Kp.₁₉ 176—177°. Undecansäure (X), C₁₁H₂₂O₂, Kp.₂₀ 167—168° (vgl. LEVENE u. MARKER, J. biol. Chemistry 95. [1932.] 153); p-Bromphenacyltester, C₁₉H₂₇O₃Br, aus A., Platten, F. 50°; Tribromanilid, C₁₇H₂₄ONBr₃, aus A., F. 95,5°. — 6-Ketoheptansäureäthylester, C₉H₁₆O₃, aus 5-Carbäthoxyvalerylchlorid (vgl. BLAISE u. KÜHLER, Bull. Soc. Chim. ind. 7. [1910.] 215), Kp.₂₂ 132—133°, n_D¹⁷ = 1,4340; Semicarbazon, aus A., F. 107°. IX, C₁₁H₂₂O₂, durch Umsetzen des Letztgenannten mit n-Butylmagnesiumbromid in Ä., Dehydratisieren des oberhalb Kp.₂₀ 140° sd. Prod. durch Erhitzen auf 160—180° u. Hydrieren; nach dem Verseifen

des erhaltenen Esters vom Kp.₁₅ 127—128° mit sd. alkoh. KOH, Kp.₁₈ 164—165°, Ausbeute 25%; *p*-Bromphenacylester, C₁₉H₂₇O₃Br, aus A. Platten, F. 51°; Tribromanilid, C₁₇H₂₄ONBr₃, aus A. Platten, F. 104—105° (vgl. SCHNEIDER u. SPIELMAN, C. 1942. II. 2894). — *Allylacetone*, aus Allylbromid u. Na-Acetessigester, F. 128°; *Semicarbazone*, aus A., F. 101—102°. (5-Methyl- Δ^8 -octenyl)-malonester, C₁₆H₂₆O₄, durch Umsetzen des Ketons mit *n*-Propylmagnesiumbromid in Ae., Dehydratisieren des erhaltenen Carbinols über J bei 160°, Umsetzen des dabei gewonnenen Prod. vom Kp. 140—141° in Toluol mit HBr bei 0° u. Kondensation des nach Abdampfen des Toluols verbleibenden Rückstandes mit Na-Malonester in sd. A., Kp.₁₈ 176—178°, $n_D^{22} = 1,4480$. 7-Methyl- Δ^7 -decensäure, C₁₁H₂₀O₂, durch Hydrolyse u. Decarboxylieren, Kp.₁₇ 165—166°, $n_D^{22} = 1,4552$; liefert bei der KMnO₄-Oxydation Adipinsäure. 7-Methyldecensäure, C₁₁H₂₂O₂, durch Hydrieren der Letztgenannten in Ggw. von Pd + CaCO₃, anschließende Hydrolyse u. Decarboxylieren, Kp.₁₈ 161—162°, $n_D^{20} = 1,4408$; *p*-Bromphenacylester, C₁₉H₂₇O₃Br, aus A., F. 56°; Tribromanilid, C₁₇H₂₄ONBr₃, aus A. Platten, F. 118°. — *dl*-4.8-Dimethylpelargonsäure, C₁₁H₂₂O₂, durch Hydrieren von Citral in Ggw. von RANEY-Ni bei 140°/100 at, Überführen des erhaltenen Tetrahydrogeraniols in das Bromid vom Kp.₁₇ 103°, $n_D^{16} = 1,4541$, u. Verseifen des daraus gewonnenen Nitrils vom Kp.₁₅ 113—114°, $n_D^{14} = 1,4377$, mit H₂SO₄ in Essigsäure + W. (1:1:1), Kp.₁₅ 156—157°, $n_D^{17.5} = 1,4400$; Amid, C₁₁H₂₃ON, aus A. u. PAe., F. 81—81,5° (vgl. SPÄTH u. KLAGES, Ber. dtsh. chem. Ges. 67. [1934.] 859); *p*-Bromphenacylester, C₁₉H₂₇O₃Br, aus A., F. 36°; Tribromanilid, C₁₇H₂₄ONBr₃, aus A., F. 99°. — *d*-4.8-Dimethylpelargonsäure, C₁₁H₂₂O₂, analog aus *d*-Citronellal, Kp.₉ 147°, $n_D^{18} = 1,4408$ (vgl. v. BRAUN u. KARIER, Ber. dtsh. chem. Ges. 56. [1923.] 2268); *d*-Amid, C₁₁H₂₃ON, aus A. u. PAe., F. 83°; *p*-Bromphenacylester, C₁₉H₂₇O₃Br, aus A. Platten, F. 36°; Tribromanilid, C₁₇H₂₄ONBr₃, aus A. Platten, F. 85°; *d*-4.8-Dimethylnonanol, durch Red. des Butylesters in Butanol mit Na, [α] = + 0,93° (5 cm-Rohr). — II, aus Undecenoylchlorid mit CH₃J, Kp.₉ 114—115°; *Semicarbazone*, C₁₃H₂₅ON₃, aus A., F. 112—113°. 11.14-Dimethylheneikosa-1.11-dien, C₂₃H₄₄, aus II mit 3-Methyldecylmagnesiumbromid u. Dehydratisieren des erhaltenen Carbinols mit einer Spur J (180—190°), Kp._{0.2} 162—163°. (11.14-Dimethyl- Δ^{11} -heneikosenyl)-malonester, C₃₀H₅₆O₄, durch Behandeln des aus dem Letztgenannten mit HBr erhaltenen rohen Bromids mit Na-Malonester, Kp._{0.4} 229—230°. 13.16-Dimethyltrikosansäure (XV), C₂₅H₅₀O₂, durch Hydrieren des Malonesters in Ggw. von Pd + SrCO₃, Hydrolysieren u. Decarboxylieren, Kp._{0.2} 212 bis 213°, $n_D^{25} = 1,4572$, F. 14—15°; Amid, C₂₅H₅₁ON, aus Methanol, F. 57°. — 14.17-Dimethyltetrakosanamid, C₂₆H₅₃ON, aus dem aus XV mit SOCl₂ erhaltenen Chlorid mit Diazomethan u. Behandeln des Diazoketons mit NH₃ u. AgNO₃, aus Methanol Platten, F. 62°. 14.17-Dimethyltetrakosansäure, C₂₆H₅₂O₂, aus dem gleichen Diazoketon mit Methanol u. Ag₂O u. Verseifen des erhaltenen Methylesters mit alkoh. KOH, Kp._{0.1} 215 bis 225°, $n_D^{25} = 1,4589$, F. 20°. — (11-Methyl- Δ^{11} -trikosenyl)-malonester, C₃₁H₅₈O₄, durch Umsetzen des aus II mit *n*-Dodecylmagnesiumbromid erhaltenen Carbinols vom Kp._{0.1} 170—172°, $n_D^{19} = 1,4610$, mit HBr u. anschließend mit Na-Malonester in sd. A., gelbes Öl, Kp._{0.2} 242—243°, $n_D^{18} = 1,4596$. 2.13-Dimethylpentakosansäure (XVI), C₂₇H₅₄O₂, wie XV, Kp._{0.1} 226—227°, aus Aceton, F. 36—37°. — 11.15.19-Trimethyleikosa-1.11-dien (XVII), C₂₃H₄₄, aus II u. *d*-4.8-Dimethylnonylmagnesiumbromid, Kp._{0.3} 162—163°, $n_D^{19} = 1,4595$. (11.15.19-Trimethyl- Δ^{11} -eikosenyl)-methylmalonester, C₃₁H₅₈O₄, Kp._{0.1} 217 bis 218°. VIII, C₂₆H₅₂O₂, Kp._{0.1} 221—222°, $n_D^{19} = 1,4584$; Amid, C₂₆H₅₃ON, aus wenig eiskaltem A. talgähnliche M., F. 66°. — 13.17.21-Trimethylökosansäure (XVIII), C₂₅H₅₀O₂, durch Umsetzen von XVII mit HBr in Ggw. oder Abwesenheit von Peroxyden, Behandeln des Bromids mit Na-Malonester über den Ester C₃₀H₅₆O₄, vom Kp._{0.3} 220—221, $n_D^{19} = 1,4588$, nach der Hydrolyse u. Decarboxylieren, Kp._{0.2} 218—219°, $n_D^{17} = 1,4595$, F. 19—20°; Amid, C₂₅H₅₁ON, aus A., F. 55°. — Δ^{11} -Dodecennitril, aus Δ^{10} -Undecenol über das Chlorid, Kp.₁₅ 145—147°. 2-Keto- Δ^2 -tridecen, aus dem Nitril mit CH₃MgJ, Kp.₁₃ 133—135°; *Semicarbazone*, C₁₄H₂₇ON₃, aus A., F. 113—114°. 12-Oxy-12.18-dimethyl- Δ^1 -dokosen, C₂₄H₄₈O, aus dem Keton mit 6-Methyldecylmagnesiumbromid, Kp._{0.1} 175—179°. (1.11.17-Trimethyl- Δ^{11} -heneikosenyl)-malonester, C₃₁H₅₈O₄, Kp._{0.1} 222—223°, $n_D^{19} = 1,4610$. XII, C₂₆H₅₀O₂, Kp._{0.1} 206—208°, $n_D^{17} = 1,4620$; Amid, C₂₆H₅₃ON, Kp._{0.1} 225—235° (Badtemp.), erstarrt zu einer wachsähnlichen M. vom F. 37°. (J. chem. Soc. [London] 1945. 389—95. Juni. Oxford, Univ., Dyson Perrins Labor.) GOLD. 653

Chessie E. Rehberg, *Allyllactat*. Die Darst. erfolgt aus Milchsäure u. Allylalkohol in Ggw. von H₂SO₄ als Katalysator. — 675 g 80%ig. Milchsäure, 300 cm³ Bzl. u. 5 cm³ konz. H₂SO₄ werden unter Rückfluß bis zum Dunkelwerden des Gemisches erwärmt. Danach werden 1394 g Allylalkohol zugegeben u. das Erwärmen bis zum Aufhören der Wasserbildg. fortgesetzt. H₂SO₄ wird mit 18 g Na-Acetat neutralisiert u. das Gemisch bei 5 mm dest., der viscose Rückstand von ca. 130 g wird verworfen. Das Destillat wird fraktioniert. Nach Abdest. des azeotrop. Gemisches von Bzl.-Allylalkohol, Kp. 76,8° u.

Allylalkohols, Kp. 97°, wird *Allyllactat* im Vakuum dest., Kp.₂₅ 56–60°, Kp.₇₄₀ 175–176°, D.₂₀ 1,0452, n_D²⁰ 1,4369, klare Fl.; Ausbeute 693–710 g. (Org. Syntheses 26. 4–6. 1946.) TROFIMOW. 680

L. N. Owen, *Olefinensäuren*. I. Mitt. *Die Reaktionsfähigkeit von α-Bromcrotonsäure*. Während α-Chlorcrotonsäure gegen Alkalien außerordentlich beständig ist (vgl. z. B. FRIEDRICH, Liebigs Ann. Chem. 219. [1883.] 322), läßt sich das Br-Atom der α-Bromcrotonsäure (I) mit Alkoholen durch Alkoxygruppen ersetzen (vgl. auch BACKER u. OOSTEN, C. 1940. II. 1008). Neben den erwarteten α-Alkoxycrotonsäuren (II), deren Konst. durch Hydrieren, Hydrolyse u. Ozonolyse sichergestellt werden konnte, entstanden β-Alkoxycrotonsäuren (III), die bei der Hydrolyse *Acetessigsäure* (IV) liefern. Die Ausbeuten der III steigen mit größer werdender Alkylgruppe; bei der Verwendung von tert. Butanol ist β-*tert.-Butoxycrotonsäure* (V) das alleinige Reaktionsprodukt. Für den Mechanismus der Bldg. der III wird angenommen, daß I zunächst unter Abspaltung von HBr in *Tetrolsäure* (VI) übergeht, die dann Alkohol addiert, oder daß I Alkohol unter Bldg. von α-Brom-β-alkoxybuttersäuren (VII) addiert, die dann im weiteren Reaktionsverlauf HBr abspalten. Beide Wege sind möglich (vgl. z. B. KÖGL u. Mitarbeiter, C. 1943. I. 1878), aber keiner konnte durch Isolierung von Zwischenprodd. bewiesen werden; Vf. nimmt die Bldg. der VI als sehr wahrscheinlich an. Über die relative Reaktionsfähigkeit von Alkoholen gegenüber Äthylenbindungen ist wenig bekannt. Während z. B. α-Methoxycrotonsäure (VIII) mit Diazomethan u. CH₃J u. Ag₂O verestert werden kann, entsteht mit methanol. HCl α,α-Dimethoxybuttersäuremethylester (IX). — α-Bromisocrotonsäure (X) reagiert wie I, jedoch mit geringerer Geschwindigkeit.



Versuche: I, F. 106°, u. X, F. 92°, aus α,β-Dibrombuttersäure (XI) vom F. 87° nach PFEIFFER (Ber. dtsh. chem. Ges. 48. [1915.] 1048) u. JAMES (J. chem. Soc. [London] 97. [1910.] 1572). — VIII, C₅H₈O₃, aus I mit Na-Methylat in sd. Methanol, aus der HCl-sauren Lsg., nach der Abtrennung von β-Methoxycrotonsäure (XII) vom F. 130°, durch Extrahieren mit Ae., aus PAe. Nadeln, F. 58°, Kp.₁₆ 117°, λ_{max} = 2230 Å (ε = 9400); α-Ketobuttersäure-2,4-dinitrophenylhydrazon, C₁₀H₁₀O₆N₄, aus wss. A., F. 197°. *Acetessigsäure-2,4-dinitrophenylhydrazon*, C₁₀H₁₀O₆N₄, aus XII, aus Essigester + PAe., F. 125°. VIII gleichfalls aus X oder XI ohne XII. — Die Ozonolyse von VIII in CCl₄ liefert ein öliges Ozonid, das bei der Wasserdampfdest. Acetaldehyd u. Oxalsäure liefert. — α-Methoxybuttersäure, C₅H₁₀O₃, durch Hydrieren von VIII in W. mit H₂ in Ggw. von Pd-Kohle, Kp.₁₅ 94–95°, n_D¹⁹ = 1,4202; *p*-Phenylphenacylesier, C₁₉H₂₀O₄, F. 82°. — α-Ketobuttersäure (XIII), C₄H₆O₃, aus VIII mit 2nH₂SO₄ auf dem Wasserbad u. Extrahieren mit Ae., Kp.₁₆ 78°; *Oxim*, F. 157°; *p*-Nitrophenylhydrazon, F. 206°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 195°. — α-Methoxycrotonsäuremethylester, C₆H₁₀O₃, aus VIII mit CH₃J u. Ag₂O unter Kühlung oder mit Diazomethan in Ae. bei 15–20°, Kp.₇₆₂ 161°, Kp.₁₆ 64°, n_D¹⁸ = 1,4385, λ_{max} = 2200 Å u. 2235 Å (ε = 8450); α-Methoxycrotonsäureamid, C₅H₉O₂N, aus Ae. Nadeln, F. 101–102°. — IX, C₇H₁₄O₄, aus VIII in Methanol mit HCl, Kp.₁₆ 77°, n_D¹⁸ = 1,4192. — β-Äthoxycrotonsäure (XIV), C₆H₁₀O₃, aus wss. Methanol Nadeln, F. 140°, λ_{max} = 2320 Å (ε = 14600). α-Äthoxycrotonsäure, C₆H₁₀O₃, aus PAe. Nadeln, F. 46–47°, λ_{max} = 2200 Å (ε = 8700). — β-Isopropoxycrotonsäure, C₇H₁₂O₃, aus Methanol Prismen, F. 106°, λ_{max} = 2370 Å (ε = 15300), Inflexion 2420 Å (ε = 15000), liefert beim Erwärmen mit verd. H₂SO₄ Aceton. α-Isopropoxycrotonsäure, C₇H₁₂O₃, Kp.₁₀ 110–112°, n_D¹⁶ = 1,4530, λ_{max} = 2230 Å (ε = 8100), Inflexion 2260 Å (ε = 7700), liefert bei der Hydrolyse XIII, enthält Spuren von Halogen. — V, C₈H₁₄O₃, aus Methanol Nadeln, F. 127°, λ_{max} = 2370 Å (ε = 14500), Inflexion 2420 Å (ε = 13700), liefert bei der Hydrolyse Aceton. — XII ebenfalls aus VI u. Methylat in sd. Methanol, aus W., F. 130°, λ_{max} = 2340 Å (ε = 13700). V analog, aus Methanol Nadeln, F. 127°. — α-Brom-β-äthoxybuttersäure (VII, R = C₂H₅), C₈H₁₁O₃Br, nach WEST u. Mitarbeitern (C. 1939. I. 2757), aus PAe. Prismen, F. 75°; *Methylester*, C₈H₁₃O₃Br, mit Diazomethan, Kp.₁₀ 78°, n_D¹⁴ = 1,4512. Hieraus mit sd. alkoh. Äthylat XIV, Ausbeute 88%. — α,β-Dibrombuttersäureäthylester, aus Crotonsäureäthylester in CCl₄ mit Br, Kp.₁₈ 107°. Hieraus 65% X, mit 2nNaOH auf dem Wasserbad u. Extrahieren der sauer gestellten Lsg. mit Ae. aus W., F. 92°, neben wenig XIII (vgl. INGOLD u. Mitarbeiter, J. chem.

Soc. [London] 97. [1910.] 1565). — Über die analyt. Verfolgung der Umsetzung von I u. X mit wss. NaOH vgl. Original. (J. chem. Soc. [London] 1945. 385—89. Juni. London SW 7. Imp. Coll. of Sci. and Technol.) GOLD. 687

G. B. L. Smith, *Azidodithiocarbonsäure (Azidothioameisensäure) und Azidocarbonylsulfid*. A. *Azidodithiocarbonsäure* (I), HSCSN₃, durch Einw. von NaN₃ auf CS₂. — Zu einer Lsg. von 12 g NaN₃ in 50 cm³ W. werden 12 cm³ CS₂ zugegeben. Das Gemisch wird 48 Stdn. unter Rückfluß bei 40° erwärmt. Die erhaltene Lsg. von *N*-Azidodithiocarbonyl (II) wird filtriert u. unter Eiskühlung mit konz. HCl behandelt. Der weiße kryst. Nd. von I wird mit Eiswasser gewaschen u. im Exsiccator unter Lichtabschluß bei Temp. unter 10° aufbewahrt. Unter diesen Bedingungen ist die Säure 24—48 Stdn. beständig. Die Verb. ist explosiv. — B. *Azidocarbonylsulfid* (III). (SCSN₃)₂, durch Einw. von J₂ auf II. — 5 cm³ filtrierte Lsg. von II werden mit 200—300 cm³ W. verd. u. zu der Lsg. einer n. Lsg. von J₂ in KJ-Lsg. tropfenweise unter Rühren bis zur vollständigen Ausscheidung von III zugegeben. Der geringste Überschuß von Jod muß vermieden werden, da Jod durch III adsorbiert wird. III wird mit kaltem W. gewaschen, gut abgesaugt u. unter Verschuß über P₂O₅ bei 10° aufbewahrt. Die Verb. ist sehr explosiv, schon bei geringstem Druck u. Temp. über 40°. Schwermetallsalze von III sind starke Sprengstoffe. (Inorg. Syntheses 1. 81—84. 1939.) TROFMOW. 1032

H. E. Fierz-David, L. Blangey und H. Streiff, *Zur Kenntnis der p-Oxyazofarbstoffe*. Nach einem krit. Überblick über die bisherigen Ergebnisse der Erforschung der Oxyazofarbstoffe befassen sich Vff. mit der Konst. der *Monoazofarbstoffe* vom Typ (*p*-Sulfoaryl)-azo-(*p*-oxyaryl). Am Beispiel von *1-Naphtholorange* (Orange I) werden die angewandten Methoden zur Darst. der Farbstoffe u. ihrer N- u. O-Alkylderiv. schemat. formuliert. Salzbdg. an der Sulfogruppe ist ohne Einfl. auf die Farbe. Ersatz des beweglichen H-Atoms in *p*-Oxyazofarbstoffen durch eine Alkylgruppe hebt die Alkaliempfindlichkeit auf. Der Farbumschlag mit Mineralsäuren ist unabhängig von der Konst. des Farbstoffs, er tritt bei den nicht alkylierten wie bei den N-Alkyl- u. O-Alkylverb. auf. Eine Wanderung oder Abspaltung der Alkylgruppe findet dabei nicht statt. Die nicht alkylierten Farbstoffe liegen in ihrer Nuance zwischen der Oxyazo- u. der *Chinonhydrazon-Form*. — Aus systemat. quantitativen Hydrolysen an *p*-Oxyazofarbstoffen (u. einzelnen Aminoazo- u. Deriv. von Oxyazofarbstoffen) konnte der allg. Spaltungsmechanismus dieser Verb. unter dem Einfl. von Mineralsäuren in der Hitze abgeleitet werden: 1. Farbstoff (*Chinonform*) → *1,4-Chinon* + *prim. Hydrazin*. 2. *Prim. Hydrazin* + wenig unzers. Farbstoff → *Arylamin* + NH₃. 3. Sekundär-Rk. aus 1 u. 2: *1,4-Chinon* + *Arylamin* → *2,5-Diarylamino-1,4-chinon* + *1,4-Hydrochinon*. 4. *2,5-Diarylamino-1,4-chinon* + 2H₂O → *2,5-Dioxy-1,4-chinon* + *2-Arylamin*. Bei dem Farbstoff aus *2,4-Xyloidin* u. *Anilin-2,5-disulfonsäure* konnten das *p-Xylochinon*, *p-Xylohydrochinon* u. *3,6-Dioxy-p-xylochinon* im Hydrolysat in Substanz gefaßt werden. Die Hydrolyse erfolgte in der von AUER (Diss. ETH. 1943) beschriebenen Apparatur. (Helv. chim. Acta 29. 1718—64. 2/12. 1946. Zürich, ETH, Organ.-techn. Labor.) HELD. 1198

H. E. Fierz-David, L. Blangey und H. Kaul, *Über die Kondensation von asymmetrischen Alkyl- und Arylphenylhydrazinen mit 1,2-Naphthochinon*. (Vgl. vorst. Ref.) Im Zuge der Konstitutionserforschung der o-Oxyazokörper haben Vff. die Verss. von MCPHERSON (C. 1900. I. 30) wieder aufgenommen u. eine Reihe von asymm. *Aryl-* u. *Alkylphenylhydrazinen* mit *1,2-Naphthochinon* (I) umgesetzt. Die verschied. *Phenylhydrazine* wurden in bekannter Weise (vgl. vorst. Ref.) durch Red. der entsprechenden *Nitrosamine* gewonnen. Ausführliche Angaben hierüber vgl. KAUL (Diss. ETH. 1946). Während asymm. *Arylphenylhydrazine* sich mit I in bekannter Weise in 2-Stellung zu den erwarteten Hydrazonen kondensieren, wird bei der essigsäuren Kondensation von I mit asymm. Alkylphenylhydrazinen die am N sitzende Alkylgruppe eliminiert, ein Vorgang, der etwa mit der bei der Kupplung von Naphtholäthern stattfindenden Eliminierung von Alkylgruppen vergleichbar ist. Aus vergleichenden Betrachtungen der Löslichkeit der erhaltenen Prodd. kommen Vff. zu dem Schluß, daß die o-Oxyazoverb. nicht als Chinonhydrazone anzusprechen sind. (Helv. chim. Acta 29. 1765—82. 2/12. 1946.) HELD. 1198

Paul E. Fanta und D. S. Tarbell, *2-Nitro-4-methoxyanilin (2-Nitro-p-anisidin)*. Die Darst. erfolgt durch Hydrolyse von *2-Nitro-4-methoxyacetanilid* (I) mit alkoh. KOH-Lösung. I wird durch Nitrierung von *p-Acetanisidid* (II) erhalten. — Zu einer Lsg. von 123 g *p*-Anisidin in 300 cm³ Eisessig u. 217 cm³ W. werden 350 g Eis zugegeben u. anschließend bei 0—5° 103 cm³ Acetanhydrid. Die kryst. M. von II wird durch Erwärmen gelöst. Nach Abkühlen auf 45° wird II mit 100 cm³ konz. HNO₃ nitrirt. I wird durch Köhlen im Eis auskryst. u. im Vakuum getrocknet, F. 116—116,5°; Ausbeute 158—168 g. — 160 g I u. 250 cm³ CLAISEN-Lauge (hergestellt aus 88 g KOH + 63 cm³ W., verd. mit Methylalkohol bis 250 cm³) werden 15 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Die dicke rote Paste wird mit

250 cm³ heißem W. digeriert u. das ausgeschiedene *2-Nitro-4-methoxyanilin* nach Abkühlen auf 0–5° abgetrennt u. im Vakuum getrocknet, F. 122,5–123°; Ausbeute 122 g. (Org. Synthesen 25. 78–80. 1945.) TROFIMOW. 1260

Alan A. Goldberg und Harold S. Turner, *Die Chloracetylierung des Guajacols*. Der Verlauf der Acetylierung des Guajacols (I) hängt sehr von den Reaktionsbedingungen ab. So entsteht bei der FRIESSchen Verschiebung des *Guajacolacetats* (II) mit AlCl₃ *4-Acetylguajacol* (III), während I u. Essigsäure in POCl₃ bei 100° *5-Acetylguajacol* (IV) liefern. Bei der Umlagerung von II mit ZnCl₂ wurden *4-, 5- u. 6-Acetylguajacol* erhalten. Aus I, Chloressigsäure (V) u. POCl₃ wurde bei erhöhten Temp. hauptsächlich *5-α,β-Dichlorvinylguajacolchloracetat* (VI) neben wenig *5-Chloracetylguajacolchloracetat* (VII) gewonnen. Die Bldg. von VI kann entweder über das Enol des zuerst entstandenen VII erfolgen oder durch Ersatz des Keto-Sauerstoffs in VII durch 2-Chloratome u. folgende Abspaltung von HCl.

Versuche: I wurde mit 3,5 Mol V u. 5,5 Mol POCl₃ in 3½ Stdn. von 110 auf 170° erwärmt u. 2½ Stdn. nacherhitzt. Zers. mit Eis. Der Chlf.-Extrakt gab 51% VI mit 1% VII, Kp. 155–195°, aus Ligroin-Ae. (20:9) umgelöst silberige Platten von VI, C₁₁H₉O₃Cl₃, F. 54–55°. Kp._{0,5–0,6} 176–184°. Bei verminderten Mengen V u. POCl₃, 155 bzw. 100° u. kürzeren Versuchszeiten bildete sich zwar mehr VII, aber doch immer VI. — Eine Lsg. von VI in Dioxan wurde zu 1,5 Mol 5 n NaOH gegeben u. bis zur homogenen Lsg. erwärmt. Nach Verdünnen u. Ansäuern wurde ausgeäthert. Das *5-α,β-Dichlorvinylguajacol* (VIII), C₉H₈O₂Cl₂, (Kp._{0,7} 140–142°), wurde gleich aus Ligroin-Ae.-Bzl. (100:15:5) umkryst., Prismen, F. 55–56°; VIII-Acetat, C₁₁H₁₀O₃Cl₂, silberige Platten aus Ligroin, F. 65,5–66,5°. — VIII-*p-Toluolsulfonat*, C₁₆H₁₄O₄Cl₂S, Nadeln aus Ligroin, F. 94–96°. — VIII-*p-Brombenzolsulfonat*, C₁₅H₁₁O₄Cl₂BrS, Nadeln aus Ligroin, F. 95°. — VIII-*p-Nitrobenzolsulfonat*, C₁₅H₁₁O₆NCl₂S, Platten aus Bzl.-Methanol, F. 84–85°. — Wenn rohes VI (Kp._{0,3} 155–195°) wie oben verseift wurde, ließ sich beim Umlösen des rohen VIII aus Ligroin-Ae.-Bzl. schwer lösl. *5-Chloracetylguajacol* abtrennen, C₉H₈O₃Cl, Nadeln aus Bzl., F. 121–122°. — Durch Kochen der methanol. Lsg. von VIII mit CH₃ONa u. CH₃J wurde *4-α,β-Dichlorvinylveratrol* (IX), C₁₀H₁₀O₂Cl₂, erhalten, Kp.₁ 147–149°. — IX wurde in wss. Suspension mit KMnO₄ zu *Veratrolsäure* (X) oxydiert, Nadeln aus Bzl., F. 180–182°. — IX wurde katalyt. (Pd-Tierkohle) zu *4-Äthylveratrol* hydriert, Kp.₁₄ 118 bis 120°. Dies gab bei Oxydation mit KMnO₄ X. — Eine alkoh. Lsg. von VIII lieferte beim Kochen mit C₂H₅ONa u. C₂H₅Br den Äthyläther von VIII, C₁₁H₁₂O₂Cl₂, Nadeln aus Ligroin, F. 74–76°. Dieser gab bei der Oxydation mit KMnO₄ *O-Äthylisovanillinsäure* (XI), Nadeln aus Bzl.-Toluol, F. 164–166°. — VII wurde nach CLEMMENSEN zu *5-Äthylguajacol* (XII) red., C₉H₁₂O₂, Platten aus Ligroin, F. 37,5–38,5°, Kp.₂ 78–82°. — VIII gab bei der CLEMMENSEN-Red. XII, das als Benzotat vom F. 53,5–55,5° identifiziert wurde. — Rohes *2-Nitro-4-methylanisol* wurde durch Dest. mit überhitztem Wasserdampf gereinigt u. in W. mit etwas HCl durch feines Eisenpulver red.; durch Dest. mit überhitztem Wasserdampf u. Ausäthern des Destillats erhielt man *2-Amino-4-methylanisol*, Kp.₂₉ 136–140°. Dies wurde diazotiert u. durch Eintragen in ein 150° heißes Gemisch von starker Na₂SO₄-Lsg. u. H₂SO₄, das von trockenem Dampf durchströmt wurde, in *5-Methylguajacol* (XIII) übergeführt, Kp.₃ 83–86°. — Dessen Äthyläther (XIV), C₁₀H₁₄O₂, wurde durch Erwärmen der Lsg. von XIII in Natronlauge mit Äthylsulfat hergestellt, Kp.₃₀ 120°, farbloses Öl. — Die Oxydation von XIII durch KMnO₄ gab XI. (J. chem. Soc. [London] 1946. 111–13. Febr. Bradford on Avon, Ward, Blenkinsop and Co.) LEHMSTEDT. 1285

W. W. Hartman und E. J. Rahrs, *p-Nitrobenzylacetat*. Die Darst. erfolgt durch Einw. von Na-Acetat auf *p-Nitrobenzylchlorid*. — Ein Gemisch von 250 g *p-Nitrobenzylchlorid*, 225 g geschmolzenem Na-Acetat u. 375 g Eisessig wird 8–10 Stdn. bei 160–170° unter Rückfluß erhitzt u. Essigsäure im Vakuum abdestilliert. Das feste Reaktionsgemisch wird mit 500 cm³ W. versetzt, zerkleinert u. filtriert. Das gebildete *p-Nitrobenzylacetat* wird aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert. Bläßgelbe Krystalle, F. 77–78°; Ausbeute 222–233 g. (Org. Synthesen 24. 79–80. 1944.) TROFIMOW. 1484

W. W. Hartman und E. J. Rahrs, *p-Nitrobenzylalkohol*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Darst. des Alkohols erfolgt durch Hydrolyse von *p-Nitrobenzylacetat*. — Eine Lsg. von 218 g *p-Nitrobenzylacetat* in 500 cm³ Methylalkohol wird mit 380 g 15%ig. NaOH-Lsg. verseift u. in 4,5 kg Eiswasser gegossen. Der gebildete *p-Nitrobenzylalkohol* wird aus heißem W. umkrystallisiert. Fast farblose Nadeln, F. 92–93°; Ausbeute 110–121 g. — In ähnlicher Weise erfolgt die Darst. von *p-Jodbenzylalkohol* ohne vorherige Trennung des Acetats. Ein Gemisch von 148 g *p-Jodbenzylbromid*, 52 g K-Acetat u. 750 cm³ A. wird 8 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Das Filtrat wird mit 33,6 g KOH versetzt u. die Lsg. 6 Stdn. gekocht, danach mit 2 Liter W. verd. u. das Öl in 500 cm³ Chlf. aufgenommen.

Nach Einengen auf 150 cm³ u. Abkühlen kryst. *p*-Jodbenzylalkohol aus. F. 70—72°; Ausbeute 95—100 g. (Org. Syntheses 24. 81—82. 1944.) TROFIMOW. 1484

S. M. Tsang, Ernest H. Wood und John R. Johnson, *o*-Nitrobenzaldehyd. Die Darst. erfolgt durch Einw. von CrO₃ auf *o*-Nitrotoluol in Eisessig u. Acetanhydrid u. anschließende Hydrolyse des gebildeten *o*-Nitrobenzaldehyddiacetats (I). — Zu einer eisgekühlten Lsg. von 600 g Eisessig, 585 cm³ Acetanhydrid u. 50 g *o*-Nitrotoluol werden langsam 156 g konz. H₂SO₄ u. nach Abkühlen auf 5° 100 g CrO₃ in kleinen Mengen innerhalb 2 Stdn. zugegeben, die Temp. soll unter 10° liegen. Nach 5 Stdn. wird das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen, der gebildete ölige Nd. von I abgetrennt, mit 500 cm³ 2%ig. Na₂CO₃-Lsg. behandelt u. mit 150 cm³ PAe. digeriert. F. 87—88°, Ausbeute 21—22 g. — Eine Suspension von 51,6 g I in 500 g konz. HCl, 450 cm³ W. u. 80 cm³ A. wird ³/₄ Stde. gerührt u. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf 0° wird *o*-Nitrobenzaldehyd abgetrennt u. mit Dampf dest.; F. 44—45°, Ausbeute 23,7 g. (Org. Syntheses 24. 75—78. 1944.)

TROFIMOW. 1531

C. F. H. Allen und J. van Allan, *Phenylmethylglycidester*. Die Darst. dieses Esters erfolgt durch Kondensation von Halogenester mit Keton durch Einw. von NaNH₂. — Zu einem Gemisch von 120 g Acetophenon, 123 g Äthylchloracetat u. 200 cm³ Bzl. werden innerhalb 2 Stdn. bei 15—20° 47,2 g NaNH₂ zugegeben, 2 Stdn. bei Raumtemp. gerührt u. das Ganze auf 700 g zerkleinertes Eis gegossen. Die Esterschicht wird mit schwach essigsaurem W. gewaschen u. nach Abtreiben des Bzl. im Vakuum abdestilliert. Kp.₃ 111 bis 114°, Kp.₁₂ 147—149°, Kp.₂₀ 153—159°, Kp.₇₆₀ 272—275° (Zers.); Ausbeute 128—132 g. (Org. Syntheses 24. 82—84. 1944.)

TROFIMOW. 1535

C. F. H. Allen und J. van Allan, *α*-Phenylpropionaldehyd (*Hydratropaaldehyd*). (Vgl. vorst. Ref.) Der Aldehyd wird bei der Hydrolyse des Phenylmethylglycidesters (I) erhalten. — 133 g I werden unter Rühren zu einer Lsg. von 15,5 g Na in 300 cm³ A. gegeben u. durch Zugabe von 15 cm³ W. das Na-Salz ausgeschieden. F. 255—256° (Zers.); Ausbeute 102—108 g. Das Salz wird mit einer Lsg. von 56 cm³ konz. HCl in 300 cm³ W. vermischt u. das Gemisch leicht erwärmt. Der gebildete Aldehyd wird mit 150 cm³ Bzl. aufgenommen u. im Vakuum dest.; Kp.₄ 73—76°, Kp.₁₀ 90—93°; Ausbeute 56—60 g. (Org. Syntheses 24. 87—88. 1944.)

TROFIMOW. 1535

Nathan Levin und Walter H. Hartung, *ω*-Chlorisonitrosoacetophenon. Die Darst. erfolgt durch Einw. eines Nitrats auf *Phenacylchlorid* (I). — I wird nach FRIEDEL-CRAFTS aus 234 g Bzl. u. 79,5 g Chloracetylchlorid in Ggw. von 103 g AlCl₃ hergestellt. Kp.₄ 120 bis 125°; F. 56—57°. — In eine Lsg. von 15,4 g I in 100 cm³ Ae. wird HCl eingeleitet u. in kleinen Mengen unter Rühren 11,8 cm³ *n*-Butylnitrit zugegeben. Nach Stehen über Nacht wird das Lösungsm. abdest. u. der Rückstand bei 40—50 mm eingengt. Das gelbe, kryst. *ω*-Chlorisonitrosoacetophenon wird im Vakuum über konz. H₂SO₄, Na₂CO₃ u. CaCl₂ getrocknet u. aus Bzl. + CCl₄ (1:3) umkrystallisiert. Schneeweiße Krystalle, F. 132 bis 133°; Ausbeute 15—15,7 g. — Es kann auch Isopropylnitrat verwendet werden. (Org. Syntheses 24. 25—28. 1944.)

TROFIMOW. 1577

William A. Waters, *Von ω*-Chloracetophenon abgeleitete Amide. Zahlreiche 3 u. 4-Acylamido-*ω*-chloracetophenone wurden dargestellt, um den Einfl. der Länge der Acylseitenkette auf Reizwrkg. in wss. Lsg. u. tränenreizenden Effekt zu studieren. Mit steigender Kettenlänge nehmen beide Effekte stark ab.

Versuche: 3-Acylamido-*ω*-chloracetophenone: Propionyl-, F. 136°; *n*-Butyryl-, F. 93°; Isobutyryl-, F. 136°; *n*-Valeryl-, F. 95°; Isohexoyl-, F. 106°; *n*-Octoyl-, F. 96°; *n*-Pelargonyl-, F. 91°; *n*-Lauryl-, F. 96°; Myristyl-, F. 100°; Undecenoyl-, F. 92°; *β*-Chlorpropionyl-, F. 145°. — 4-Acylamido-*ω*-chloracetophenone: Propionyl-, F. 208°; *n*-Butyryl-, F. 178°; Isobutyryl-, F. 149°; *n*-Valeryl-, F. 175°; Isohexoyl-, F. 171°; *n*-Octoyl-, F. 127°; *n*-Pelargonyl-, F. 116°; *n*-Lauryl-, F. 114°; Myristyl-, F. 119°; Stearyl-, F. 111°; Undecenoyl-, F. 105°; *β*-Chlorpropionyl-, F. 201°. (J. chem. Soc. [London] 1946. 966. Okt. Minist. of Supply, Chem. Defence Res. Dep.)

K. FABER. 1577

W. W. Hartman und L. J. Roll, *Acetylbenzoyl* (1-Phenyl-1,2-propandion). Darst. durch Hydrolyse von Isonitrosopropiophenon (I) mit H₂SO₄. — Ein Gemisch aus 50 g I u. 500 g 10%ig. H₂SO₄ wird 6 Stdn. mit Wasserdampf destilliert. Im Destillat wird die untere gelbe Schicht von Diketon abgetrennt, die wss. Schicht mit Ae. extrahiert. Nach Trocknen mit Na₂SO₄ wird *Acetylbenzoyl* im Vakuum dest., Kp.₂₀ 114—116°; Ausbeute 30—32 g. (Org. Syntheses 23. 1—2. 1943.)

TROFIMOW. 1596

Charles C. Price und Edwin Krebs, *p*-Nitrobenzoylperoxyd. Die Darst. erfolgt aus *p*-Nitrobenzoylchlorid (I) u. Na₂O₂. — Zu einem Gemisch aus 100 cm³ W. u. 10 g Na₂O₂ wird bei 0—5° unter Rühren tropfenweise eine Lsg. von 37 g I in 100 cm³ trockenem Toluol zugegeben. Der Nd. wird mit 200 cm³ kaltem W. gewaschen, F. 155—156°; Ausbeute 29 g; aus Toluol schwach gelb glitzernde Nadeln. (Org. Syntheses 23. 65—67. 1943.)

TROFIMOW. 1614

Henry Gilman und Leo Tolman, *Die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der Organometallverbindungen*. 63. Mitt. *Die Metallierung von Cumol durch Äthylkalium*. Unter den durch Metallierung von Cumol (I) mit Äthylkalium u. nachfolgende Behandlung mit festem CO₂ erhaltenen Säuren wird *Phenylidimethylsigsäure*, C₆H₅(CH₃)₂C-COOH nachgewiesen. Möglicherweise tritt daneben noch Metallierung von I in o- u. p-Stellung ein, wie sie von MORTON, MASSENGALE u. BROWN (C. 1947. 29) bei der Metallierung von I mit Amylnatrium festgestellt wurde. *p*-Isopropylbenzoesäure kann bequem in 49%ig. Ausbeute durch Carbonisieren von *p*-Isopropylphenylmagnesiumbromid erhalten werden.

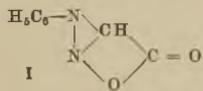
Versuche: *Phenylidimethylsigsäure* (II) aus *Diäthylquecksilber*, K u. I durch 10 Std. Rühren bei Raumtemp., Zugabe von festem CO₂, Fällung der Säuren, aus PAe. kryst., Rohausbeute 19%, nach Reinigung aus PAe. F. 76–77° (J. Amer. chem. Soc. 68. 522. März 1946. Ames, Ia., Iowa State Coll., Dep. of Chem.) K. FABER. 1619

H. E. Charter, R. L. Frank und H. W. Johnston, *Carbobenzoxycchlorid und Derivate*. *Benzylchlorformiat* (I). Durch Einw. von Phosgen auf Benzylalkohol. — 500 g Toluol werden bei 0° mit 109 g Phosgen gesättigt. Zu dieser Lsg. werden langsam 108 g Benzylalkohol zugegeben, nach 2 Stdn. wird die Lsg. im Vakuum bei 60 mm konzentriert. Der Rückstand von 200–220° enthält 155–160 g I. — *Benzylcarbamal* (II). Durch Zugabe von I zu konz. NH₄OH. Der Nd. von II wird mit kaltem W. gewaschen u. im Vakuum getrocknet. F. 87°, aus Toluol. — *Carbobenzoxylglycin* (III). Zu einer Lsg. von 7,5 g Glycin in 50 cm³ 2n NaOH werden bei 0° unter Rühren 17 g I u. 25 cm³ 4n NaOH zugegeben. Die wss. Schicht wird mit Ae. extrahiert, nach Kühlen bei 0° wird das aus der wss. Schicht ausgeschiedene III abgetrennt, mit W. gewaschen, an der Luft getrocknet. F. 120° aus Chf.; Ausbeute 18–19 g. (Org. Syntheses 23. 13–16. 1943.) TROFIMOW. 1627

Alfred Russell und W. G. Tebbens, *2,6-Dimethoxybenzonitril*. Die Darst. von *2,6-Dimethoxybenzonitril* (I) erfolgt über *2-Nitro-6-methoxybenzonitril* (II) aus *m*-Dinitrobenzol (III) durch Einw. von alkoh. KCN-Lsg. — Zu einer Lsg. von 500 g III in 7,5 Liter absol. CH₃OH wird bei 40° unter Rühren eine Lsg. von 230 g KCN in 400 cm³ W. zugegeben. Nach 3 Tagen wird der Nd. filtriert, das Filtrat mit 60 Liter kaltem W. verd. u. nach 24 Stdn. der braune Schlamm abfiltriert u. getrocknet. Die beiden Ndd. werden 3 mal mit je 500 cm³ Chf. extrahiert, der Extrakt auf 500 cm³ eingengt u. II mit 1 Liter PAe. ausgefällt. Rotes Pulver, Ausbeute 120–125%; F. 148–157°. — II wird 2 Stdn. mit einer Lsg. von 75 g KOH in 1,9 Liter CH₃OH gekocht, die Lsg. auf 400 cm³ eingengt u. in 4 Liter W. gegossen. Das ausgeschiedene Nitril wird aus 300 cm³ Chf. u. 500 cm³ PAe. umkrystallisiert; nadelförmige Krystalle; Ausbeute 75–86 g; F. 116–117°. (Org. Syntheses 22. 35–36. 1942.) TROFIMOW. 1640

Ronald A. Eade und J. Campbell Earl, *Die Sydnone*. Eine neue Klasse von Verbindungen mit zwei zusammenhängenden Stickstoffatomen. Zu der von EARL u. MACKNEY (J. chem. Soc. [London] 1935. 899) aus *N*-Nitrosophenylglycin u. Acetanhydrid hergestellten Verb., der die Struktur I zugeschrieben wurde, werden einige Analoge auf demselben Wege dargestellt. Die Struktur dieser nunmehr als *Sydnone* bezeichneten Verb. ist noch zweifelhaft. Bei der Hydrolyse mit HCl zerfallen sie in CO₂ u. substituierte Phenylhydrazine.

Versuche (Ausbeuten in Klammern): *o*-Methoxyphenylglycinäthylester, aus *o*-Methoxyanilin mit Chloressigsäureäthylester, 5 Stdn. Rückfluß, schnell dunkel werdendes Öl, Kp.₁₅ 177–178° (50%); *p*-Nitrobenzoylderiv., C₁₈H₁₈O₆N₂, Krystalle aus A., F. 123°; — *o*-Äthoxyphenylglycinäthylester, wie oben, Kp.₁₈ 183–184° (44%); *p*-Nitrobenzoylderiv., C₁₈H₂₀O₆N₂, Krystalle aus A., F. 127°. — *m*-Methoxyphenylglycinäthylester, C₁₁H₁₅O₃N, aus *m*-Anisidin u. Bromessigsäureäthylester (II) wie oben, F. 39–40°, Kp.₂₄ 199° (49%); *p*-Nitrobenzoylderiv., C₁₈H₁₈O₆N₂, Krystalle aus A., F. 130–131°. — *m*-Nitrophenylglycinäthylester, C₁₀H₁₂O₄N₂, aus *m*-Anisidin mit II, Krystalle aus A., F. 87–88° (83%). — *β*-Naphthylglycinäthylester, Krystalle aus A., F. 87° (34%). — *m*-Methoxyphenylglycin, C₉H₁₁O₃N, aus dem Ester durch Hydrolyse, Krystalle aus W., F. 85–86°. — *α*-Naphthylglycin, nach BISCHOFF u. NASTVOGEL (Ber. dtsh. chem. Ges. 22. [1889.] 1808), Krystalle, F. 192°. — *N*-Nitroso-*N*-(*o*-methoxyphenyl)-glycin, C₉H₁₀O₄N₂, aus *o*-Methoxyphenylglycin mit wss. NaNO₂-Lsg. in verd. HCl, Krystalle aus wss. A., F. 82–83° (Zers.) (95%). — *N*-Nitroso-*N*-(*o*-äthoxyphenyl)-glycin, C₁₀H₁₂O₄N₂, analog, Krystalle aus verd. A., F. 94,5 bis 95,5° (Zers.) (85%). — *N*-Nitroso-*N*-(*p*-methoxyphenyl)-glycin, C₉H₁₀O₄N₂, Krystalle aus verd. A., F. 121,5° (Zers.) (91%). — *N*-Nitroso-*N*-(*m*-methoxyphenyl)-glycin, C₉H₁₀O₄N₂, Krystalle, F. 92–93° (90%). — *N*-Nitroso-*N*-(*m*-nitrophenyl)-glycin, C₈H₇O₅N₃, Krystalle aus verd. A., F. 160–161° (Zers.) (76%). — *N*-Nitroso-*N*-(*o*-nitrophenyl)-glycin, C₈H₇O₅N₃, Krystalle durch Fällen des Na-Salzes, F. 112–113° (Zers.). — *N*-Nitroso-*N*-(*p*-nitrophenyl)-



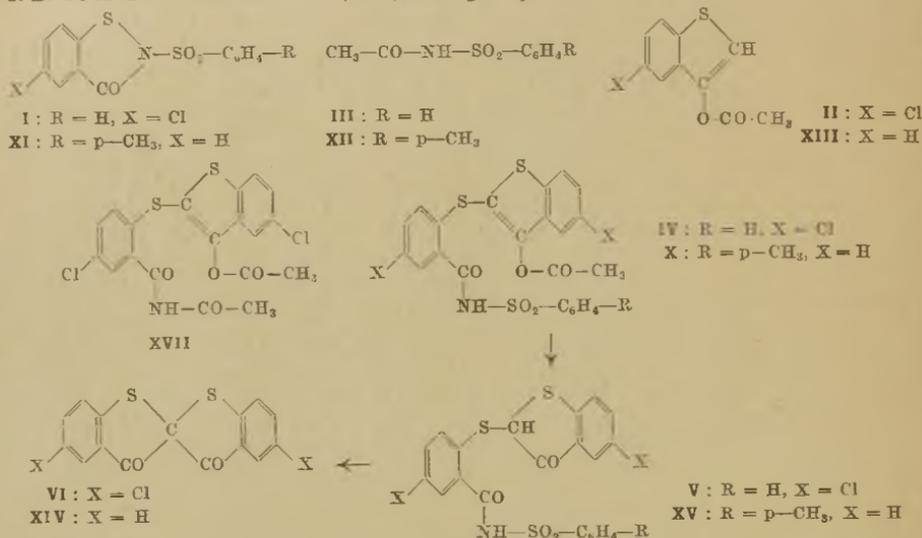
glycin, $C_5H_7O_2N_2$, Krystalle aus verd. A., F. 147,5° (Zers.). — *o*-Methoxyphenylsydnon, $C_9H_9O_2N_2$, aus *N*-Nitroso-*N*-(*o*-methoxyphenyl)-glycin u. Acetanhydrid durch mehrtägiges Stehenlassen bei 20°, Krystalle aus A., F. 96,5–97,5°. — *m*-Methoxyphenylsydnon, $C_9H_9O_2N_2$, Krystalle, F. 136,5–137,5°. — *p*-Methoxyphenylsydnon, $C_9H_9O_2N_2$, Krystalle aus A., F. 125–126° (Zers.). — *o*-Äthoxyphenylsydnon, $C_{10}H_{10}O_2N_2$, Krystalle aus verd. A., F. 102° (Zers.). — β -Naphthylsydnon, $C_{12}H_9O_2N_2$, Krystalle aus A., F. 159° (Zers.). — *o*-Nitrophenylsydnon, $C_8H_7O_4N_2$, Krystalle aus A., F. 147,5°. — *m*-Nitrophenylsydnon, $C_8H_7O_4N_2$, Krystalle aus A., F. 139–140° (Zers.). — *p*-Nitrophenylsydnon, $C_8H_7O_4N_2$, Krystalle aus Butylacetat, F. 187–188° (Zers.). — *o*-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat, aus *o*-Nitrophenylsydnon mit wss.-alkoh. HCl, 10 Min. Rückfluß, Krystalle, F. 200–201° (Zers.) (90%). — Benzaldehydnitrophenylhydrazon, aus vorst., Krystalle, F. 191,5°. — *m*-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat, aus dem Sydnon wie oben, F. 195–197° (90%). — Benzaldehyd-*m*-nitrophenylhydrazon, Krystalle, F. 130° (90%). — Benzaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon, aus dem nicht isolierten Hydrolyseprod. des Sydnons mit Benzaldehyd, Krystalle, F. 190–191°. — β -Naphthylhydrazinchlorhydrat, Krystalle, F. 240° (92%). — *p*-Nitrobenzaldehyd-*o*-methoxyphenylhydrazon, $C_{15}H_{13}O_4N_2$, Krystalle aus A., F. 160°. — *p*-Nitrobenzaldehyd-*m*-methoxyphenylhydrazon, $C_{14}H_{13}O_4N_2$, Krystalle, F. 153,5–154,5°. — *p*-Nitrobenzaldehyd-*p*-methoxyphenylhydrazon, $C_{14}H_{13}O_4N_2$, Krystalle, F. 176,4–177,5°. — *p*-Nitrobenzaldehyd-*o*-äthoxyphenylhydrazon, $C_{15}H_{15}O_4N_2$, Krystalle, F. 134–135°. (J. chem. Soc. [London] 1946. 591–93. Juli. Sidney, Univ.) K. FABER. 1748

H. Keller, R. Pasternak und H. v. Halban, Über die stereoisomeren Dibenzoyläthylene und ihre Dihydraterbindungen. Die Spektren des *cis*- u. *trans*-Dibenzoyläthylens (I u. II) unterscheiden sich in ihrer Form nur wenig. Das von II ist gegen das von I um ca. $45 \cdot 10^{12}$ Frequenzeinheiten nach längeren Wellen hin verschoben. I kann nur durch Reagenzien in II umgewandelt werden, während II nur durch Licht in I überzuführen ist. I u. II zeigen bei der Red. an der tropfenden H_2 -Hg-Elektrode eine bei positiveren Potentialwerten (C=C-Bindung) u. eine bei hohen negativen Werten (CO-Gruppen) eintretende Stufe. Die den CO-Gruppen entsprechenden Halbstufenpotentiale sind bei I, II u. Dibenzoyläthan (III) annähernd gleich. II wird bei relativ niedrigeren negativen Potentialen als I reduziert. I gibt bei der katalyt. Hydrierung (Pt) III, II dagegen je nach den Bedingungen verschied. Prodd.: es konnte eine Substanz IV, $C_{22}H_{28}O_4$, vermutlich 1,2-Diary-1,2-diphenyl-4,5-dibenzoylcyclohexan, isoliert werden. Die Spektren von III u. IV haben ähnliche Form, nur ist das von IV gegen III um ca. denselben Betrag wie II gegen I nach langen Wellen verschoben. Die Polarogramme von III u. IV weisen je 1 Stufe bei gleicher Stufenhöhe auf. In IV wurde akt. H nachgewiesen; die Werte waren aber zu niedrig, wohl wegen des tertiär gebundenen Hydroxyls. Acetylierung von IV gelang nicht. Die Halbstufenpotentiale von III u. IV sind ungefähr ebenso verschieden wie die der CO-Bindungen von I u. II. II bildet im Gegensatz zu I mit III u. mit IV Mischkrystalle.

Versuche: Eine Lsg. von 2 g II in 100 cm³ A. wurde mit einer Hg-Dampf-Lampe bis zum Verschwinden der gelben Farbe belichtet u. eingeengt. I, $C_{16}H_{18}O_2$, Krystalle aus A., F. 135°. — I u. Hydrazinhydrat in Eisessig gab 3,6-Diphenylpyridazin, $C_{16}H_{12}N_2$, F. 221°. — IV, $C_{22}H_{28}O_4$, Krystalle aus A., F. 163°. — I ging bei Hydrierung (in Essigester, Pt-Katalysator) in III über, $C_{16}H_{14}O_2$, F. 145–146° (aus Alkohol). — III gab beim Erwärmen mit konz. HCl 2,5-Diphenylfuran, F. 91°. Mit Hydrazinhydrat wurde das 3,6-Diphenylpyridazindihydrid hergestellt, $C_{12}H_{14}N_2$, F. 202°. — Die Aufnahme der Polarogramme erfolgte im wesentlichen nach den Methoden von HEYROVSKY (H., Polarographie [1941]). Als Zusatzelektrolyt wurde 0,01 n $(CH_3)_4NBr$ -Lsg. benutzt, die Substanz wurde $1 \cdot 10^{-3}$ mol in 80%ig. A. angewandt. (Helv. chim. Acta 29. 512–20. 30. 4. 1946. Zürich, Univ., Physikal.-chem. Inst.) LEHMSTEDT. 2548

F. S. Fowkes und Ernest W. McClelland, Die Reaktion einiger Arylsulfonylbenzisothiazolone mit Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat. In 1-Stellung substituierte Benzisothiazolone zeichnen sich auf Grund der schwachen S-N-Bindung durch eine besondere Reaktionsfähigkeit gegen Essigsäureanhydrid u. K-Acetat aus (vgl. auch z. B. BARTLETT, HART u. MCCLELLAND, C. 1939. II. 1865; 1940. II. 760). Dieser schwächende Einfl. wird von einer 1-ständigen Arylsulfonylgruppe u. von einem zum S-Atom *p*-ständigen Kern-Cl-Atom in starkem Maße ausgeübt. So liefert 4-Chlor-1-benzisulfonylbenzisothiazolon (I) mit Essigsäureanhydrid u. K-Acetat 5-Chlor-3-acetyryl-1-thionaphthen (II), *N*-Acetylbenzolsulfonamid (III) u. eine Verb., für die die Konst. IV ermittelt werden konnte. Die Entstehung von IV ist auf die Umsetzung von I mit während der Rk. gebildetem II zurückzuführen, was durch seine Synth. aus diesen Komponenten bewiesen werden konnte. Durch Verseifen der CH_2CO -Gruppe u. Abspalten der Benzolsulfonamidgruppe liefert IV über das Keton V eine Verb. der Konst. VI, die auch bei der Synth. von IV als Nebenprod. entsteht. VI konnte aus II u. 4-Chlor-1-acetylbenzisothiazolon (VII) eben-

falls synthetisiert werden. Während die 1-ständige Arylsulfonylgruppe die beschriebene Spaltung des Thiazolringes auch allein begünstigt, ist der Einfl. des Cl-Atoms allein, z. B. beim 4-Chlorbenzothiazolon (VIII), nur gering.



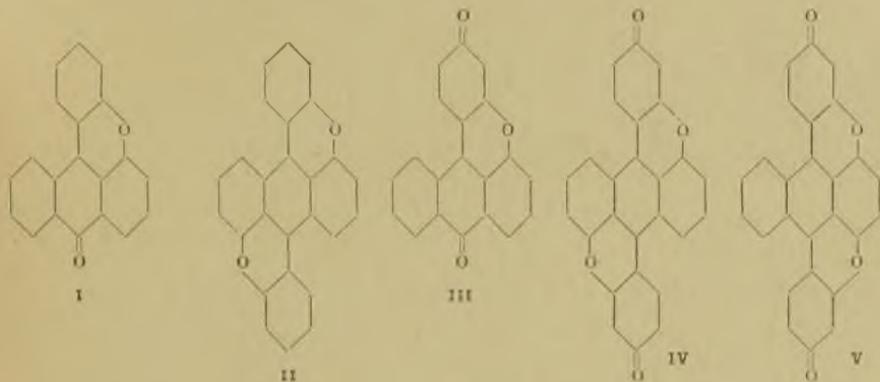
Versuche: IV, C₂₃H₁₅O₅NCl₂S₃, durch Wasserdampfdest. des aus I mit K-Acetat u. Essigsäureanhydrid bei 90° erhaltenen Reaktionsprod. als in W. unlösl. Rückstand, neben III, vom F. 126°, im wss. Anteil u. II im wss. Destillat, aus Essigsäure Nadeln, F. 223°. — 5-Chlor-3-oxy-1-thionaphthen-1,1-dioxyd, aus IV in Essigsäure mit H₂O₂ bei 100° u. Konzentrieren im Vakuum; Phenylhydrazon, aus Essigsäure gelbe Nadeln, F. 290—292°. — 4-Chlor-1-phenylbenzisothiazolon (IX), durch Kochen der aus IV in sd. Anilin erhaltenen Verb. vom F. 253° (aus Aceton Nadeln) in Nitrobenzol, aus Essigsäure, F. 180°. — VI, C₁₅H₉O₂Cl₂S₂, in sd. Pyridin als Nd., aus Toluol gelbe Prismen, F. 266—268°. — V(?), C₂₁H₁₃O₄NCl₂S₃, durch Verseifen von IV mit 2nNaOH bei 45° (10 Min.), aus A. u. PAe. Nadeln, F. 184°; liefert mit sd. Essigsäureanhydrid IV u. in sd. Toluol Benzolsulfonamid u. VI. — VI, aus I u. 5-Chlor-3-oxy-1-thionaphthen in sd. Bzl. in Ggw. von Piperidin u. Extrahieren des Reaktionsprod. mit A. als Rückstand, neben V aus der alkoh. Lsg. durch Konzentrieren, das durch Acetylieren in IV übergeführt werden konnte. VI besser aus II u. VII unter den gleichen Bedingungen. — X, C₂₄H₁₉O₅NS₃, wie IV aus 1-p-Toluolsulfonylbenzisothiazolon (XI) neben N-Acetyl-p-toluolsulfonamid (XII), vom F. 136°, u. 3-Acetoxy-1-thionaphthen (XIII), aus Essigsäure Prismen, F. 203°. — XIV, C₁₅H₉O₂S₂, aus X in sd. Pyridin, aus A. gelbe Prismen, F. 176°. — XV, C₂₂H₁₇O₄NS₃, aus X durch Verseifen, aus Bzl. Prismen, F. 149°, aus A. ein Monoalkoholat, Nadeln vom F. 112°; liefert in sd. Xylol XIV. — X, durch Acetylieren der bei 50° in Bzl. aus 3-Oxy-1-thionaphthen u. XI (+ wenig Piperidin) erhaltenen Verb. vom F. 112° (aus A.) mit Essigsäureanhydrid, F. 203°. — XIV, aus XIII u. XI in Toluol (+ wenig Piperidin) bei 100°, aus Toluol, F. 176°. — 5-Chlor-3-acetamino-1-thionaphthen (XVI), C₁₀H₈ONClS, aus VIII mit Essigsäureanhydrid + K-Acetat bei 105°, aus dem unlösl. Rückstand der Wasserdampfdest. durch Extraktion mit A.; aus A. Nadeln, F. 208—210°, neben II, vom F. 67°, 5-Chlor-3-oxy-2-acetyl-1-thionaphthen, vom F. 166°, u. einer in A. unlösl. Verb. der Konst. XVII, C₁₉H₁₃O₄NCl₂S₂, aus Essigsäure Nadeln, F. 254°. II, Spuren von 5-Chlor-2-acetyl-1-thionaphthen, XVI, u. XVII entstehen auch analog aus 4-Chlor-1-acetylbenzisothiazolon (XVIII). Die Kondensation von XVIII u. 5-Chlor-3-oxy-1-thionaphthen liefert XVII. — 4-Chlor-1-phenylbenzisothiazolon, C₁₃H₈ONClS, aus der durch Chlorieren von 2-Thiobenzoesäure in CCl₄ erhaltenen Säure in Pyridin mit Anilin, aus Essigsäure Platten, F. 179°. — III, C₈H₉O₃NS, aus Benzolsulfonamid in sd. Essigsäureanhydrid mit K-Acetat, aus verd. Essigsäure Nadeln, F. 127°. — XII, C₉H₁₁O₂NS, analog, F. 136°. (J. chem. Soc. [London] 1945, 405—07. Juni. London, King's Coll.) GOLD. 3133

Eugene H. Woodruff, 4-Methylcumarin. Die Darst. erfolgt durch Kondensation von Phenol u. Acetessigester mit AlCl₃ in Nitrobenzollösung. — 188 g Phenol, 268 g Acetessigester u. 300 cm³ Nitrobenzol werden bei 100° erhitzt u. unter Rühren eine Lsg. von 532 g AlCl₃ in 2,1 Liter Nitrobenzol innerhalb 30—45 Min. zugegeben. Die Reaktionstemp. wird

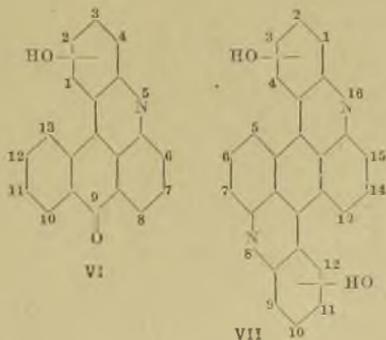
nun 3 Stdn. bei 130° gehalten. Nach Abkühlen wird die Lsg. mit 500 cm³ HCl (1:1) angesäuert u. mit Dampf 200 cm³ überdestilliert. Das heiße Gemisch wird im Scheidetrichter getrennt u. die Nitrobenzolschicht im Vakuum destilliert. Fraktion Kp.₁₅ 180—195° wird aus Pae. + Bzl. umkryst., F. 83—84°; Ausbeute 128—176 g. (Org. Syntheses 24, 69—72. 1944.)

TROFIMOW. 3254

A. H. Cook und W. Waddington, *Versuche in der Coeroxen- und Coeramidinreihe*. Während *Coeroxenon-9* (I) u. *Coerdioxen* (II) durch Cyclisieren von 1-Mono- oder 1,5-Diaryloxyanthrachinonen leicht erhalten werden können (vgl. z. B. DECKER, Liebigs Ann. Chem. 356, [1907.] 319), findet bei 1-Mono- u. 1,5-Bis-*m*-methoxyphenoxyanthrachinon der Ringschluß zu *Coeroxenon-3,9* (III) u. *Coerdioxenon-2,10* (IV) nur unter gleichzeitiger Entmethylierung statt (vgl. KING, J. chem. Soc. [London] 1934. 1064). Die mit H₂SO₄ erhaltenen Prodd. sind S-haltig u. die mit ZnCl₂ dargestellten enthalten Cl; Diacetyl- u. Dimethylderiv. können nicht gewonnen werden. *Cis-Coerdioxenon* (V) entsteht auf einem analogen Wege. Die gleiche Entmethylierung findet auch in der Coeramidon- u. Coerdiamidinreihe statt. So liefern die 1-Anisidinoanthrachinone u. die 1,5-Bisanisidinoanthrachinone unter den bekannten Ringschlußbedingungen mit H₂SO₄, ZnCl₂, NaAlCl₄ oder Säurechloriden in Nitrobenzol die *Oxycoeramidone* (VI) u. die *Dioxycoerdiamidine* (VII). Mit ZnCl₂ in Eisessig findet eine Entmethylierung nicht statt (DRP. 126 444, Fndl. VI. 419). Die leichte Abspaltbarkeit der CH₃-Gruppen kann auf den stark sauren Charakter der OH-Gruppen in VI u. VII zurückgeführt werden.



Versuche: Lösungsfarbe in konz. H₂SO₄ in (). — *5-Amino-1-m-methoxyphenoxyanthrachinon*, C₂₁H₁₅O₄N, aus *m*-Methoxyphenolnatrium u. 1-Chlor-5-aminoanthrachinon bei 160—170°, aus Eisessig u. A. cremefarbene Prismen, F. 176 bis 176,5°. — *1,5-Bis-p-methoxyphenoxyanthrachinon*, C₂₈H₂₀O₆, (fuchsinrot) aus 1,5-Dichloranthrachinon u. Hydrochinonmonomethyläther in sd. Nitrobenzol. in Ggw. von K₂CO₃ u. Cu-Pulver, aus Eisessig orange Platten, F. 226°. — *1-p-Methoxyphenoxyanthrachinon*, C₂₁H₁₄O₄, (fuchsinrot) aus Eisessig oder A. Platten, F. 161,5°. — *1-o-Methoxyphenoxyanthrachinon*, C₂₁H₁₄O₄, (purpurrot) gelbe Prismen, F. 208°. — *1,5-Bis-o-methoxyphenoxyanthrachinon*, C₂₈H₂₀O₆, (purpurrot) mit Guajacol, Na₂CO₃ u. Cu-Pulver bei 200°, aus Eisessig gelbe Nadeln, F. 186°. — *1,4-Bis-m-methoxyphenoxyanthrachinon*, C₂₈H₂₀O₆, (fuchsinrot) aus 1,4-Dichloranthrachinon u. *m*-Methoxyphenol in wss. NaOH bei 160—170°, aus Eisessig goldgelbe Nadeln, F. 149,5°. — V, C₂₆H₁₂O₄, aus dem Letztgenannten in 75%ig. H₂SO₄ bei 170° u. Extrahieren des mit W. gefällten Prod. mit Aceton, Nadeln, Zers. bei 280—290°, löst sich fuchsinrot in Chlf., Aceton u. Nitrobenzol. — *1-o-Anisidinoanthrachinon* (VIII), C₂₁H₁₅O₃N, (olivgrün) aus 1-Chloranthrachinon, *o*-Anisidin, K-Acetat u. Cu-Pulver am Rückfluß, aus Aceton rotbraune Platten, aus A. purpurrote Prismen, F. 177°. — *1-m-Anisidinoanthrachinon* (IX), C₂₁H₁₅O₃N, (gelb) aus A. purpurrote Nadeln, F. 135—138°. — *1-p-Anisidinoanthrachinon* (X), C₂₁H₁₅O₃N, (grüngelb) analog unter Verwendung von K₂CO₃ in sd. Nitrobenzol, aus Bzl. braune Nadeln, F. 153—154°. — *1-p-Anisidino-*



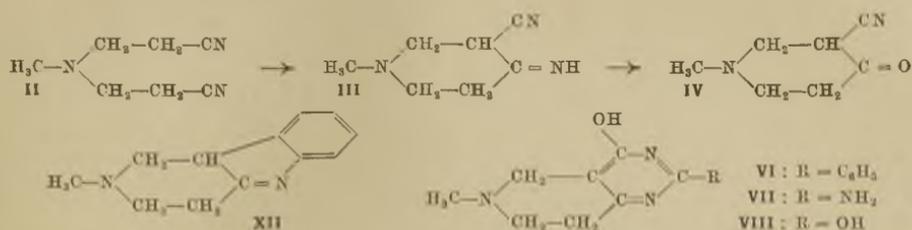
4-benzamidoanthrachinon (XI), C₂₈H₂₀O₄N₂, (purpurfarben) aus Bzl., Aceton oder Essigsäure purpurfarbene Nadeln, F. 255—256°. — 1-m-Anisidino-4-benzamidoanthrachinon (XII), C₂₈H₂₀O₄N₂, (grün) aus Bzl. purpurfarbene Nadeln, F. 202°. — 5-Chlor-1-p-anisidinoanthrachinon, C₂₁H₁₄O₃NCl, unter Verwendung von K-Acetat in sd. Anisol, aus Essigsäure purpurfarbene Mikrokrystalle, F. 157°. — 5-Chlor-1-o-anisidinoanthrachinon, C₂₁H₁₄O₃NCl, aus Aceton, A. oder Essigsäure purpurrote Platten, F. 164°. — 1.4-Di-p-anisidinoanthrachinon, C₂₈H₂₂O₄N₂, (blau, beim Erwärmen blau-purpur, beim Verdünnen grün) aus Essigsäure blaue Nadeln, F. 230°. — 1.5-Di-o-anisidinoanthrachinon (XIII), C₂₈H₂₂O₄N₂, (grün, beim Erwärmen purpurfarben) aus Essigester oder Essigsäure purpurfarbene Nadeln, F. 210°. — 1.5-Di-m-anisidinoanthrachinon (XIV), C₂₈H₂₂O₄N₂, (grün → purpurfarben) aus Essigsäure rotbraune Nadeln, F. 192°. — 1.5-Di-p-anisidinoanthrachinon, C₂₈H₂₂O₄N₂, (grün) aus Bzl. braune Nadeln, F. 243°. — 4-VI, C₂₀H₁₁O₂N, aus VIII in 75%ig H₂SO₄ bei 160° (3 Stdn.), Fällen mit Eis u. Umlösen aus NH₃, aus wss. Pyridin u. Sublimieren im Hochvakuum bei 270°, braune Nadeln F. 290°, sintert bei 280°; in Alkalien blau, nach der Red. mit Hydrosulfit rot. — 1-(oder 3)-VI, C₂₀H₁₁O₂N, aus IX, aus wss. Pyridin braunes Pulver, F. 310° (Zers.); in Alkalien grünbraun, mit Hydrosulfit cremefarben. — 2-VI, C₂₀H₁₁O₂N, aus X in 74%ig. H₂SO₄ bei 160° oder mit NaAlCl₄ bei 160° (15 Min.), purpurfarbene Pulver, sintert bei 290—295°; in Alkalien blau, mit Hydrosulfit oder Zn-Staub cremefarben. — 1-(oder 3)-Oxy-8-benzamidoceeramidon-9, C₂₇H₁₆O₃N₂, (purpurrot) aus XII, neben Benzoessäure, als braunes Sublimat bei der Hochvakuumsublimation, F. >350°. — 2-Oxy-8-benzamidoceeramidon (XIV), C₂₇H₁₆O₃N₂, aus XI, nach der Hochvakuumdest. F. 313—315°. — 10-Chlor-2-oxyceeramidon-9, C₂₀H₁₀O₂NCl, (grün) F. >360°; in Alkalien blau, mit Hydrosulfit oder Zn-Staub purpurrot; Acetylverb., C₂₂H₁₂O₃NCl, aus Chlf. mit PAe., F. >360°; in Alkalien u. organ. Lösungsmitteln braun; Benzoylverb., C₂₇H₁₄O₃NCl, aus Chlf. mit PAe., F. 212—215°. — 1.9-VII, C₂₆H₁₄O₂N₂, (purpurrot) aus XIII mit H₂SO₄, aus wss. Pyridin schwarze M., F. >360°; in Alkalien blau, in Pyridin λ_{max} = 5990 Å, 5550 Å. — 2.10-(oder 4.12)-VII, (purpurfarben), C₂₆H₁₄O₂N₂, aus XIV nach dem Umfällen aus NH₃ purpurschwarzes Pulver, F. >360°; in Alkalien braungrün, in Pyridin λ_{max} = 5840 Å, 5410 Å. — 3.11-VII, C₂₆H₁₄O₂N₂, (purpurrot) aus wss. Pyridin purpurschwarzes Pulver, F. >360°; in Alkalien blau, in Pyridin λ_{max} = 6540 Å, 6000 Å. (J. chem. Soc. [London] 1945. 402—05. Juni. London SW 7, Imp. Coll. of Sci. and Technol.)

GOLD. 3290

L. A. Walter, 1-(α-Pyridyl)-2-propanol. Die Darst. von 1-(α-Pyridyl)-2-propanol (I) erfolgt durch Einw. von Acetaldehyd auf Picollythium (II). — Zu 6,9 g Li in 400 cm³ Ae. wird im N₂-Strom unter Rühren eine Lsg. von 79 g Brombenzol in 100 cm³ Ae. zugegeben. Nach Auflösen des Li werden 46 g α-Picolin zugegeben, wobei sich eine dunkelrote Lsg. von II bildet. Danach folgt eine Zugabe von 20 g Acetaldehyd in 50 cm³ Ae. u. anschließend 100 cm³ W. u. 100 cm³ konz. HCl. Die wss. Schicht wird in eine warme Lsg. von 300 g Na₂CO₃ · 10 H₂O in 100 cm³ W. gegossen u. das ausgeschiedene ölige Reaktionsprod. in 300 cm³ Chlf. aufgenommen. I wird im Vakuum fraktioniert, Kp.₁₇ 116—117°, Kp.₂₀ 124—125°. — Ähnlich erfolgt die Darst. von 1-(α-Pyridyl)-3-propanol bei Anwendung von Äthylenoxyd statt Acetaldehyd, Kp.₄ 116—118° (Org. Syntheses 23, 83—85. 1943.)

TROFMOW. 3334

A. H. Cook und K. J. Reed, Versuche in der Piperidinreihe. I. Mitt. Zur Darst. von Verb. mit möglicher analget. Wirksamkeit werden einige 4-Piperidinderiv. aufgebaut. — Acrylnitril u. Methylamin liefern je nach den Reaktionsbedingungen β-Cyanäthylmethylamin (I) oder Bis-(β-cyanäthyl)-methylamin (II). Von diesen kann II leicht zu 4-Imino-3-cyan-1-methylpiperidin (III) cyclisiert werden, das bei der Hydrolyse das Chlorhydrat des 3-Cyan-1-methylpiperidon (IV) liefert; die freie Base u. die sich davon ableitenden Ester sind unbeständig. — Das Chlorhydrat des 1-Methyl-4-piperidon-3-carbonsäuremethylester (V) liefert bei der Kondensation mit Benzamin leicht das Oxyphenylpyrimidin VI; Guanidin u. Harnstoff ergeben analog das Oxyaminopyrimidin VII bzw. das Dioxyypyrimidin VIII, während S-Methylisothioharnstoff keine Kondensationsneigung zeigt. — 1-Methyl-4-piperidonphenylhydrazon (IX) nimmt leicht O₂ auf unter Bldg. einer Verb. der Zus. C₁₂H₁₇O₂N₃, aus der auch durch Hydrieren unter Aufnahme von 2,2 Mol H₂ das Hydrazon nicht regeneriert werden konnte. — Eine Erweiterung der beschriebenen Reaktionsfolge auf Methacrylnitril war nicht möglich, da bei der Umsetzung mit Methylamin keine Bis-Verb. entsprechend II gefunden werden konnten. Ferner wurden bei dem Vers., I mit Crotonsäureäthylester oder β-Chlorbuttersäureäthylester bzw. β-Methylaminobuttersäureäthylester mit Acrylnitril oder β-Chlorpropionitril umzusetzen, nur komplex zusammengesetzte Mischungen erhalten. Dagegen konnte bei der Rk. von I mit Chloressigester β-Cyanäthyl-(carbäthoxyzemethyl)-methylamin (X) in guter Ausbeute isoliert werden, das mit Na zum Ring schließt.

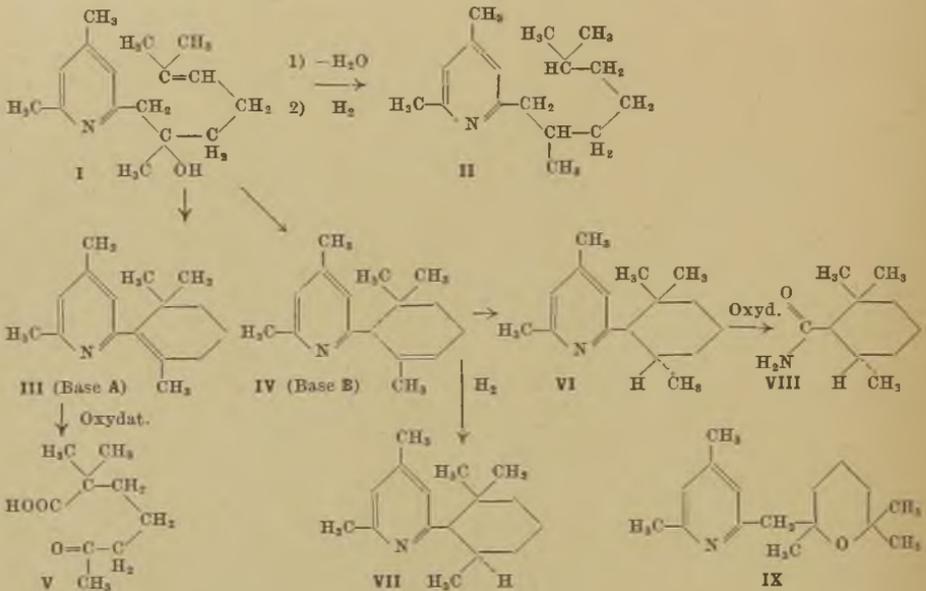


Versuche: I, C₄H₈N₂, aus Acrylnitril u. Methylamin in Methanol unter Kühlung, Kp.₁₅ 74°, n_D²⁵ = 1,4342, neben wenig II; Chlorhydrat, C₄H₈N₂Cl, aus A. + Ae. Nadeln, F. 83—85°; sublimiert im Hochvakuum bei 60°; Pikrat, C₁₀H₁₁O₇N₅, aus A. Platten, F. 131—132°; α-Naphthylurethan, C₁₅H₁₅ON₃, aus Bzl. Nadeln, F. 105—107°. — II, C₇H₁₁N₃, aus Acrylnitril u. Methylamin im Rohr bei 80°, Kp.₂₀ 195—198°, Kp.₆ 138°, n_D¹⁸ = 1,4633; Pikrat, C₁₃H₁₄O₈N₆, aus A. Nadeln, F. 172°. — β-Carboäthoxyäthylmethylamin, C₆H₁₃O₂N, aus I mit konz. H₂SO₄ in sd. A. Kp.₁₆ 65°, n_D¹⁸ = 1,4451; Pikrat, C₁₂H₁₆O₈N₄, aus A. + PAe. Nadeln, F. 92—93°. — Bis-(β-carbomethoxyäthyl)-methylamin, C₉H₁₇O₄N, analog, Kp.₁₄ 137—140°, n_D¹⁷ = 1,4472; Pikrat, C₁₅H₂₀O₁₁N₄, aus A. Prismen, F. 113°. — Der Ringschluß von II in fl. NH₃ mit K liefert ein Reaktionsprod., aus dessen alkoh. Extrakt mit HCl ein dimeres (?) Chlorhydrat (C₇H₁₂N₃Cl)_x erhalten werden kann, aus Essigsäure Prismen, F. 210—220° (Zers.). — III, C₇H₁₁N₃, aus II in Toluol mit Na bei 60°, aus dem kongosauer gestellten wss. Anteil des Zersetzungsgemisches durch Sättigen mit K₂CO₃ (<10°), aus Aceton oder Bzl. prismat. Nadeln, F. 122—123°; Pikrat, C₁₃H₁₄O₇N₆, aus Aceton + A. orange Rosetten, F. 160—162°. — IV-Chlorhydrat, C₇H₁₁ON₂Cl, aus III mit warmer 25%ig. HCl u. Extrahieren des Verdampfungsrückstandes mit A., aus A. + Ae. (1:1) Prismen, F. 167° (Zers.). — V-Chlorhydrat, C₈H₁₄O₃NCl, aus Bis-(β-carbomethoxyäthyl)-methylamin nach PRILL u. MCELVAIN (J. Amer. chem. Soc. 55. [1933.] 1236), aus A. + Ae. Prismen, F. 165° (Zers.). V, C₈H₁₃O₃N, Kp._{4,5} 87—88°. — 4-Oxy-2-phenyl-5.6-(1'.2'.3'.6'-tetrahydro-1'-methyl-5'.4'-pyrido)-pyrimidin (VI), C₁₄H₁₅ON₃, aus V-Chlorhydrat oder dem entsprechenden Methylster mit Benzamidinchlorhydrat in wss. K₂CO₃, aus A. schwach gelbe Nadeln, F. 225—227°. — 2-Amino-4-oxy-5.6-(1'.2'.3'.6'-tetrahydro-1'-methyl-5'.4'-pyrido)-pyrimidin (VII), C₈H₁₂ON₄, analog mit Guanidinnitrat, aus W. Blättchen, F. 284° (Zers.). — 2.4-Dioxy-5.6-(1'.2'.3'.6'-tetrahydro-1'-methyl-5'.4'-pyrido)-pyrimidin (VIII)-Chlorhydrat, C₈H₁₂O₂N₃Cl, analog mit Harnstoff in A. in Ggw. von Na-Äthylat bei 100° im Autoklaven, nach dem Behandeln mit HCl u. Sublimieren bei 200° im Hochvakuum, gelbe Prismen, F. 285° (Zers.). — 4-Oxy-2-phenyl-5.6-(1'.2'.3'.6'-tetrahydro-1'.2'.6'-trimethyl-3'-carbäthoxy-5'.4'-pyrido)-pyrimidin, C₁₉H₂₃O₃N₃·2 H₂O, aus 3.5-Dicarboäthoxy-1.2.6-trimethyl-4-piperidon mit Benzamidinchlorhydrat in wss. alkoh. K₂CO₃, aus A. Nadeln, F. 215°, sublimiert im Hochvakuum. — IX, C₁₂H₁₇N₃, F. 100—102° (Zers.), konnte nicht umkrystallisiert werden, die Lsgg. werden schnell gelb u. liefern mit PAe. C₁₂H₁₇O₂N₃ (XI), aus Aceton + A. gelbe Nadeln, F. 151° (Zers.). XI liefert beim Hydrieren über ADAMSs Katalysator eine in Prismen krystallisierende Verb., Pikrat, aus A. gelbe Blättchen, F. 172—176°. — 4-Methyl-2.3.4.5-tetrahydro-4-carbolin (XII), C₁₂H₁₄N₂, aus IX durch Erwärmen mit verd. H₂SO₄, nach der Sublimation im Hochvakuum bei 80—90°, aus verd. A. Platten, F. 171—172°. — X, C₈H₁₄O₂N₂, aus I u. Chloressigester bei Zimmertemp., aus der äther. Lsg. der halbfesten Reaktionsmasse, Kp.₅ 99°, n_D¹⁷ = 1,4478; Pikrat, C₁₄H₁₇O₉N₅, aus A. gelbe Nadeln, F. 111—112°. — 3-Cyan-1-methyl-4-pyrrolidon, C₆H₉ON₂, aus X mit Na-Alkoholat in Toluol in exothermer Rk. u. Zers. der Na-Verb. mit fl. NH₃ (!), nach der chromatograph. Reinigung der alkoh. Lsg., aus Aceton + PAe. Nadeln, F. 175° (Zers.). — 1-Methyl-4-pyrrolidon-3-carbonsäureamid, C₆H₁₀O₂N₂, bei der Zers. der Na-Verb. mit verd. HCl, aus A. + Ae. Prismen, F. 130—131°. — 1-Methyl-3-pyrrolidon, C₅H₉ON, bei der Zers. der Na-Verb. in sd. Essigsäure mit 20%ig. HCl; Pikrat, C₁₁H₁₂O₈N₄, aus Aceton + PAe. braune Prismen, F. 168° (Zers.). (J. chem. Soc. [London] 1945. 399—402. Juni. London SW 7, Imp. Coll. of Sci. and Technol.)

GOLD. 3360

V. Prelog und U. Geyer, Über die Synthese der Base C₁₆H₂₅N [2.4-Dimethyl-6-(trans-2.2.6-trimethylcyclohexyl)-pyridin] aus californischem Petroleum. Die von W. C. THOMPSON u. J. R. BAILEY (J. Amer. chem. Soc. 53. [1931.] 1002) aus californischem Erdöl isolierte u. von B. SHIVE, S. M. ROBERTS, R. I. MAHAN u. J. R. BAILEY (C. 1943. I. 1540) als 2.4-Dimethyl-6-(trans-2.2.6-trimethylcyclohexyl)-pyridin (VI) erkannte Base C₁₆H₂₅N wurde als Vergleichspräp. für eine aus natürlichem Moschus von H. SCHINZ, L. RUZICKA, U. GEYER u. V. PRELOG (Helv. chim. Acta 29. [1946.] 1524.) gewonnene Base derselben Zus. synthetisiert. 2.4.6-Trimethylpyridin wurde mit Phenyl-Li metalliert u. mit Methyl-

heptenon zu 2.4-Dimethyl-6-(Δ^5 -2-oxo-2.6-dimethylheptenyl)-pyridin (I) umgesetzt. Die Wasserabspaltung mit Thionylchlorid/Pyridin in Ae. führte zu nicht kryst. Gemischen, aus denen nach Hydrierung 2.4-Dimethyl-6-(2.6-dimethylheptyl)-pyridin (II) isoliert wurde. Durch gleichzeitige Wasserabspaltung u. Cyclisierung von I nach 2 Verff. konnten



Gemische cyclisierter ungesätt. Basen erhalten werden, aus denen über die Pikrolonate 3 verschied. reine Basen $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}$ (A—C) dargestellt wurden. Base A wurde durch oxydativen Abbau zu Geronsäure (V) als 2.4-Dimethyl-6-(Δ^5 -2.2.6-trimethyl-cyclohexenyl)-pyridin (III) identifiziert, Base B durch Oxydation ihres Hydrierungsprod. zu trans-Dihydrocyclogeraniumsäureamid (VIII) als 2.4-Dimethyl-6-(Δ^5 -2.2.6-trimethyl-cyclohexenyl)-pyridin (IV) erkannt. Bei Hydrierung von IV entstehen je nach den Bedingungen 2.4-Dimethyl-6-(trans-2.2.6-trimethyl-cyclohexyl)-pyridin (VI) oder die cis-Verb. VII. VI war ident. mit der Base $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}$ aus californischem Erdöl. Base C geht bei der Hydrierung in eine Base $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}$ über, die von VI u. VII verschieden ist u. demnach wahrscheinlich ein anderes Kohlenstoffgerüst hat. Aus den nicht krystallisierenden Pikrolonaten der Cyclisierungsprod. von I konnte nach Hydrierung eine Base $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{ON}$ gewonnen werden, die Vff. unter Vorbehalt als 2.2.6-Trimethyl-6-[4.6-dimethyl-pyridyl-(2)-methyl]-tetrahydropyran (IX) bezeichnen.

Versuche. 2.4-Dimethyl-6-(Δ^5 -2-oxo-2.6-dimethyl-heptenyl)-pyridin (I), $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{ON}$, aus Collidin durch Metallieren mit Phenyl-Li in Ae. u. Zugabe von Methyl-heptenon, Hydrolyse u. Dest., gelbliches Öl, Kp._{0,003} 98—104°; UV-Absorptionsmaximum 2650 Å.; $\log \epsilon = 3,6$. Die Base gibt mit Pikrin-, Pikrolon-, Styphnin- u. Reineckesäure keine kryst. Salze u. reagiert nicht mit Benzoylchlorid in Pyridin. — 2.4-Dimethyl-6-(2.6-dimethyl-heptyl)-pyridin (II), $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{N}$, aus II in Pyridin—Ae. durch Verrühren mit Thionylchlorid in Ae. bei -10° , 2 Stdn., Hydrieren der bei 90—95° (0,1 mm) siedenden Basen mit vorred. PtO_2 in Eisessig nach Reinigen über das Quecksilber (II)-chlorid-Doppelsalz vom F. 65—68° durch Umlösen aus Methanol—W. u. über das Pikrolonat, Öl, Kp._{0,003} 85—88°, $D_4^{23} = 0,8766$, $n_D^{23} = 1,4813$, UV-Absorptionsmaximum 2660 Å, $\log \epsilon = 3,6$. II-Pikrolonat, $\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{O}_5\text{N}_5$, aus II u. Pikrolonsäure in Methanol + W., feine gelbe Nadeln aus Methanol—W., F. 113,5—114,5°. Ungesätt. Basen $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}$, nach Verf. 1) aus I durch 1std. Kochen mit P_2O_5 in Toluol, Abdest. des Toluols u. Erhitzen des Rückstandes 2 Stdn. auf 140—150° u. 1 Stde. auf 180—190°, Öl, Kp._{0,04} 76—78°, $D_4^{20} = 0,9454$, $n_D^{20} = 1,5228$; weitere Reinigung durch Erhitzen mit Ameisensäure, 2 Stdn. bei 100°, u. Dest. gibt Öl, Kp._{0,005} 88—97°, $D_4^{20} = 0,9473$, $n_D^{20} = 1,5224$; nach Verf. 2) aus I durch Behandeln mit PCl_5 in CHCl_3 , 20 Stdn. bei Raumtemp., u. 40 Stdn. Stehenlassen der isolierten Basen mit 84% ig. Phosphorsäure, Öl, Kp._{0,1} 90—105°. Pikrolonate der Basen $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}$, aus den nach Verf. 1) u. 2) erhaltenen Basen u. Pikrolonsäure in A. durch Zugabe von Ae. oder W. u. fraktionierte Krystallisation aus verschied. Lösungsmitteln. Pikrolonat der Base

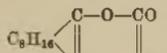
A, C₂₆H₃₁O₅N₅, gelbe Körner aus A.-W., F. 216—218°. — Base A, 2.4-Dimethyl-6-(Δ^{6,1}-2.2.6-trimethylcyclohexenyl)-pyridin (III), aus vorst., Öl, Kp.^{0,004} 88—90° D.¹⁸₄ = 0,9615, n_D¹⁸ = 1,5263, UV-Absorptionsmaximum 2660 Å, log ε = 3,7. — Geronsäure-2.4-dinitrophenylhydrazone, C₁₅H₂₀O₆N₄, aus vorst. durch Ozonisieren in CCl₄, Nachoxydieren mit alkal. H₂O₂ u. dann mit Bleitetraacetat in Eisessig und Behandeln der öligen Säuren mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin, Krystalle aus Bzl.-PAe., F. 136,5—137,5°. — Pikrolonat der Base B, C₂₆H₃₁O₅N₅, orangefarbene Nadeln aus A., F. 199—201°. — Base B, 2.4-Dimethyl-6-(Δ⁵-2.2.6-trimethylcyclohexenyl)-pyridin (IV), C₁₆H₂₃N, aus vorst. durch Zers. mit Nitrobenzol u. Salzsäure u. Regenerieren der Base aus der Lsg., Öl, Kp.^{0,003} 60—62°, D.¹⁸₄ = 0,9534, n_D¹⁸ = 1,5242. — 2.4-Dimethyl-6-(2.2.6-trimethylcyclohexenyl)-pyridin (in Gemisch der Stereoisomeren VI u. VII), C₁₆H₂₅N, aus vorst. mit vorhydriertem PtO₂/H₂ in Eisessig, Kp.^{0,005} 65—70°, D.²³₄ = 0,9362, n_D²³ = 1,5078. — trans-Dihydrocyclogeraniensäureamid (VIII), C₁₀H₁₉ON, aus vorst. durch Ozonisieren in CCl₄ u. Nachoxydation mit alkal. H₂O₂, Krystalle aus Dioxan, F. 189,5—190,5°; sublimiert bei 100—110°/0,005 mm. — 2.4-Dimethyl-6-(trans-2.2.6-trimethylcyclohexenyl)-pyridin (VI), C₁₆H₂₅N, aus IV mit Pd-BaCO₃/H₂ in A. nach Reinigung über das Pikrat, Öl, Kp.^{0,005} 70—72°, D.²⁴₄ = 0,9308, n_D²⁶ = 1,5088, UV-Absorptionsmaximum 2660 Å, log ε = 3,6. — VI-Pikrat, C₂₂H₂₈O₇N₄, gelbe Prismen aus A., F. 165—165,5°. VI-Pikrolonat, C₂₆H₃₃O₅N₅, gelbe Prismen aus A., F. 219—221°. — Natürliches VI (aus californ. Petroleum), C₁₆H₂₅N, nach Reinigung über das Pikrolonat, Öl, Kp.^{0,005} 65—70°; [α]_D²⁰ = -0,40 ± 0,04° n Substanz; D.²³₄ = 0,9362, n_D²³ = 1,5087; UV-Absorptionsmaximum 2660 Å, log ε = 3,6. — Natürliches VI-Pikrolonat, C₂₆H₃₃O₅N₅, gelbe Prismen aus A.-Chlf. F. 218—222°; gibt mit dem Pikrolonat aus synthet. VI keine Depression. — Natürliches VI-Pikrat, C₂₂H₂₈O₇N₄, tiefgelbe Prismen aus A., F. 163,5—164,5; gibt mit dem Pikrat aus synthet. VI keine Depression. — 2.4-Dimethyl-6-(cis-2.2.6-trimethylcyclohexenyl)-pyridin (VII) C₁₆H₂₅N, aus IV mit vorred. PtO₂/H₂ in Eisessig, fraktionierte Krystallisation des Pikrates aus A., Öl, Kp.^{0,003} 65—70° (Ölbad); D.²⁸₄ = 0,9280, n_D²⁸ = 1,5050; UV-Absorptionsmaximum 2660 Å, log ε = 3,6. — VII-Pikrat, C₂₂H₂₈O₇N₄, gelbe prismat. Nadeln aus A., F. 174—176°; gibt mit VI-Pikrat u. dem Pikrat der natürlichen Base C₁₆H₂₅N eine F.-Depression. — VII-Pikrolonat, C₂₆H₃₃O₅N₅, gelbe Prismen aus A., F. 203—205° (Zers.); gibt mit VI-Pikrolonat u. mit dem Pikrolonat aus der natürlichen Base C₁₆H₂₅N eine F.-Depression. — Pikrolonat der Base C, C₂₆H₃₁O₅N₅, gelbe verfilzte Nadeln aus Methanol-W., F. 184—186°. — Base C, C₁₆H₂₃N, aus vorst., Öl, Kp.^{0,005} 80—82°; D.¹⁸₄ = 0,9447, n_D¹⁸ = 1,5182, UV-Absorptionsmaximum 2660 Å, log ε = 3,7. — Dihydroderivat der Base C (X), C₁₆H₂₅N, a) aus vorst. mit vorhydriertem PtO₂/H₂ in Eisessig, nach Reinigung über das Pikrolonat, Öl, Kp.^{0,01} 70—75°; UV-Absorptionsmaximum 2660 Å, log ε = 3,7; b) aus den nicht krystallisierenden Pikrolonaten der Basen C₁₆H₂₃N, die nach Verf. 1) gewonnen wurden (s. oben) nach Zerlegung der Fraktion Kp.^{0,005} 90—92° durch katalyt. Red. mit PtO₂/H₂ in Eisessig u. Reinigung durch Krystallisation der Pikrolonate u. der Quecksilberchlorid-Doppelsalze (kryst. aus Methanol-W., F. 119—122°). — X-Pikrolonat, C₂₆H₃₃O₅N₅, aus X (nach a u. b gewonnen), Krystalle aus Methanol oder A., F. 143,5 bis 144°. — Base C₁₆H₂₅ON (2.2.6-Trimethyl-6-[4.6-dimethyl-pyridyl-(2)-methyl]-tetrahydropyran) (IX), aus den nicht krystallisierenden Pikrolonaten der Basen C₁₆H₂₃N, die nach Verf. 2) gewonnen wurden, durch Regenerierung der Basen, katalyt. Red. mit vorred. PtO₂/H₂ in Eisessig u. Reinigung durch Krystallisation des Pikrolonates, Öl, Kp.^{0,1} 94—95°; D.²⁵₄ = 0,9649, n_D²⁵ = 1,4992, UV-Absorptionsmaximum 2660 Å, log ε = 3,7. — IX-Pikrolonat, C₂₆H₃₃O₆N₅, gelbe lange verfilzte Nadeln aus A., F. 174—176° (Helv. chim. Acta 29. 1587—1603. 1/10. 1946. Zürich, Eidg. TH, Org. chem. Labor.) K. FABER. 3370

Theo Lennartz, Zur Frage der Biogenese von Terpenen: Dichloressigsäure als Polymerisationskatalysator. Isopren (I) u. die Hemiterpenalkohole Prenol, (CH₃)₂C:CH-CH₂-OH (II), u. Dimethylvinylcarbinol (III) werden in Ggw. von Dichloressigsäure (V) in polymere aliph. Prodd. übergeführt. Aus I entstehen dabei, neben wohlriechenden KW-stoffen, II u. Geraniol (IV) in Form ihrer Dichloracetate; die Polymerisation entspricht also der durch H₂SO₄ u. Eisessig bewirkten (LENNARTZ, C. 1943. II. 1878), bei der die betreffenden Acetate gebildet werden: V lagert sich in 1.4-Stellung an I an, wobei das H⁺ an das der Verzweigungsstelle benachbarte endständige C-Atom, das Anion an das andere Ende tritt; die Verknüpfung der beiden I-Moll. erfolgt durch n. Kopf-Schwanz—Kopf-Schwanz-Verkettung. Die Terpen-KW-stoffe, deren Konst. noch nicht untersucht ist, könnten durch Rk. zwischen I u. dem Dichloracetat von II gebildet werden, indem unter Wiederabspaltung von V Dimethyloctatrien entsteht, das seinerseits V addiert, usw. Während also bei der I-Polymerisation mit H₂SO₄ u. Eisessig dieser nur die Funktion hat, eine durch H₂SO₄ bewirkte Polymerisationsstufe des I abzufangen, wirkt V als Polymerisationsbeschleuniger, dessen Wrkg.

als Hauptvalenzkatalyse nach LANGENBECK aufgefaßt werden kann. — Bei Einw. von V auf III bilden sich wie mit H_2SO_4 -Eisessig (LENNARTZ, l. c.) II u. IV (hier als V-Ester) neben Sesqui- u. Diterpen-KW-stoffen; aus dem reaktionsträgeren II wird nur eine geringe Menge KW-stoffe erhalten. Vf. erörtert die mögliche Bedeutung von I, II u. III für die Biogenese der Terpene.

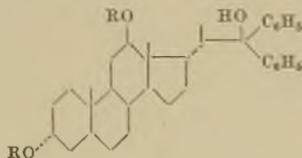
Versuche: V (1 Mol) liefert bei 8std. Erwärmen auf 40° mit I (2 Mol) u. 1,4 g Hydrochinon u. Verseifung mit methanol. KOH Prenol, $C_8H_{10}O$ (II), Kp_{-13} 48—49,5°, Kp_{-746} 137—139°, $n_D^{19} = 1,4439$, D_4^{19} 0,8679, u. Geraniol, $C_{10}H_{18}O$ (IV) (abgetrennt als saures 3-Nitrophthalat), Kp_{-18} 110—115°, $n_D^{19,5} = 1,4731$, $D_4^{19,5}$ 0,8869. 48std. Einw. von V auf I bei Zimmertemp. liefert dasselbe Ergebnis. — 5tägiges Stehen von III u. V (1 : 1 Mol) bei Raumtemp. führt ebenfalls zu II u. IV. — Aus 120 g I u. 25 g p-Toluolsulfonsäure in 500 g Eisessig wird nach 48std. Stehen u. Aufarbeitung wie oben IV, aus 30 g I u. 2,5 g p-Toluolsulfonsäure in 125 cem Eisessig II isoliert. Steigerung der Konz. des Katalysators erhöht die Ausbeute an Polymerisat (Tabelle). — Mit Trichloressigsäure oder Pikrinsäure wird keine Anlagerung oder Polymerisation beobachtet. (Z. Naturforsch. 1. 684—90. Nov./Dez. 1946. Frankfurt a. M., „Georg-Speyer-Haus“.) BOIT. 2116

Andrea Gandini, *Synthese der Keto- α -carbonsäure und Keto- α -essigsäure der Cyclohexa-methyletherreihe*. In Fortführung seiner Arbeiten (Atti R. Accad. Ligure Sci. Lettere 2. [1942.] 66) beschreibt Vf. die Darst. einiger Säuren bzw. deren Ester: Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1)-diäthylester, $C_{13}H_{20}O_5$, durch Erhitzen von je 1 Mol Äthylbromacetat u. Na-Äthylat mit Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester auf dem Wasserbad am Rückfluß bis zum Verschwinden der alkal. Rk., Fraktionierung bei 20 u. dann bei 15 mm Hg, dickes, leicht gelbliches Öl, Kp_{-15} 180—185°. — Cyclohexanon-(2)-essigsäure-(1), aus vorst. Ester durch Verseifung mit alkoh. KOH, dickes Öl; Ag-Salz, $C_8H_{11}O_3Ag$. — Menthanon-(3)-carbonsäure-(2)-äthylester, $C_{13}H_{22}O_3$, durch 48std. Stehen von Menthon, Äthylaloxalat u. alkoh. Na-Äthylat, Eingießen in verd. H_2SO_4 , Fraktionierung bei 20 mm Hg (CO_2 -Entw. bei 110—116°), Kp_{-15} 148—150°; Überführung in die Säure nach ODDO (Gazz. chim. ital. 27. II. 97). — Menthanon-(3)-carbonsäure-(2)-essigsäure-(2)-diäthylester, aus vorst. Ester u. Äthylbromacetat wie oben, Kp_{-15} 205—210°; hieraus durch alkoh. KOH Menthanon-(3)-essigsäure-(2), $C_{12}H_{20}O_3$, gelber Sirup. — Carvomenthon-carbonsäure-(3)-äthylester, $C_{13}H_{22}O_3$, aus Carvomenthon u. Äthylaloxalat wie vorvorst., dickes, goldgelbes Öl von minzenartigem Geruch, Kp_{-30} 195—200°; hieraus durch alkoh. KOH die Säure, Sirup; Ag-Salz, $C_{11}H_{17}O_3Ag$. — Carvomenthoncarbonsäure-(3)-essigsäure-(3)-diäthylester, aus vorst. Ester u. Äthylbromacetat analog, dickes Öl, Kp_{-12} 210—215°; hieraus durch alkoh. KOH Carvomenthonessigsäure-(3), $C_{12}H_{20}O_3$, dicke ölige Säure. — *A*-Menthenoxyessigsäure-(2)-essigsäure-(3)-diäthylester, $C_{18}H_{30}O_5$, aus Carvomenthon in wasserfreiem Ae. unter Kühlung mit Na-Spänen u. nach völligem Verschwinden des Na mit Äthylbromacetat, $\frac{1}{2}$ std. Erhitzen u. Fraktionierung, dickes Öl, $Kp_{-0,5-1}$ 120°; $KMnO_4$ -Oxydation in Aceton führt zu einer 2bas. Säure, $C_{10}H_{18}O_4$, F. 105—106° (Methylisopropyladipinsäure); eine weitere Fraktion bei 160° u. 0,5—1 mm Hg scheint das Enollacton der Carvomenthonessigsäure-(3) von nebenst. Formel zu enthalten. — Bornylenoxyessigsäure-(2)-essigsäure-(3)-diäthylester, $C_{18}H_{28}O_5$, aus Campher wie vorst., Öl von durchdringendem Geruch, Kp_{-12} 155—160°; durch $KMnO_4$ -Oxydation in Aceton entsteht eine Säure vom F. 187°, Misch-F. mit d-Campfersäure zeigt keine Depression. (Atti R. Accad. Ligure Sci. Lettere 2. 156—64. April-Juni 1942.) DEHN. 2291



M. Sorkin und T. Reichstein, *Über Gallensäuren und verwandte Stoffe*. XXXIV. Mitt. 3.12-Dioxy-20-isobisnorcholansäuren. (XXXIII. vgl. C. 1945. II. 1495.) Vff. beschreiben die Darst. der 3 α .12 β -Dioxy-20-isobisnorcholansäure (XII) sowie ihre Identifizierung u. die der 12 α -isomeren Säure (XXIV) (vgl. Helv. chim. Acta 27. [1944.] 1631). Analog einer Vorschrift von WIELAND u. Mitarbeitern (vgl. Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. 161. [1926.] 80) erhielten sie XII durch Kochen mit $NaOC_2H_5$ aus 3 α .12 β -Dioxybisnorcholansäuremethylester (VIII), wie auch XXIV vorteilhafter aus dem 12 α -isomeren Methylester XXVIII gewonnen wurde. Die Abtrennung von XII erfolgte durch fraktionierte Kristallisation. Da der nur aus Pyridinkristallisierende Ester von XII (XIII) unscharf schm., wurde das Diacetat zur Charakterisierung dargestellt. XII wurde schon in merklicher Menge aus VIII durch Verseifung mit KOH gewonnen (vgl. LARDON u. REICHSTEIN, C. 1945. I. 34) u. ebenso durch Hydrierung von 3 α -Acetoxy-12-keto-20-isobisnorcholansäure (XXII) mit PtO_2 u. Verseifung. XII u. XXIV haben gleiche Seitenketten, denn die Dehydrierung ihrer Methylester führte zum 3.12-Diketo-20-isobisnorcholansäuremethylester (XX). Zum Struktur- u. Konfigurationsbeweis wurden die 4 Ester VIII, XIII, XXVIII u. 3 α .12 α -Dioxy-20-isobisnorcholansäuremethylester (XXV) in die Diphenylcarbinole IV, XV, XXXII u. XXI übergeführt. Die sich räumlich nur in 12-Stellung unterscheidenden Dioxy-carbinole IV u. XXXII, sowie XV u.

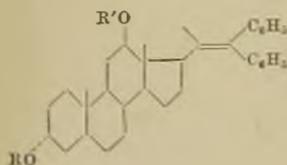
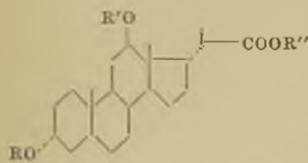
XXI lieferten durch Dehydrierung mit CrO_3 jeweils das gleiche *Diketocarinol* X sowie XVII. Diese sich nur noch in 20-Stellung unterscheidenden Verb. gaben bei Wasserabspaltung dasselbe *Äthylenderiv.* XI, womit die Struktur von XII u. XXIV bewiesen war. Die Carbinole wie IV lassen sich glatt dehydrieren, dagegen treten bei *Äthylenderiv.* II, III usw. auch Rkk. an der Doppelbindung ein. II liefert, mit CrO_3 dehydriert, flache Nadeln vom F. 271—273° nach chromatograph. Trennung neben viel unverändertem II. Analysendaten passen auf $\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{O}_5$ u. $\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{O}_6$. Die C_{40} -Formel deutet auf Eintritt zweier, die C_{38} -Formel einer Acetylgruppe. Diese Rk. bleibt noch zu untersuchen. Es wurde versucht, die freien Carbinole oder ihre Acetate in die *Diphenyläthylene* V usw. überzuführen, wobei jeweils die 2 sich in 20-Stellung voneinander unterscheidenden Carbinole ein ident. Äthylenderiv. geben sollten. Acetyliert man aber IV nach REICHSTEIN u. v. ARX (C. 1940. II. 1297) u. kocht das rohe *Diacetat* I mit Eisessig, so entsteht neben II noch eine Verb. der Konst. *1'-Methyl-1'-[3 α -acetoxy-12 β -oxyätiocolanyl-(17)]-2'-2'-diphenyläthylen* (III) (vgl. HEGENER u. REICHSTEIN, C. 1943. II. 523. 524), die nach weiterem Erhitzen mit Pyridin-Eisessig nur 30% II bildete, weshalb für III auch die Struktur VI diskutiert wurde. Die Bldg. dieses Oxyds (VI) steht jedoch in Widerspruch zur Konfiguration der *3 α -12 β -Dioxybisnorcholansäure* (VIII), nach der sich ein 6-gliedriger Ring ohne Umlagerung am C_{12} oder C_{17} , nur unter sehr großer Spannung bilden kann. Auf oxydativem Wege konnte die richtige Formel nicht erkannt werden. Erst das UV-Absorptionsspekt. u. die spezif. Drehung bewiesen die Formel III. Das durch Kochen mit Eisessig oder Behandeln mit $\text{HCl} + \text{Ae.}$ aus IV entstehende *1'-Methyl-1'-[3 α -12 β -dioxyätiocolanyl-(17)]-2'-2'-diphenyläthylen* (V) entsteht auch durch alkal. Verseifung von II u. III; weiter liefert die Acetylierung von V die Verb. III. II entsteht auch aus III oder V mit Acetanhydrid + Eisessig + BF_3 u. ebenfalls derart aus IV. Analog entsteht aus XV glatt V oder II, was erneut die Struktur von XII beweist. Zum Beweis von XXIV wurden bei der Acetylierung von XXXII die beiden isomeren *3 α -Acetoxy-12 α -22-oxido-22,22-diphenylbisnorcholan* (XXXI) u. *1'-Methyl-1'-[3 α -acetoxy-12 α -oxyätiocolanyl-(17)]-diphenyläthylen* (XXXIII) isoliert u. die Struktur durch UV-Absorptionsspekt. bewiesen. Aus räumlichen Gründen kann sich hier das Oxyd XXXI leicht bilden. Seine alkal. Verseifung führt zum amorphen *Oxyoxyd* XXX, welches sich zum kristallinen *Ketooxyd* XXXV dehydrieren läßt. Wie aus XXI, so entstand auch aus XXXI, XXXII u. XXXIII mit Acetanhydrid + Eisessig + BF_3 das *1'-Methyl-1'-[3 α -12 α -diacetoxyätiocolanyl-(17)]-2'-2'-diphenyläthylen* (XXXVI), dessen Konst. durch Abbau mit O_3 gesichert wurde. Das dabei entstehende *Diacetoxylketon* XXXVIII ließ sich zum *Pregnadiol-(3 α -12 α)-on-(20)* (XXXVII) verseifen, wobei in bekannter Weise aus XXXVII durch das Alkali etwas *17-iso-Isomeres* XXXIX entstand, das bei der Dehydrierung mit CrO_3 in das noch unbekannte *17-Isopregnantrion-(3.12.20)* (XXXX) überging. Die Dehydrierung von XXXVII ergab das *n-Trion* XXXXI. XXXX ließ sich auch aus dem Gleichgewichtsgemisch isolieren, das durch Kochen von XXXXI mit KOH in CH_3OH erhalten wurde. Die beiden *17-Isoketone* zeigen, wie in anderen Fällen, starke Linksverschiebung der Drehung. II u. XXXVI zeigen in ihren spezif. Drehungen einen Unterschied von über 200°, bei den entsprechenden Verb. III u. XXXIV nur ca. 120° u. bei IV u. XXXII bzw. XV u. XXI die Größenordnung, wie sie bei raumisomeren *12-Oxyverb.* besteht (vgl. KÜCHLIN u. REICHSTEIN, C. 1942. II. 2906 u. Vff., C. 1944. II. 537).

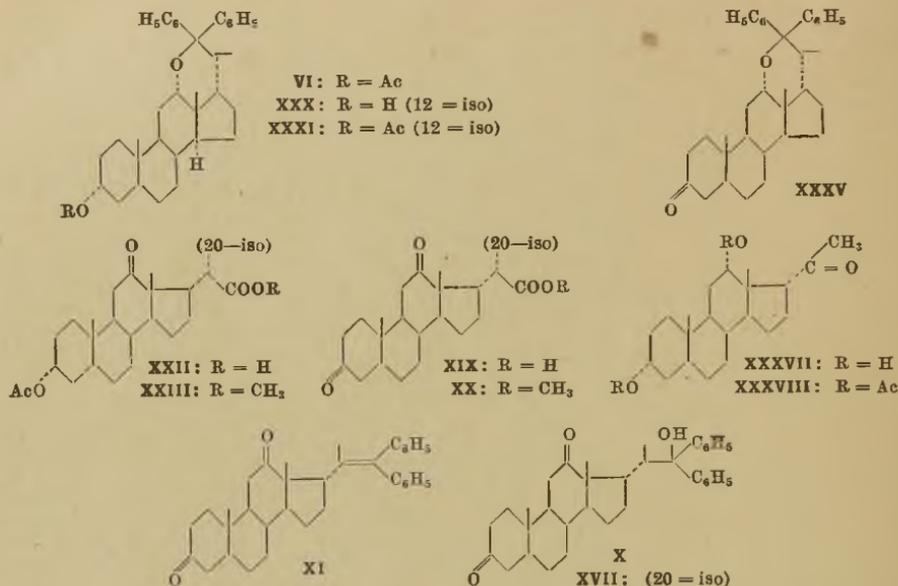


I: R = Ac; IV: R = H; XV: R = H (20 = iso); XVI: R = Ac (20 = iso); XXI: R = H (20 u. 12 = iso); XXXII: R = H (12 = iso)

VII: R = R' = R'' = H; VIII: R = R' = H, R'' = CH_3 ; IX: R = R' = Ac, R'' = CH_3 ; XXVII: R = R' = R'' = H (12 = iso); XXVIII: R = R' = H, R'' = CH_3 (12 = iso); XXIX: R = R' = Ac, R'' = CH_3 (12 = iso); XXVI: R = R' = Ac, R'' = CH_3 (12 und 20 = iso); XII: R = R' = R'' = H (12 und 20 = iso); XIII: R = R' = H, R'' = CH_3 (20 = iso); XIV: R = R' = Ac, R'' = CH_3 (20 = iso); XVIII: R = Ac, R' = R'' = H (20 = iso); XXIV: R = R' = R'' = H (20 = iso); XXV: R = R' = H, R'' = CH_3 (12 und 20 = iso).

II: R = R' = Ac; III: R = Ac, R' = H; V: R = R' = H; XXXVI: R = R' = Ac (12 = iso); XXXIII: R = R' = H (12 = iso); XXXIV: R = Ac, R' = H (12 = iso);



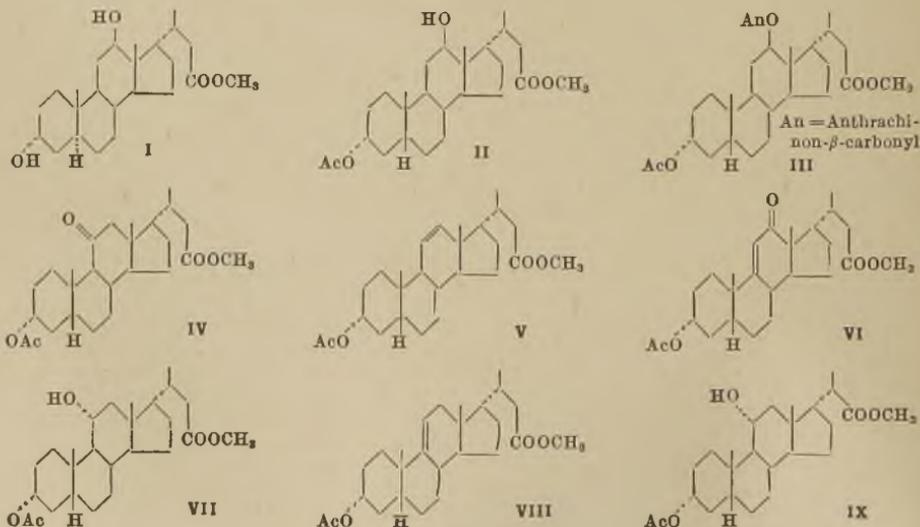


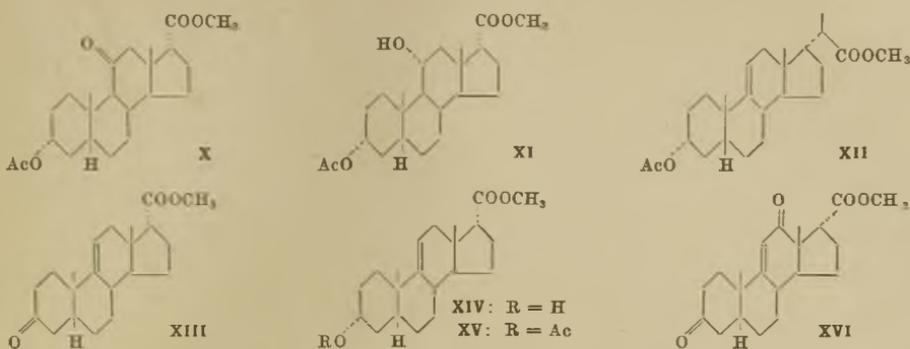
Versuche: $3\alpha,12\alpha$ -Dioxy-20-isobisnorcholansäure (XXIV), $C_{22}H_{36}O_4$. XXVIII wird mit $NaOCH_3$ in absol. CH_3OH 10 Min., dann nach etwas Wasserzusatz weitere 10 Min. gekocht, mit W. verd., angesäuert u. mit Ae. ausgeschüttelt, Tetraeder aus Chlf., F. 196 bis 199°. Aus der Mutterlauge wurde wenig n. Säure XXVII vom Doppel-F. 141°/223—231° gewonnen. — $3\alpha,12\beta$ -Dioxy-20-isobisnorcholansäure (XII), $C_{22}H_{36}O_4$, a) aus VIII durch Kochen mit Na u. absol. A. (12 Stdn.), umkryst. aus Ae. + PAe., Nadeln, F. 254—258°. Reine Säure aus Chlf. + PAe., F. 264—266°. — Verseifung von VIII mit methanol. KOH lieferte ein Gemisch, fraktioniert umkryst. ergab es 85% VII vom F. 205—207° u. 11% XII. — b) Hydrierung von XXII mit PtO_2 in Eisessig lieferte in Bzl. lösl. Nadeln vom F. 268 bis 271°. Sie wurden in methanol. Lsg. mit K_2CO_3 u. W. stehengelassen (15 Stdn., 17°) u. daraus in Bzl. schwer lösl. Nadeln (XII) vom F. 262—265° isoliert. Misch-F. ebenso. — $3\alpha,12\beta$ -Dioxy-20-isobisnorcholansäuremethylester (XIII), $C_{23}H_{38}O_4$, aus XII mit äther. CH_2N_2 -Lsg., farblose Nadeln nur aus Pyridin oder Pyridin + W., F. 86—101°, $[\alpha]_D^{25} = +20,9 \pm 2^0$ (c = 1,482 in Aceton). Der Ester VIII kryst. schlecht aus Pyridin u. zeigt eine um 20° höhere Drehung. — $3\alpha,12\beta$ -Diacetoxy-20-isobisnorcholansäuremethylester (XIV), $C_{27}H_{42}O_6$, aus rohem XIII in Pyridin + Acetanhydrid (3 Stdn. bei 100°). Das gelbliche Harz kryst. nach 2 Wochen aus Ae. + PAe., farblose Nadeln aus CH_3OH , F. 148—149°, $[\alpha]_D^{25} = +101,4 \pm 1^0$ (c = 2,306 in Aceton). — 3-12-Diketo-20-isobisnorcholansäuremethylester (XX), $C_{23}H_{34}O_4$, aus der Pyridinverb. von XIII oder XXV durch Dehydrierung mit CrO_3 + Eisessig (1,5 Stdn. bei 17°), Tetraeder aus CH_3OH , F. 117—119°, Umwandlung zu Platten, F. 140—141°, Misch-F. ebenso. — [$3\alpha,12\beta$ -Dioxypregnyl-(20)-diphenylcarbinol (IV), $C_{34}H_{46}O_3$, nach REICHSTEIN u. v. ARX (l. c.), F. 238—239°, $[\alpha]_D^{16} = +21,6 \pm 3^0$ (c = 0,8802 in Methanol). — [$3\alpha,12\beta$ -Dioxy-20-isopregnyl-(20)-diphenylcarbinol (XV), $C_{34}H_{46}O_3$, aus XIII mit Phenyl-MgBr. Nach 4maligem Ausreiben mit PAe. kristallines Pulver aus Äthyläther. Daraus entstanden nach 2 Stdn. Kochen mit KOH farblose Kristalle vom F. 268—271°, $[\alpha]_D^{16} = +19,7 \pm 5^0$ (c = 0,228 in Methanol). — [$3\alpha,12\beta$ -Diacetoxy-20-isopregnyl-(20)-diphenylcarbinol (XVI), $C_{38}H_{50}O_5$, aus XV wie unter XIV, farblose Blöcke nach 2 Wochen aus Ae. + CH_3OH , F. 139—141°, $[\alpha]_D^{16} = +49,3 \pm 3^0$ (c = 1,135 in Chlf.). — 3α -Acetoxy-12- β -oxybisnorcholansäuremethylester (Monoacetat von VIII), $C_{25}H_{40}O_5$, als Zwischenstufe für die Gewinnung von XXXVIII nach vereinfachter Meth.: VIII wird mit Pyridin + Acetanhydrid 1 Stde. auf 55° erwärmt u. das Monoacetat aus Chlf. + Aceton + Ae. umkryst., F. 197—199°; 63% Ausbeute. Dehydrierung mit CrO_3 lieferte den 3α -Acetoxy-12-ketoester vom F. 171—173°. — [$3\alpha,12\alpha$ -Dioxypregnyl-(20)-diphenylcarbinol (XXXII), $C_{34}H_{46}O_3$, aus XXXVIII wie unter XV. Nach Verseifung des Rohprod. u. 3maligem Umfällen aus Ae. + PAe. Pulver vom F. 150°/200—215°. Aus Bzl. + PAe.: F. 171—173°, Umwandlung zu Nadeln, F. 218—220°, Umwandlung zu breiten Nadeln, F. 244—247°, $[\alpha]_D^{13} = +3,3 \pm 1^0$ (c = 2,151 in Aceton). — [$3\alpha,12\alpha$ -Dioxy-20-isopregnyl-(20)-diphenylcarbinol (XXI), $C_{34}H_{46}O_3$, aus XXV wie unter XV, umkryst. aus

Ae. + PAe., F. 169—172/221^o, aus Bzl. + PAe. kleine Prismen vom F. 226—229^o, $[\alpha]_D^{14} = -13,2 \pm 2^o$ ($c = 1,480$ in Aceton). — [3.12-Diketopregnyl-(20)]-diphenylcarbinol (X), C₃₄H₄₂O₃, a) aus IV mit CrO₃ + Eisessig (1,5 Stdn. bei 20^o), quadrat. oder rhomb. Platten aus Aceton + CH₃OH, Würfel aus Ae. + PAe., F. 240—242^o, $[\alpha]_D^{16} = +7,8 \pm 3^o$ ($c = 0,902$ in Chlf.). Leichtlösl. in Chlf., schwer lösl. in A., Aceton u. Ae. — b) Aus XXXII wie unter a); chromatograph. Reinigung des Rohgemisches über Al₂O₃, Bzl. + Äther, Eluate aus Chlf. + Ae. umkryst., gaben Prismen vom F. 236—241^o, Misch.-F. mit X aus IV ebenso. Äther-Eluate gaben Nadeln (XXXV) aus Chlf. + Ae. u. quadrat. Platten aus Bzl. + Methanol, F. 282—284^o, Misch.-F. mit XXXV aus XXX ebenso. — [3.12-Diketo-20-isopregnyl-(20)]-diphenylcarbinol (XVII), C₃₄H₄₂O₃, aus XV oder XXI wie unter X, rechteckige Platten aus Chlf. + Ae., F. 260—263^o, $[\alpha]_D^{16} = +50,6 \pm 2^o$ ($c = 0,968$ in Chlf.); Löslichkeitseigg. wie X. — 1'-Methyl-1'-[3α.12β-dioxyätiocolanyl-(17)]-2'-2'-diphenyläthylen (V), C₃₄H₄₄O₂, a) aus II oder III durch Kochen mit methanol. KOH (15 Min.), Nadeln aus Methanol + W., sowie Chlf. + PAe., F. 230—231^o, $[\alpha]_D^{16} = +354,9 \pm 9^o$ ($c = 0,9068$ in Aceton); b) aus IV oder XV durch Kochen mit Eisessig oder Ae. + HCl, Misch.-F. ohne Depression. — 1'-Methyl-1'-[3α-acetoxy-12β-oxyätiocolanyl-(17)]-2'-2'-diphenyläthylen (III), aus V in Pyridin mit Acetanhydrid (6 Stdn. bei 18^o), Würfel aus Aceton + CH₃OH, F. 191—192^o, Misch.-F. mit Präp. nach HEGNER u. REICHSTEIN (l. c.) gab keine Depression, $[\alpha]_D^{16} = +366,9 \pm 2^o$ (1,431 in Aceton). — 1'-Methyl-1'-[3α.12β-diacetoxyätiocolanyl-(17)]-2'-2'-diphenyläthylen (II), aus III oder V, IV u. XV mit Eisessig + Acetanhydrid + BF₃ (20 Stdn. bei 18^o). Würfel aus PAe., F. 216—218^o. Chromatographierte Probe zeigte F. 218—219^o. — III u. II können auch aus XV, wie unter XIV beschrieben, dargestellt werden. Trennung des Gemisches durch Chromatographie über Al₂O₃. Petroläther-Eluate lieferten III, leicht mit Bzl. + Ae. eluierbare Anteile gaben II, schwer mit Bzl. + Ae. eluierbare wieder III. — 1'-Methyl-1'-[3.12-diketoätiocolanyl-(17)]-2'-2'-diphenyläthylen (XI), C₃₄H₄₀O₂, aus X oder XVII durch Kochen mit Eisessig (1 Stde.), Nadeln aus Ae. + PAe., Rhomben aus Methanol, F. 243—245^o, $[\alpha]_D^{16} = +254,3 \pm 2^o$ ($c = 1,0186$ in Aceton), Misch.-F. von X u. XI gab keine Depression. — 3α-Acetoxy-12α.22-oxido-22.22-diphenylbisorcholan (XXXI), C₃₆H₄₆O₃, u. 1'-Methyl-1'-[3α-acetoxy-12α-oxyätiocolanyl-(17)]-diphenyläthylen (XXXIV), C₃₆H₄₆O₃, (XXXII), wird 1 Stde. mit Pyridin + Acetanhydrid auf 60^o erwärmt, das Rohprod. 1,5 Stde. mit Eisessig gekocht u. das gelbliche Harz chromatograph. getrennt. PAe. + Bzl. (bis 20% Benzolgeh.)-Eluate lieferten XXXI, quadrat. Platten aus Pentan vom F. 125—135^o (Blasenbildg.); quadrat. Blättchen aus Bzl. + Methanol vom F. 136—137^o (zu zäher Fl. schm.), aus A. vom F. 181—183^o, Misch.-F. mit XXXIV bei 180—206^o, $[\alpha]_D^{16} = +222,0 \pm 2^o$ ($c = 1,189$ in Chlf.). Weitere PAe. + Bzl.-(1:1)-Eluate gaben XXXIV, aus Pentan umkryst., Blöcke vom F. 208—209^o, $[\alpha]_D^{25} = +248,8 \pm 3^o$ ($c = 0,7678$ in Aceton). Die aus Mutterlaugen nicht kristallisierenden Rückstände von XXXI u. XXXIV gaben mit BF₃ XXXVI. — 3α-Oxy-12α.22-oxido-22.22-diphenylbisorcholan (XXX), C₃₄H₄₄O₂, aus XXXI durch Kochen mit W., CH₃OH u. K₂CO₃ (1,5 Stdn.) als Harz, welches auch nach Chromatographie (Al₂O₃) nicht kristallisierte. — 3-Keto-12α.22-oxido-22.22-diphenylbisorcholan (XXXV), C₃₄H₄₂O₂, aus XXX mit CrO₃ + Eisessig (1 Stde. bei 18^o), quadrat. Platten aus Bzl. + PAe., hexagonal begrenzte Säulen aus Bzl. + Methanol, F. 283—284^o, $[\alpha]_D^{17} = 218,1 \pm 2^o$ ($c = 0,9905$ in Chlf.). — 1'-Methyl-1'-[3α.12α-diacetoxyätiocolanyl-(17)]-2'-2'-diphenyläthylen (XXXVI), C₃₈H₄₈O₄, a) aus XXXII oder XXI wie unter XIV. Reaktionsprod. wurde mit Eisessig erwärmt (4 Stdn. 100^o), das entstandene gelbliche Harz mit Eisessig + Acetanhydrid + BF₃-Ätherat versetzt (16 Stdn. bei 18^o). Das so erhaltene gelbliche Harz gab aus Ae. + Methanol hexagonal begrenzte Nadeln vom F. 193—195^o. Weitere Mengen wurden aus den Mutterlaugen nach Chromatographie erhalten. $[\alpha]_D^{14} = +210,0 \pm 1,5^o$ ($c = 2,186$ in Aceton); b) aus XXXI oder XXXIV mit Eisessig + Acetanhydrid + BF₃-Ätherat (24 Stdn. bei 18^o), Misch.-F. mit XXXVI aus a) gab keine Depression. Aus den Mutterlaugen von a) u. b) wurden nach Behandlung wie unter b) weitere Mengen XXXVI gewonnen. — 1'-Methyl-1'-[3α.12α-dioxyätiocolanyl-(17)]-diphenyläthylen (XXXIII), C₃₄H₄₄O₂, aus XXXVI wie unter XXIV, umkryst. aus Methanol + W., dann Nadeln aus Ae. + PAe., F. 172—173^o. — 1'-Methyl-1'-[3α-acetoxy-12α-oxyätiocolanyl-(17)]-diphenyläthylen (XXXIV), C₃₆H₄₆O₃, aus XXXIII durch Pyridin + Acetanhydrid (16 Stdn. bei 18^o), F. u. Misch.-F. 206—208^o. — Pregnandiol-(3α.12α)-on-(20) (XXXVII), C₂₁H₃₄O₃ u. 17-Isopregnandiol-(3α.12α)-on-(20) (XXXIX), C₂₁H₃₄O₃, in Chlf. gelöstes XXXVI wurde mit O₃ bei — 10^o behandelt u. dann in Eisessig-Lsg. mit Zn-Staub 10 Min. bei 50^o geschwenkt, bis KJ-Stärkepapier nicht mehr gebläut wurde. Das neutrale Reaktionsprod. wurde mit Methanol, Eisessig u. GIRARD-Reagens T (vgl. GIRARD u. SANDULESCU, C. 1937. I. 575) aufgekocht u. in der Kälte aufgearbeitet. Das rohe Diacetoxyketon wurde 2 Stdn. mit W., Methanol u. K₂CO₃ gekocht u. das Neutralprod. über Al₂O₃ chromatographiert. Bzl. + Ae. u. die zwei ersten absol.

Ae.-Eluate gaben amorphe, schlecht schm. Gemische. Weitere Ae.- u. Chlf. + Ae.-Eluate, dann quadrat. Platten (XXXVII), aus Ae. + PAe. umkryst., F. 191—192°, $[\alpha]_D^{20} = +55,2 \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,087$ in Aceton), Misch.-F. mit dem fast gleich schm. XXXVI 165—190°. Zur Gewinnung von XXXIX wurden Mischfraktionen u. Mutterlauge von XXXVII mit KOH, W. u. Methanol 20 Min. gekocht u. das Prod. chromatographiert. Absl. Ae.- u. Bzl. + Ae.-(3:2)-Eluate gaben amorphe Anteile, vier Bzl. + Ae.-(1:1)-Eluate brachten aus Chlf. + Ae. umkryst. XXXIX als quadrat. Plättchen, F. 231—233°, $[\alpha]_D^{15} = -46,2 \pm 3^{\circ}$ ($c = 0,865$ in Chlf.). — *Pregnantrion*-(3.12.20) (XXXXI), C₂₇H₃₀O₃ (vgl. REICHSTEIN u. V. ARX, Helv. chim. Acta 19. [1944.] 231), aus XXXVII mit CrO₃ + Eisessig, rhomb. begrenzte Platten aus Aceton, F. 204—206°, Misch.-F. ebenso, $[\alpha]_D^{13} = +168,8 \pm 2^{\circ}$ (Aceton). — *17-Isopregnantrion*-(3.12.20) (XXXX), C₂₁H₃₀O₃, durch Oxydation von XXXIX wie unter XXXXI. Chromatograph. Reinigung über Al₂O₃ (MERCK). Bzl.- u. Bzl. + Ae.-Eluate gaben aus Ae. + PAe. Nadeln vom F. 152—153°. XXXX entstand auch aus XXXXI durch Kochen mit 5%ig. methanol. KOH (10 Min.) aus der Mutterlauge kamen feine Nadeln (XXXX), umkryst. aus Ae. + Petroläther. Durch Abschwemmen wurden sie von den klötzchenförmigen Krystallen (XXXXI) getrennt. Weitere Mengen von XXXX aus der Mutterlauge nach Chromatographie, Misch.-F. gab keine Depression, $[\alpha]_D^{20} = +58,0 \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,242$ in Aceton). (Helv. chim. Acta 28. 875—91. 1/8. 1945. Basel, Univ., Pharmazeut. Anst.) HALLMANN. 3950

A. Lardon und T. Reichstein, *Über Gallensäuren und verwandte Stoffe*. 35. Mitt. *3α-Acetoxy- nor- , bisnor- und -ätiocolen-(9)-säuremethylester*. (34. vgl. vorst. Ref.) *3α-Acetoxy-norcholen-(9)-säuremethylester* (VIII), *3α-Acetoxybisorcholen-(9)-säuremethylester* (XII) u. *3α-Acetoxyätiocolen-(9)-säuremethylester* (XV) wurden aus den entsprechenden 11α-Oxydierivv. durch POCl₃ in Pyridin bei Zimmertemp. hergestellt (vgl. C. 1943. II. 226). Alle 3 Ester sind kristallin u. unterscheiden sich deutlich von den in 11.12-Stellung ungesätt. Isomeren, bilden jedoch keine Schmelzpunktsdepression bei Mischproben. Als Ausgangsmaterial wurde *3α-Acetoxy-norcholen-(11)-säuremethylester* (V) genommen, der aus *3α.12β-Dioxy-norcholansäuremethylester* (I) bereitet wurde. Durch partielle Acetylierung entstand aus I *3α-Acetoxy-12β-oxynorcholansäuremethylester* (II), der in *3α-Acetoxy-12β-(anthrachinon-β-carboxy)-norcholansäuremethylester* (III) übergeführt wurde. Durch therm. Zers. ging III in V über. Aus V entstanden durch HOBr-Anlagerung, Dehydrierung mit CrO₃ u. Entbromierung mit Zn *3α-Acetoxy-11-ketonorcholansäuremethylester* (IV) u. *3α-Acetoxy-12-ketonorcholen-(9)-säuremethylester* (VI). IV wurde durch Hydrierung mit PtO₂ in Eisessig in *3α-Acetoxy-11α-oxynorcholansäuremethylester* (VII) übergeführt. VII gab mit POCl₃ in Pyridin VIII. In gleicher Weise geht *3α-Acetoxy-11α-oxybisorcholansäuremethylester* (IX) in das Prod. XII über. *3α-Acetoxy-11-ketoätiocolansäuremethylester* (X) mußte energ. hydriert u. dann mit POCl₃ in Pyridin umgesetzt werden, wobei sich XV bildete. Das Prod. XV wurde zum Oxyster verseift u. dieser mit CrO₃ dehydriert, wobei *3-Ketoätiocolen-(9)-säuremethylester* (XIII) u. wenig *3.12-Diketoätiocolen-(9)-säuremethylester* (XVI) entstanden.



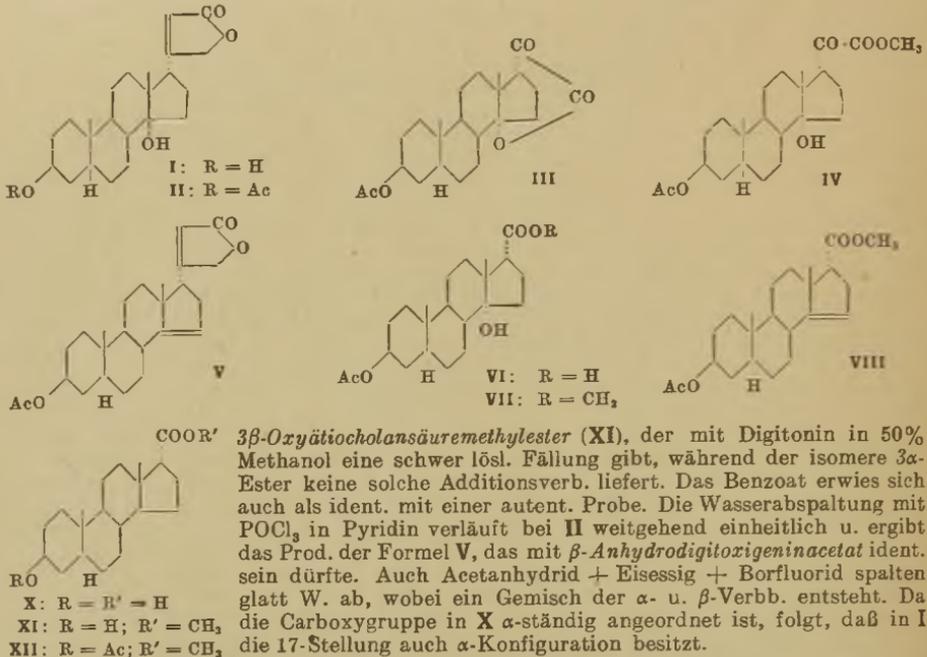


Versuche: *3α-Acetoxy-12β-oxynorcholansäuremethylester* (II), C₂₆H₄₂O₅, durch 3std. Kochen von *3α,12β-Dioxynorcholansäuremethylester* (I) mit Acetanhydrid in absol. Bzl., Nadeln aus Ae./Pae., F. 169–171°, [α]_D¹⁶ = +74,6° (c = 1,888 in Aceton). — *3α-Acetoxy-12β-(anthrachinon-β-carboxy)-norcholansäuremethylester* (III), aus II mit Anthrachinon-β-carbonsäurechlorid in Pyridin, hellgelber Sirup. — *3α-Acetoxy-11-oxo-12-bromnorcholansäuremethylester* (IV), durch Dest. von III im Hochvakuum chromatograph. gereinigt, Krystalle aus Ae. + Pae., F. 132–133°. — *3α-Acetoxy-11-oxo-12-bromnorcholansäuremethylester*, aus V u. N-Bromacetamid in Aceton + Eisessig bei 18°, Krystalle aus Chlf. + Ae., F. 215–222°. — *3α-Acetoxy-11-keto-12-bromnorcholansäuremethylester*, aus Oxybromid mit 2% CrO₃ in Eisessig, Krystalle aus Ae., F. 225–235°. — *3α-Acetoxy-11-ketonorcholansäuremethylester* (IV), C₂₆H₄₀O₅, durch Schütteln von Ketobromid, Zn-Staub in Eisessig u. Na-Acetat bei 100°, chromatograph. getrennt. Die Elution mit Ae. + Pae. ergab IV, Nadeln, F. 147–149°, [α]_D¹⁷ = +70,7° (c = 1,697 in Aceton). Die Elution mit Bzl. ergab Nadeln, F. 209–211° (unaufgeklärtes Produkt). Die Elution mit Bzl. + Ae. (50%) ergab das Prod. *3α-Acetoxy-12-ketonorcholansäuremethylester* (VI), C₂₆H₃₈O₅, Nadeln, F. 197 bis 199°, [α]_D²¹ = 94,6° (c = 0,898 in Aceton). UV-Absorptionsspektrum in A. zeigte starke selektive Absorption mit Maximum bei 240 mμ u. log φ = 3,93. — *3α-Acetoxy-11-oxynorcholansäuremethylester* (VII), C₂₆H₄₂O₅, durch Hydrieren von IV mit PtO₂ in Eisessig, Krystalle aus Ae. + Pae., Nadeln, F. 155–156°, [α]_D¹¹ = +73,1° (c = 1,668 in Aceton). — *3α-Acetoxy-11-oxo-12-bromnorcholansäuremethylester* (VIII), C₂₆H₄₀O₄, aus VII u. POCl₃ in Pyridin mit Eis u. Ae. zerlegt, chromatograph. gereinigt, Nadeln, F. 186 bis 187°, [α]_D²⁰ = +55,3° (c = 0,407 in Aceton). — *3α-Acetoxy-11-oxo-12-bromnorcholansäuremethylester* (XII), C₂₆H₃₈O₄, aus *3α-Acetoxy-11-oxo-12-bromnorcholansäuremethylester* (IX) u. POCl₃ in Pyridin, Prismen, F. 137–138°, [α]_D¹⁶ = 46,4° (c = 0,968 in Aceton). — *3α-Acetoxy-11-oxo-12-bromnorcholansäuremethylester* (XI), C₂₃H₃₆O₅, durch Hydrierung von *3α-Acetoxy-11-keto-12-bromnorcholansäuremethylester* (X) mit PtO₂, Krystalle aus Ae. + Pae., F. 179–183°, aus Aceton + Methanol Nadeln, F. 183–185°, [α]_D¹³ = 109,3° (c = 1,409 in Aceton). — *3α-Acetoxy-12-ketonorcholansäuremethylester* (XV), aus XI u. POCl₃ in Pyridin, Nadeln aus Pae. mit FF. 127–128° u. 135–136°, [α]_D¹⁹ = 87,7° (c = 1,208 in Aceton). — *3α-Oxy-12-ketonorcholansäuremethylester* (XIV), aus XV mit K₂CO₃, Nadeln mit FF. 98–102° u. 122–124°. — *3-Keto-12-ketonorcholansäuremethylester* (XIII), C₂₁H₃₀O₃, durch Hydrierung von XIV mit 2% CrO₃ in Eisessigsig., chromatograph. getrennt, Elution mit Ae. + Pae., Körner, F. 120–123°, [α]_D²² = +63,2° (c = 0,704 in Aceton). Die Elution mit Bzl. + Ae. ergab als Nebenprod. *3,12-Diketo-12-ketonorcholansäuremethylester* (XVI) F. 176–178° (Helv. chim. Acta 28, 1420–26. 1/12. 1945.)

GULINSKIJ. 3950

F. Hunziker und T. Reichstein, *Abbau von Digitoxigenin zu 3β-Oxy-12-oxo-12β-norcholansäure*. XI. Mitt. Über Glykoside und Aglykone. (X. vgl. C. 1946. I. 739) STEIGER u. REICHSTEIN (Vgl. C. 1938. II. 1608) beschrieben eine Meth. zum Abbau von Digoxigenin. Nach Oxydation des Lactonringes zur Carboxylgruppe u. Eliminierung der tert. Hydroxylgruppe wurde aus Digoxigenin eine Dioxy-12-oxo-12β-norcholansäure erhalten, die als *3α,12α-Dioxy-12-oxo-12β-norcholansäure* erkannt wurde. Diese Meth. wurde auch für den Abbau von *Digitoxigenin* (I) gebraucht. Dabei ergab sich, daß die Hydroxylgruppe am C₃ in I β-ständig angeordnet ist, während bei Digoxigenin die Hydroxylgruppe α-Konfiguration besitzt. *Digitoxigeninacetat* (II) liefert bei Oxydation mit KMnO₄ eine Säure, der die Vff. die Formel VI zuschreiben, mit 42% Ausbeute. Durch Behandlung von II mit O₃ u. dann mit KMnO₄ in Aceton entsteht neben VI ein Lacton, dem die Formel III zukommt, das ein Semi-carbazon liefert u. bei alkal. Verseifung eine Säure ergibt, die vermutlich die Formel VI besitzt. VI wurde in den Methylester VII übergeführt. Die Eliminierung der 14-ständigen

Hydroxylgruppe gelang mit POCl_3 in Pyridin. VII gab bei derselben Behandlung eine ungesätt. Verb VIII, die mit PtO_2 sich leicht hydrieren läßt u. 3β -Acetoxyätiocholansäuremethylester (XII) liefert. Durch Verseifung u. Remethylierung von XII entstand



Versuche: *Digitoxigeninacetat* (II), $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_5$, aus Digitoxigenin u. Acetanhydrid in Pyridin, Platten aus Aceton + Ae., F. 227°. Aus der Mutterlauge wurde durch Chromatographie β -Anhydrodigitoxigeninacetat gewonnen. — β -Anhydrodigitoxigeninacetat (V), $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_4$, aus II u. POCl_3 in Pyridin, Krystalle aus Ae. + PAe., F. 182—184°, $[\alpha]_D^{15} = -11,6^\circ$ ($c = 0,945$ in Chloroform). — Wasserabspaltung von *Digitoxigeninacetat* mit Acetanhydrid + Eisessig + Borfluorid: II wird mit Acetanhydrid in BF_3 + Ae. u. Eisessig stehen gelassen, F. 145—170°. — 3β -Acetoxy-14 α -oxyätiocholansäure (VI), durch Schütteln von II mit KMnO_4 in Aceton, mit H_2SO_4 angesäuert u. Essigester ausgeschüttelt, mit Soda die Säure vom Neutralprod. getrennt; das Neutralprod. besteht aus II u. der Säureanteil aus VI, Krystalle aus Aceton, F. 232—235° (Zers.), Ausbeute 42%. — 3β -Acetoxy-14 α -oxy-20-ketopregnan-21-säurelacton-(21 → 14) (III), $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_5$, aus II u. 4% O_3 u. anschließender Oxydation mit KMnO_4 in Aceton, Aufarbeitung wie bei VI: der Neutralanteil besteht aus III, Prismen von F. 235—237°; der Säureanteil aus VI; Semicarbazon, $\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{O}_5\text{N}_3$, aus III mit Semicarbazid-Hydrochlorid u. Na-Acetat in Methanol, Krystalle aus Methanol + W., F. 230° (Zers.). — 3β -Acetoxy-14 α -oxy-20-ketopregnan-21-säuremethylester (IV), $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_6$, aus III mit KOH in A., angesäuert, mit Essigester ausgeschüttelt, mit Diazomethan methyliert u. anschließend Acetylierung mit Acetanhydrid in Pyridin, Prismen aus Aceton + Hexan, F. 177—179°. — 3β -Acetoxy-14 α -oxyätiocholansäuremethylester (VII), $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_5$, aus VI u. Diazomethan bei 0°, Nadeln aus PAe., F. 154—157°, $[\alpha]_D^{15} = +30,7^\circ$ ($c = 1,0423$ in Chloroform). — 3β -Acetoxyätiocholen-(14)-säuremethylester (VIII), $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_4$, aus VII u. POCl_3 in Pyridin, dest. im Hochvakuum u. chromatograph. gereinigt, Nadeln aus Methanol + W., F. 116—119°, $[\alpha]_D^{14} = +34,7^\circ$ ($c = 0,9225$ in Chloroform). — 3β -Acetoxyätiocholansäuremethylester (XII), $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_4$, durch Hydrierung von VIII mit PtO_2 in Eisessig, Krystalle aus Methanol + W., F. 124—126°, $[\alpha]_D^{12} = +50,1^\circ$. — 3β -Oxyätiocholansäuremethylester (XI), durch Kochen von XII mit KOH in Methanol, angesäuert, mit Ae. ausgeschüttelt, mit Diazomethan methyliert, im Hochvakuum sublimiert, Nadeln, F. 136—137°. — 3β -Benzyloxyätiocholansäuremethylester, aus XI u. Benzoylchlorid in Pyridin, chromatograph. gereinigt, Prismen aus Methanol, F. 158—160°. (Helv. chim. Acta 28. 1472—79. 1/12. 1945. Basel, Univ., Pharmazeut. Anst.) GULINSKIJ. 3950.

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₁. Allgemeine Biologie und Biochemie.

Robley D. Evans, *Atomzertrümmerung und ihre Anwendungen in der Medizin*. Überblick über Grundtatsachen des Atomaufbaues, der Kernumwandlung, der Atomzertrümmerungsvorr., der künstlichen Radioaktivität u. über die Anwendung radioakt. Isotopen in der Medizin u. über Strahlentherapie. — 25 Literaturangaben. (Electr. Engng. 60. 250—60. Juni 1941.) BARZ. 4102

L. Halberstaedter, *Wirkungen von Röntgenstrahlen auf in vitro bestrahlte Erythrocyten*. Die Strahlenhämolyse ist abhängig von der Strahlendosis u. von der Konz. der Erythrocyten u. vom Suspensionsmittel. Durch Bestrahlung einer 0,1%ig. Aufschwemmung in physiol. NaCl-Lsg. mit 2 Millionen r werden die Blutkörperchen resistent gegen Strahlenwirkung. Solche gegen Strahlenwrkg. resistente Blutkörperchen von Mensch u. Kaninchen erwiesen sich auch als resistent gegenüber der in Ggw. von *Eosin* eintretenden Hämolyse durch Lichteinwirkung u. auch gegenüber der Hämolyse durch *Saponin*. Die Resistenz kann durch *Serumzusatz* zur NaCl-Lsg. durchbrochen werden. Sie tritt ebenfalls nicht ein, wenn in *Glucose* statt in NaCl-Lsg. bestrahlt wird. (Nature [London] 153. 683. 3/6. 1944. Jerusalem, Hebrew Univ., Cancer Labor., Dep. of Radiol.) JUNKMANN. 4110

Angel H. Roffo, *Krebs erzeugendes 1,2-Benzpyren aus Tabaktee*. Durch Dest. von krebserzeugendem Tabaktee wurde ein Prod. mit den spektrograph. Eigg. u. der Fluorescenz von 1,2-Benzpyren gewonnen. Dieser Stoff verursachte die Entstehung von bösartigen Tumoren, die sich wie Carcinome entwickelten. Die ersten Läsionen treten frühzeitiger auf als die durch den Tabaktee selbst hervorgerufenen. Die hohe krebserzeugende Wrkg. des Tabaktees ist daher wohl dem in ihm enthaltenen 1,2-Benzpyren zuzuschreiben. (Bol. Inst. Med. exp. Estud. Tratamiento Cáncer 16. 1—38. April 1939.) GOTTFRIED. 4160

G. de Gaetani und Vittorio Balli, *Über Erzeugung von Cutanepitheliomen durch polycyclische Kohlenwasserstoffe (1,2-Benzpyren) bei mit Röntgenstrahlen bestrahlten Albinoratten*. Nach Hinweis auf frühere Verss., welche die Erzeugung von epithelialen Tumoren bei Ratten durch carcinogene Stoffe bezweckten, berichten Vff. über durch 1,2-Benzpyren bei Albinoratten verursachtes Auftreten u. Weiterbildung von Spindelzellepitheliomen. Die Tiere wurden mit Röntgenstrahlen vorbehandelt. Diese Vorbehandlung hatte nach Ansicht der Vff. die antiblast. Tätigkeit des reticuloendothelialen Syst. beeinträchtigt u. die Wrkg. des carcinogenen Stoffes erleichtert. (Pathologica [Genova] 34. 293—303. Sept. 1942. Modena, Univ., Ist. di Anat. ed Istologia Patol.) BARZ. 4160

A. H. Roffo, *Lungencarcinom in einer der Wirkung von Verbrennungsgasen des Petroleums ausgesetzten Ratte*. Kurze Mitt. über vorläufige Verss. des V. über die Wrkg. von Verbrennungsgasen des Petroleums auf Ratten. Die Autopsie der ersten dabei gestorbenen Ratte wird beschrieben. Es befand sich in der Lunge ein Carcinom mit zahlreichen Metastasen in den Lymphknoten des Halses, der Achselhöhlen u. Leisten, in der Leber, im Zwerchfell u. Gekröse sowie eine Riesengeschwulst im Mittelfell. (Bol. Inst. Med. exp. Estud. Tratamiento Cáncer 16. 77—81. April 1939.) GOTTFRIED. 4160

E₂. Enzymologie. Gärung.

George Kalnitsky, H. G. Wood und C. H. Werkman, *Bindung von CO₂ und Bildung von Bernsteinsäure durch ein zellfreies Enzympräparat von Escherichia coli*. Mit einem solchen Präp. wurden aus Brenztraubensäure gebildet: Succinat, Lactat, Acetat, Formiat u. CO₂. Letzteres wird weiter ausgenutzt. Mit Hilfe von ¹³C wurde nachgewiesen, daß ¹³CO₂ in der Carboxylgruppe der gebildeten Bernsteinsäure fixiert wird. Jedoch ist die Fixierung von CO₂ nicht der einzige Weg der Bldg. von Bernsteinsäure. Denn bei Verwendung von CH₃¹³COOH wird Bernsteinsäure erhalten, die den ¹³C-Überschuß ausschließlich in der COOH-Gruppe aufweist. Offenbar ist Kondensation von Essigsäure oder eines Deriv. derselben mit einem 2 C- oder 3 C-Mol. ein anderer Weg der Bldg. von Bernsteinsäure. — Die Bldg. von Ameisensäure erfolgt nicht durch Red. von CO₂. (Arch. Biochemistry 2. 269—81. 1943. Ames. Ja., Jowa Agric. Experiment. Stat.) HESSE. 4210

Merton F. Utter und C. H. Werkman, *Die Rolle von Phosphat bei der anaeroben Dissimilation von Brenztraubensäure*. Nach KALNITSKY u. WERKMAN (Arch. Biochemistry 2. [1943.] 113) ist Phosphat notwendig für die sogenannte „hydroklast. Rk.“ der zellfreien Präpp. aus *Escherichia coli*. Bei dieser Rk. wird Brenztraubensäure anaerob in Essigsäure u. Ameisensäure umgewandelt. Mit einem früher (vgl. C. 1943. I. 1995) beschriebenen Präp. von *E. coli* wird gezeigt, daß bei dieser Rk. eine Synth. von *Adenosintriphosphat*

erfolgt. (Arch. Biochemistry 2, 491—92. 1943. Ames, Iowa State Coll., Industrial Sci. Res. Inst.) HESSE. 4210

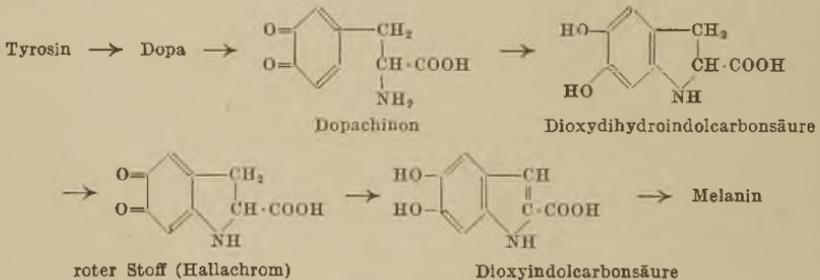
S. Hestrin, *Die angebliche Bedeutung der Fructofuranose bei der Synthese von Lävän*. (Vgl. C. 1945. I. 174.) Nach der Meinung des Vf. ist *Fructofuranose* nicht als Zwischenprod. bei der enzymat. Lävansynth. aus Aldosido- bzw. Fructofuranosiden zu betrachten. Die Ansicht der makromol. Biosynth. als reversibler Hydrolasewrkg. läßt sich bei der Bldg. von Lävän nicht anwenden. (Nature [London] 154, 581. 4/11. 1944. Jerusalem, Hebrew Univ., Cancer Res. Laborr.) BAERTICH. 4210

John C. Wirth und F. F. Nord, *Über den Mechanismus der Enzymwirkung*. 21. Mitt. *Zwischenphasen im enzymatischen Abbau von d,l-Alanin durch Fusarium lini Bolley*. (Vgl. C. 1938. II. 3938.) Als Zwischenprod. beim Abbau von Alanin durch Fusarium wurden Brenztraubensäure u. H₂O₂ nachgewiesen. — Nitrat-Ionen werden in Ggw. von Alanin nur als sek. N-Quelle verwertet. — Fusarien können sowohl die l- als auch die d-Form von Alanin verwerten. Die Zentralstellung von Brenztraubensäure beim Abbau von Hexosen, Pentosen u. Aminosäuren wird besprochen. (Arch. Biochemistry 2, 463—68. 1943. New York, N. Y., Fordham Univ., Dep. of Organ. Chem.) HESSE. 4210

Randall G. Rice, Gerald A. Ballou, Paul D. Boyer, James Murray Luck und Funston G. Lum, *Die Verdauung von nativem, denaturiertem und „stabilisiertem“ Serumalbumin durch Papain*. Wird Albumin aus menschlichem Serum durch Harnstoff oder durch Hitze denaturiert, so ergibt die Einw. von Papain folgendes: Denaturierung durch Harnstoff erhöht merklich das Ausmaß der Einw. von Papain. Entfernen des Harnstoffs aus dem mit Harnstoff behandelten Protein führt zur Verringerung der Einw. von Papain, fast auf den ursprünglichen Wert. — Hitzedenaturierung hat den gleichen Effekt, aber in geringerem Ausmaße. — Zusatz geringer Mengen von Na-Caprylat oder ähnlichen stabilisierenden Mitteln verhindert den Einfl. der Hitzedenaturierung auf die Wrkg. von Papain. Gleichzeitiger Zusatz von Caprylat u. Harnstoff verhindert offenbar die denaturierende Wrkg. des Harnstoffs (gemessen an dem Verh. des Proteins gegen Papain u. an der Zunahme der Viscosität). (J. biol. Chemistry 158, 609—17. Mai 1945. California, Stanford Univ., Dep. of Chem.) HESSE. 4210

Paul C. Zamecnik, George I. Lavin und Max Bergmann, *Mikrophotometrische Bestimmung des Ausmaßes von enzymatischer Proteolyse*. Im Anschluß an frühere Mitteilungen (C. 1943. II. 128. 1370) wurde der Endpunkt bei der Titration der Aminosäuren in Aceton mit Naphthylrot als Indicator mikrophotomet. bestimmt. Zur Anwendung kamen Proben von 11,5 mm³. — Dabei fand sich als mögliche Fehlerquelle, daß die Spaltprod. stärker puffern können als das verwendete Peptid. (J. biol. Chemistry 158, 537—45. Mai 1945. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.) HESSE. 4210

Rolf Danneel, *Melaninbildende Fermente bei Drosophila melanogaster*. Bei verschied. Rassen von Drosophila melanogaster wird die melaninbildende Fermentwrkg. von Puppenextrakten verschied. Entwicklungsstadien durch Einw. auf die Chromogene Tyrosin. *Dioxyphenylalanin (Dopa)* bei pH = 6,5—6,8 verfolgt. Nach RAPER treten bei der Tyrosin-Tyrosinase-Rk. bis zur Melaninbildg. folgende Zwischenstufen auf:



die stufenweise durch spezif. Fermente bewirkt werden u. sich durch den Übergang über farbige Komponenten in vitro gut verfolgen lassen. Es zeigte sich, daß der Tyrosinasekomplex bei Drosophila in der Regel aus mindestens 3 Komponenten, einer Monophenolase (Ferment I), die Tyrosin in Dioxyphenylalanin überführt, einer Diphenolase (Ferment II), die das Dioxyphenylalanin in das rote Hallachrom überführt, u. einem nicht näher bekannten Ferment III besteht, das Hallachrom nach anfänglicher Entfärbung zu Melanin oxydiert. Ferment II ist wahrscheinlich ein Kupferprotein, ist blausäureempfindlich u. strukturgebunden. Ferment III besitzt nicht diese Eiggg., ist dagegen temperaturempfindlich u. bewirkt auch bei O₂-Abschluß Entfärbung von Hallachrom. Die leicht trennbaren

Fermente II u. III ergeben bei Wiedervereinigung das ursprüngliche Fermentsystem. Ferment I (Monophenolase) wurde nicht näher untersucht. — Die Versuchsreihen mit den verschied. Drosophilarrassen ergaben keinen meßbaren Unterschied im Tyrosinasegeh., d. h. daß die Entstehung der Chromooxydasen nicht von der Genart abhängt. Vergleichende Verss. mit Hautextrakten junger Kaninchen ergaben nur das Vorhandensein von Ferment II (Dopaoxydase), während Ferment I u. III fehlten, so daß die erwarteten gleichen Bedingungen für die Melaninbildg. hier nicht vorliegen. (Biol. Zbl. 63. 377—94. 1943. Berlin-Dahlem, Arbeitsstätte für Virusforsch. der Kaiser-Wilhelm-Institute für Biochem. u. Biol.) W. ENGEL. 4210

L. Atkin, A. S. Schultz und C. N. Frey, *Eine Methode zur Messung des Wachstums von Hefe bei Bios- und Vitaminuntersuchungen*. Man läßt die Hefe in Pyrexreagensgläsern (18 × 150 mm; 10 ml) unter ständigem Schütteln wachsen u. ermittelt die Konz. der Hefe im photoelektr. Colorimeter. Zum Vgl. dient eine Kurve für die Beziehung zwischen Konz. der Hefe u. Lichtabsorption. — Der Bedarf verschied. Hefetypen an Wuchsstoff ist verschieden. Bei einer als A bezeichneten Type wurde das Wachstum durch *Thiamin* oder durch *Pyridoxin* stark erhöht. Bei Typ C war nur *Vitamin B₆* erforderlich, Thiamin war entbehrlich. Ein Typ B zeigte schon mit der Grundnahrung allein (Glucose, vitaminfreies hydrolysiertes Casein, anorgan. Salze, K-Citrat-Puffer, Ca-Pantothenat, kryst. Biotin) ein gutes Wachstum. (Arch. Biochemistry 1. 9—16. 1943. New York, Standard Brands Inc.) HESSE. 4270

C. Neuberg und H. Lustig, *d(—)-3-Phosphoglycerinsäure*. Von den untersuchten amerikanischen Hefen haben folgende die Fähigkeit zur Phosphorylierung: Anheuser-Busch, Atlantic, Blue Ribbon, Federal u. National Grain. Mit diesen Hefen, bes. der letztgenannten, läßt sich leicht *d(—)-3-Phosphoglycerinsäure* gewinnen, wofür 4 verschied. Arbeitsweisen beschrieben werden. Die Isolierung erfolgt in Form des gut kryst. Ba-Salzes C₃H₅O₇PBa · H₂O. (Arch. Biochemistry 1. 311—18. 1943. New York, N. Y., Univ., Dep. of Chem.) HESSE. 4270

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

E. W. Schultz, P. R. Thomassen und L. Marton, *Betrachtungen über die Struktur von Bacterium pyocyaneum*. Normale u. stereoskop.-elektronenmkr. Bilder von Pyocyaneus-Bakteriophagen werden verglichen mit Bildern anderer Phagen. Es wird festgestellt, daß diese einander ähnlich seien. Der Kopf soll 5eckig geformt sein u. feingezzeichnete Strukturen aufweisen. Der Fortsatz des Bakteriophagen soll dem Buchstaben „W“ gleichen. Über den chem. Aufbau der Bakteriophagen wird diskutiert. (J. appl. Physics 16. 265. April 1945. California, Stanford Univ.) V. BORIES. 4321

Jean-C. Levaditi, *Lumineszenz der Altersformen der Enterobacteriaceen unter der ultravioletten Bestrahlung in Gegenwart von Thioflavin*. (Vgl. C. 1941. I. 2262.) Weitere Unterss. ergeben, daß die Keime der verschied. Arten dieser Familie sich unter den Versuchsbedingungen ähnlich verhalten, indem mit dem Altern der Kultur eine zunehmende Anzahl der Keime fluoresciert, die der Zahl der im weißen Licht sichtbaren Keime nahekommt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 135. 810—14. 1941. Paris, Inst. Pasteur.)

SCHWAIBOLD. 4330

Jean-C. Levaditi, *Die Wirkung der Wärme auf die Lumineszenz der Enterobacteriaceen unter der ultravioletten Bestrahlung in Gegenwart von Thioflavin*. (Vgl. vorst. Ref.) Durch Erhitzen derartiger Kulturen während einer Stde. auf 60° (Sterilisierung) werden nicht alle vorhandenen Bakterien unter den Versuchsbedingungen zum Fluorescieren gebracht. Die durch Hitze getöteten Bakterien erwerben demnach die Eig. des Fluorescierens der gealterten oder abgestorbenen Bakterien nicht. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 135. 814—16. 1941.)

SCHWAIBOLD. 4330

H. A. Gins, *Untersuchungen über den bakteriellen Anteil an der cariösen Zahnzerstörung*. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 144. 54—62. 15/8. 1939. Berlin, Inst. Robert Koch.) BARZ. 4350

Samuel C. Bukantz und Theodore J. Abernethy, *Nichtspezifische Präzipitierung von Sulfathiazolazokomplexen durch Immunsereen; Hemmung und Komplementifizierung*. Verschied. Beobachtungen über diese Vorgänge werden mitgeteilt. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 47. 94—97. Mai 1941. Washington, Emergency Hosp.) SCHWAIBOLD. 4370

Bahman K. Shahrokh, *Darstellung und antigene Eigenschaften eines kristallinen, markierten Antigens*. Vf. beschreibt die Darst. sowie die antigenen Eigg. eines jodierten Pferdeserumalbumins mit weniger als 4,4% J. Die Krystallisation wurde durchgeführt nach der Meth. von HOPKINS u. JOUNG, die Umkrystallisation nach ADAIR u. ROBINSON. Die Krystalle wurden abzentrifugiert u. in Phosphatpuffer (pH 6,5) gelöst u. dialysiert. Vf. beschreibt die verschied. Krystallformen der Jodalbumine (I) mit unterschiedlichem Jodgehalt. Kaninchen wurden immunisiert. I mit geringem Jodgeh. kann als markiertes

Antigen gelten, wenn die Artspezifität nicht von Wichtigkeit ist. (J. biol. Chemistry **151**, 659—64. Dez. 1943. Berkeley, Univ. of California, Dep. of Bacteriol.) DÖRNER. 4371

W. Bachmann und H. Mielke, *Über Virulenz und Toxingehalt von Stämmen pathogener und apathogener Herkünfte des Bacterium proteus vulgare*. (Zbl. Bacteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. **144**, 268—75. 15/8. 1939. Kiel, Univ., Hygien. Inst.) BARZ. 4371

Th. Wagner-Jauregg unter Mitarbeit von Richard Prigge, Erich Helmert und Lena Kieksch, *Chemische Eigenschaften des Shiga-Kruse-Toxins und -Endotoxins*. (Zbl. Bacteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. **144**, 31—32. 15/8. 1939. Frankfurt a. M., Forschungsinst. für Chemotherapie.) BARZ. 4371

Danielopolu, *Die Acetylcholinatur des anaphylaktischen Schocks. Paraphylaktischer Schock*. Der anaphylakt. Schock ist bedingt durch Überproduktion von Acetylcholin, daher der Vorschlag, in der Nomenklatur statt anaphylakt. Schock paraphylakt. Schock bzw. Acetylcholinschock zu setzen. Acetylcholinschock läßt sich experimentell durch intravenöse Injektion von Eserin, Kolloidsuspensionen wie Gelose, durch ein Antigen am vorbehandelten Tier u. durch akt. Anaphylaxie auslösen. Die Kolloide verursachen durch Störung des Kolloidgleichgewichts Freiwerden von Acetylcholin. Bei der passiven Anaphylaxie kommt es zur Bldg. eines Antigen-Antikörper-Alexinkomplexes, welche mit Freiwerden von Acetylcholin einhergeht. Die Auffassung, daß es sich um einen Histaminschock handelt, wird abgelehnt, u. die Unterschiede zwischen den beiden Schockarten werden aufgezeigt. Der anaphylakt. Schock zeigt gegenüber dem Histaminschock eine Hypokoagulabilität, eine Eosinophilie, Verminderung der Globuline, tritt nicht nach Fasten auf, ist durch Glucose u. Atropin hemmbar, wird durch Eserin gefördert sowie durch vorausgehende Injektion desselben Antigens gehemmt. (Presse méd. **51**, 433—34. 14/8. 1943. Bukarest.) LANGECKER. 4372

D. Gordon Sharp, S. R. Taylor, I. W. McLean jr., Dorothy Beard und J. W. Beard, *Elektronenmikroskopische Untersuchungen über einige tierpathogene Viren*. Vff. berichten über elektronenmkr. Unterss. von tierpathogenen Viren, denen verschied. Substanzen, wie NaCl, Serumalbumin, Rohrzucker u. a., zugefügt waren. Die Bilder wurden durch diese Substanzen oft unkenntlich gemacht. Auch wenn die Viren in den gebrauchlichen Pufferlsgg. suspendiert sind, stören die Salzkristalle das elektronenmkr. Bild. Ein Zusatz von CaCl₂ erhöht den Kontrast der Viren u. läßt innere Strukturen der Viren gut sichtbar werden, auch läßt es sich leicht von dem Kollodiumfilm abwaschen, ohne daß der Kontrast beeinträchtigt wird. (J. appl. Physics **16**, 264. April 1945. Durham, N. C., Duke Univ., School of Med.) V. BORRIES. 4374

H. S. Loring, C. E. Schwerdt und L. Marton, *Untersuchungen an gereinigten Präparaten des MV-Stammes von Poliomyelitisvirus mit dem Elektronenmikroskop*. Gereinigte Präpp. erzeugten nach Injektion bei den Versuchstieren in 100% der Fälle Poliomyelitis. Im Elektronenmikroskop macht das Material einen relativ homogenen Eindruck. Die Mehrzahl der Teilchen hat eine kugelförmige oder nahezu kugelförmige Form. Der Durchmesser der Teilchen liegt zwischen 15 u. 20 μ . Ob die zuweilen beobachtete Asymmetrie auf eine kettenförmige Aggregation der kleineren Teilchen zurückzuführen ist, kann vorläufig nicht mit Sicherheit festgestellt werden. (Physic. Rev. [2] **65**, 354. 15/6. 1944. Stanford Univ.) GOTTFRIED. 4374

A. R. Taylor, *Chemische Analysen von Influenzavirus A (Stamm PR 8) und B (Stamm Lee) und Schweineinfluenzavirus*. In Fortsetzung früherer Arbeiten über Isolierung u. Reinigung von Influenzavirus (J. Immunology **47**, [1943.] 261. **48**, [1944.] 129) werden Elementar- u. Konstitutionsanalysen mitgeteilt. Es wurden hauptsächlich Komplexe von Eiweiß, Lipoiden u. Kohlenhydraten mit einer geringen Menge von Nucleinsäure vom Desoxyribosetypus gefunden. Geringe Unterschiede zeigten sich hinsichtlich Gesamtlipoidanteil u. im Verhältnis der einzelnen Bestandteile untereinander. Bei Influenzavirus A u. Schweineinfluenzavirus war der Gesamtlipoidgeh. annähernd gleich u. betrug 24% des Gesamtkomplexes. Influenzavirus B zeigte niedrigere Lipoidwerte. Der Phosphorlipoidgeh. des Schweinevirus war deutlich niedriger als der der Influenzaviren A u. B. Der Gesamtcholesteringeh. von Influenzavirus B war 30—40% niedriger als der der beiden anderen. Von Interesse erscheint, daß der Kohlenhydratgeh. größer ist, als auf Grund des Nucleinsäuregeh. zu erwarten war. (J. biol. Chemistry **153**, 675—86. Mai 1944. Durham, N. C., Duke Univ., School of Med., Dep. of Surgery.) LANGECKER. 4374

E₄. Pflanzenchemie und -physiologie.

D. M. Nowogrudski, *Beziehung der täglichen Schwankungen des Wassergehaltes in Blättern und Stengeln des Weizens zu den Veränderungen ihrer Fähigkeit, Wasser zu speichern*. Unterss. an Weizenschößlingen verschied. Spielarten zu verschied. Tageszeiten

ergaben deutlich, daß ein Zusammenhang zwischen den täglichen Schwankungen im Wassergeh. der Blätter u. den Basalteilen der Schößlinge zu den Veränderungen der Wasserspeicherungskraft der Zelle besteht. Die period. Schwankungen der Wasserspeicherungskraft im Gewebe werden auf den durch Assimilationsprodd. laufend veränderten koll. Zustand des Zellplasmas zurückgeführt. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 52. 817—20. 30/6. 1946. Karaganda, Landwirtsch. Unters.-Stat.)

W. ENGEL. 4410

W. L. Kretowitsch, Ju. Ss. Rall und L. A. Trisswjatski, *Die Stoffe, welche den bitteren wermutartigen Geschmack und Geruch des Kornes verursachen*. Von den auf Feldern zwischen Getreide vorkommenden *Absinth*-Varietäten zeigen den spezif. Geruch u. den bitteren Geschmack *Ar. absinthium* u. *Ar. Sieversiana*. Der Absinthgeruch von verunreinigtem Getreide beruht auf Sorption des äther. Öls des Absinths durch das Getreidekorn, wogegen der bittere Geschmack durch das Glucosid *Absinthin* erzeugt wird. Absinthin ist lösl. in Ae., A. u. Wasser. Die Löslichkeit in W. nimmt mit steigender Temp. beträchtlich zu. Das Korn kann den bitteren Geschmack annehmen durch a) Adhäsion des Absinthstaubs auf der Kornoberfläche, b) Eindringen u. Lsg. des Absinths im Korn. Mechan. Entfernung des Absinthstaubes vermindert stark den bitteren Geschmack, Waschen mit warmem W. bringt ihn völlig zum Verschwinden. (Бюхимия [Biochimia] 11. 493—500. 1946. Moskau, Inst. für Nahrungsmittel-Techn.)

SCHEIFELE. 4420

Gustav Mosimann, *Über die organischen Säuren in der Kakaobohne*. Vf. konnte den eindeutigen Beweis erbringen, daß in den von ihm untersuchten 8 Kakaosorten außer Citronen- u. Oxalsäure keine weitere nichtflüchtige, freie oder metall. gebundene Säure zugegen sein kann, deren Ätherlöslichkeit nicht wesentlich unter derjenigen von Citronensäure liegt. Die Weinsäurebefunde von BRUSSINGAULT u. WEIZMANN wurden widerlegt. Auch die früheren Äpfelsäurebefunde konnten nicht bestätigt werden. Die höchsten u. anscheinend auch zuverlässigsten Werte für nichtflüchtige Kakaosäuren erhält man unter Verwendung bromierter Auszüge. Das überschüssige Brom kann dabei mittels Bzl. ausgeschüttelt oder durch Thiosulfat (evtl. Alkali) ionisiert werden. Die durch GROSSFELD u. LINDEMANN festgestellte Oxalsäurebildg. aus Kakaobestandteilen durch Hydrolyse konnte nicht bestätigt werden. Bei der Best. der freien u. metall. gebundenen Säure in Kakao muß mit einer nichtflüchtigen organ. Säure angesäuert werden, da bei der Verwendung von Mineralsäure flüchtige, saure Hydrolysenprodd. entstehen, die die Ergebnisse zu hoch ausfallen lassen. Auch die Alkalibehandlung des Kakaos führt zur Bldg. saurer, flüchtiger Sekundärprodukte. — Durch saure Hydrolyse ließen sich leicht abspaltbare Gerbstoffkomponenten erhalten, nämlich ein phenolartig riechender, sauerstoffempfindlicher Körper sowie ein durch Hydrolyse mit alkoh. Mineralsäure scheinbar reines Kakaorot liefernder Stoff. Beide sind aus unbehandeltem Kakao leicht isolierbar, nicht aber aus alkalisiertem Kakao. — Aktivkohle kann unter gewissen Voraussetzungen zur quantitativen Best. organ. Säuren gut verwendet werden. Vor allem muß die leichte Auswaschbarkeit neutralisierter Säuren aus Aktivkohle hervorgehoben werden. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. 35. 241—72. 1944. Bern, Labor. der AG. Chocolat Tobler.)

GRIMME. 4420

Alfred Russell und E. A. Kaczka, *Fischgifte aus Ichthyomethia Piscipula*. I. Mitt. Vf. isolierten aus den Wurzeln der genannten Pflanze (Jamaica dogwood), die sie für ident. halten mit *Piscidia erythrina* L., durch 24std. SOXHLET-Extraktion mit PAe. neben *Rotenon*, C₂₃H₂₂O₆, eine zweite ähnliche, aber schwerer lösl. Substanz, die sie *Ichthyon* (I) nannten, u. die bei einer Konz. von 1 : 10⁶ Goldfischen in weniger als 2 Stdn. töten soll. Zus. C₂₃H₂₀O₆, aus A. Stäbchen, F. 203—204°, unlösl. in W., Säuren u. Alkalien, sehr schwer lösl. in PAe., Ae. u. Aceton, lösl. in A., Chlf. u. CCl₄. Opt. inakt., ungesätt. Keton mit 2 Methoxygruppen. — *Ichthyondibromid*, C₂₃H₂₀O₆Br₂, durch Kochen von I mit Brom, F. 234—235°. — *Tetrahydroichthyon*, C₂₃H₂₄O₇, aus I in Essigester mit H₂ (+ Pt-Schwarz), aus A. Nadeln, F. 233—234°. — *Ichthyonhydrazon*, C₂₃H₂₂O₆N₂, aus A., gelbliche Nadeln, F. 215—217°. — *Ichthyonphenylhydrazon*, C₂₉H₂₆O₆N₂, aus A. gelbe Nadeln, F. 195—200°. (J. Amer. chem. Soc. 66. 548—50. April 1944. Chapel Hill, N. C., Univ. of N. C.)

HAUPT. 4420

B. D. Bolas, *Physiologische Wirkung von Spurenelementen*. Durch die Injektion von wss. MnSO₄-Lsgg. in die Seitentriebe von Kartoffelstauden wurde eine beträchtliche Steigerung des Assimilationsverlaufs hervorgerufen. (Annu. Rep., East Malling Res. Stat., East Malling, Kent 33. 89. 1945.)

GRIMME. 4460

Je. A. Schemtschushnikow, *Untersuchungen über den osmotischen Druck und die Zellsaftzusammensetzung von Gehölzen mit verschiedener Salzresistenz auf stark alkalihaligen Bodenarten*. Zur Auffindung einer Norm für den Grad der Salzresistenz verschied. Spezies von Gehölzen mit Hilfe der Zellsaftzus. u. des osmot. Wertes ihrer Blätter wird über Ab-

hängigkeitsverhältnisse zum Alkaligeh. des Nährbodens berichtet. Eine Anreicherung des Bodens mit Alkalisalzen in verschied. Konz. wurde durch Bewässerung mit Balkasch-Seewasser erreicht, die osmot. Werte des aus den Blättern gewonnenen Zellsaftes kryoskop. bestimmt. Allg. wurde ein Ansteigen des osmot. Druckes bei erhöhter Alkaligabe bis über 50% beobachtet, doch konnte ein einheitliches Ansteigen des osmot. Wertes bei verschied. Spezies, Pflanzenarten u. -familien nicht gefunden werden, so daß man von einem bestimmten osmot. Wert des zellsaftigen Rückschlüsse auf die Salzresistenz der Pflanze nicht ziehen konnte. Nur die Best. der Mineralsubstanzen im Zellsaft zeigte deren festes Verhältnis zum osmot. Wert. Von den zusätzlich aufgenommenen Ionen *Ca*, *Mg*, *K*, *Na*, *Fe*, *Cl*, *SO₄*, *PO₄* wurden die Alkali-, Cl-, Fe- u. Mg-Ionen schneller im Zellsaft gespeichert, am schnellsten das Cl-Ion. Offenbar hängt die Salzresistenz der Pflanze von der Fähigkeit ab, die Einwanderung des Cl-Ions mehr oder weniger zu verlangsamen. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 52. 627—30. 10/6. 1946. Omsk, Pädagog. Gorki-Inst.) W. ENGEL. 4460

W. A. Roach, *Mineralmangel landwirtschaftlicher und gärtnerischer Kulturen*. II. Mitt. Besprechung der Wirkungen der Nährstoffe P, K, Ca u. Mg u. des Einfl. der Spurenelemente Fe, Mn, Zn, B, Cu u. Ni bei Obstbäumen, Getreiden, Gemüsen u. Kartoffeln, sowie allg. Angaben über die Feststellung von Mangelschäden u. deren Behebung. (Annu. Rep., East Malling Res. Stat., East Malling, Kent 33. 83—88. 1945.) GRIMME. 4470

Cléopatre Dorosan, *Die Phytohormone*. Überblick über Vork., Gewinnung u. Wrkg. pflanzlicher Wuchsstoffe. (Rev. med.-chirurg. 53. 124—34. 1942.) BARZ. 4485

M. A. H. Tincker, *Wurzelbildende Substanzen in Beziehung zueinander, zur Pflanzenaufnahme und zum Wachstum*. Bei den Verss. wurden gleichmäßige Stecklinge mit dem Basalende in verd. Versuchslsgg. eine gewisse Zeit eingetaucht u. nach Aufnahme des Substanz abgewaschen u. in Sand eingepflanzt. Die gewählten Konz. entsprechen den bekannten von Indolylbuttersäure u. α -Naphthylelessigsäure, welche bei den Verss. als Standardverbb. dienen. Es ergab sich, daß die Derivv. von Tyrosin u. Histidin ohne Wrkg. waren, während die von Phenylalanin nur geringe Wrkg. ausübten. *Tetrahydronaphthylidenessigsäure*, F. 92°, ist hoch wirksam, desgl. die bei der Dehydrierung von Tetralollessigsäure entstehende Mischsäure, die prakt. eine Mischung von 70% *Dihydro-1-naphthylelessigsäure*, 20% *Tetrahydronaphthyliden-1-essigsäure* vom F. 92° u. 10% seiner Isomeren vom F. 163° darstellt. 2-Phenanthryl- u. 3-Phenanthroylelessigsäure waren unwirksam. Mit den Wuchsstoffen behandelte Saaten lieferten Stecklinge, welche sich im Wachstum von unbehandelten nicht unterschieden, behandelte Zwiebeln zeigten ausgesprochenes Stengelwachstum. (Ann. appl. Biol. 27. 184—95. Mai 1940. Wisley.) GRIMME. 4485

A. Ss. Ssereisski, *Zur Frage der Rolle hormonaler Faktoren bei den Prozessen des Fruchtansatzes*. Vf. diskutiert eingehend die Wirkungsweise u. die Folgen der Anwendung natürlicher u. synthet. pflanzlicher Wuchsstoffe sowie deren Rolle bei den Prozessen der Fruchtbildung. (Труды Института Физиологии Растений имени К. А. Тимирязева [Arb. Timirjasew Inst. Pflanzenphysiol.] 4. 5—13. 1946. Kiew, Inst. für Botanik der Akad. der Wiss. der UkrSSR.) v. PEZOLD. 4485

F. H. Beard und **Dorothy J. Wilson**, *Hopfenversuche*. II. Mitt. *Vorläufige Versuche mit der Anpflanzung von Weichholzstecklingen*. Durch Anwendung synthet. *Heteroauxine*, wie Indolylbutter- u. -essigsäure u. Phenyl- u. α -Naphthylelessigsäure gelang die schnelle u. intensive Bewurzelung von Hopfenweichholzstecklingen u. dadurch eine vereinfachte Hopfenzucht. (Annu. Rep., East Malling Res. Stat., East Malling, Kent 33. 96—103. 1945.) GRIMME. 4485

E₅. Tierchemie und -physiologie.]

Bernhard Zondek und **Yehuda M. Bromberg**, *Selbstentgiftung von Stilböstrol während der Schwangerschaft*. Klin. Beobachtungen an 4 Frauen zeigten, daß während Schwangerschaft u. Wochenbett die Frauen sehr große Gaben (270—445 mg oral u. parenteral) *Diäthylstilböstroidipropional* vertrugen, ohne daß Nebenwirkungen auftraten. Einige Monate nach der Geburt reagierten dieselben Frauen auf 2—5 mg des Hormons mit so starken tox. Erscheinungen, daß eine weitere Anwendung unmöglich wurde. Eine der Frauen vertrug in der Schwangerschaft 170 mal so viel Stilböstrol wie im nichtschwangeren Zustande. Offenbar beseitigt der schwangere Organismus die tox. Nebenwirkungen, ein Vorgang, der noch nicht geklärt ist. (Lancet 242. 381—82. 28/3. 1942. Jerusalem, Rothschild Hadassah Univ. Hosp., Gynaecol.-Obstetrical Dep.) BARZ. 4559

Choh Hao Li, **William R. Lyons** und **Herbert M. Evans**, *Untersuchungen am Hypophysenlactationshormon*. IV. Mitt. *Tyrosin- und Tryptophangehalt*. (III. vgl. C. 1946. I. 77.) Die Löslichkeit des Schafhormons in 0,01n HCl ist größer als die des Rinderhormons. Andererseits war das Schafhormon in 0,1 mol. Citratpuffer ($pH = 6,36$) schlechter lösl. als

das Rinderhormon. Offenbar besitzt das Schafhormon mehr bas. oder weniger saure Gruppen im Molekül. Unter den Aminosäuren spielen Tyrosin u. Tryptophan bei den spezif. biol. Aufgaben der Proteine eine Rolle. Die phenol. OH-Gruppen bestimmen die Dissoziationskonstante. Der Tryptophangeh., der gewöhnlich nur einen kleinen Teil des Mol. ausmacht, wurde für die Best. des Mol.-Gew. herangezogen. Im Schaf- u. Rinderhormon wurde annähernd derselbe Tryptophangeh. (1,19—1,31%) gefunden, während der Tyrosingeh. des Rinderhormons (5,7%) höher war als der des Schafhormons (4,53%). Diese Befunde unterstützen die aus der Löslichkeit sich ergebende Tatsache, daß die lactogenen Hormone eine Art-Spezifität haben. (J. biol. Chemistry 136. 709—12. Dez. 1940. Berkeley, Univ. of California, Inst. of exp. Biol.) LANGECKER. 4560

Choh Hao Li, William R. Lyons und Herbert M. Evans, Untersuchungen am Hypophysenlactationshormon. VI. Mitt. *Molekulargewicht des reinen Hormons.* (V. vgl. C. 1945. II. 1362; vgl. auch vorst. Ref.) Das Mol.-Gew. des reinen Hormons wird durch Messungen des osmot. Drucks zu annähernd 26 500 bestimmt. Das reine Hormon zerfällt in Harnstofflsgg. nicht in Teilstücke. Nach den analyt. Daten über Cystin, Arginin, Tyrosin, Tryptophan u. den S-Geh. wird das Mol.-Gew. auf 25 000 geschätzt. (J. biol. Chemistry 140. 43—53. Juli 1941. Berkeley, Univ. of California.) LANGECKER. 4560

I. Abelin, Nebennierenfunktion und Cholesterinstoffwechsel bei der Narkose. Inhalationsnarkose mittels Ae. oder Chlf. sowie die Narkose nach subcutaner Injektion von *Numal* führen bei weißen Ratten u. Meerschweinchen zu einer beträchtlichen Zunahme des *Cholesterin*(I)-Geh. der Nebenniere, die 100% u. mehr betragen kann. Dieser Erhöhung folgt bald schneller, bald langsamer die Abwanderung von I, so daß die Durchschnittswerte unter die Norm sinken können. Bei Meerschweinchen wird zugleich mit der Vermehrung des I in den Nebennieren der Geh. des Blutes auf geringe Werte gesenkt. Die Vermehrung des I in der Nebenniere wird mit einer erhöhten Abwehr u. Entgiftung seitens dieses Organs sowie mit der Bldg. von steroiden Rindenhormonen in Beziehung gebracht. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 4. 1—9. 1946. Bern, Univ., Med.-chem. Inst. u. Hallerianum.) HELLMANN. 4561

I. Abelin und G. Bracher, Zur Kenntnis der hormonalen und diätetischen Beeinflussung des Nebennierencholesterins. Einige Stdn. nach einer intraperitonealen Injektion eines kochsalzhaltigen Auszuges aus dem HVL. kommt es bei Ratten zu einem starken Absinken des *Nebennierencholesterins* (I). Injektion von *Thyroxin* oder perorale Verabfolgung von Schilddrüsensubstanz beeinflußt I in gleichem Sinne. Die Thyroxinwirkung auf I wird durch gleichzeitige intraperitoneale Zufuhr eines kochsalzhaltigen Auszuges aus frischem Thymus aufgehoben. Sowohl die Hypophysen- als auch die Schilddrüsenwirkung auf I wird durch gleichzeitige Zufuhr von Rohrzucker verstärkt; bei Ratten schwindet in diesem Falle I vollständig. Vff. schließen aus den Verss. auf die hohe Labilität von I sowie dessen leichte Beeinflussbarkeit durch bestimmte hormonale u. diätet. Faktoren. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 4. 383—93. 1946. Bern, Univ., Med.-chem. Inst. u. Hallerianum.) HELLMANN. 4561

A. Giroud, Die therapeutischen Mittel der Nebennierenrinde. Überblick über die Gewinnung bzw. Synth. von Nebennierenrindenhormonen u. ihre therapeut. Anwendung. (Progr. med. 69. 542. 547—50. 10/7. 1941.) BARZ. 4561

R. Meier, Akute Wirkung des wasserlöslichen Percortens auf die Nebenniereninsuffizienz. Das wasserlösl. *Desoxycorticosteronglucosid* beseitigt akut schwerste Insuffizienz nebennierenloser Hunde bei Applikation großer intravenöser u. subcutaner Dosen. Ausgesprochene Besserung des körperlichen u. psychischen Verh. tritt bereits 20—30 Min. nach der Injektion ein, nach 24—48 Stdn. ist das Verh. vollständig normalisiert. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 1. C 63. 1943. Basel, Ciba, Wiss. Labor.) HELLMANN. 4561

H. P. Marks, Die Mausmethode für Insulinteste. Die übliche Mausmeth. wird dahingehend geändert, daß man anstatt der bisherigen 4 Mäusegruppen 8 nimmt, u. so in einem Vers. 3 unbekannte Präpp. an Stelle von einem testen kann, wobei die Extrakte jeweils in zwei verschiedenen Dosen gegeben werden können. Die so modifizierte Meth. ist nicht ganz so genau wie die ursprüngliche, da man bei einer gegebenen Anzahl von Mäusen nur die Hälfte bei jeder Dosis testen kann. Man hat aber doch mehr Ergebnisse, da man 3 unbekannte Präpp. gleichzeitig untersucht. Vf. beschreibt genaue Versuchsbedingungen u. diskutiert an Hand des Verf. die ausreichende Genauigkeit. Außerdem wird die Gewichtsfrage besprochen. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 13. 344—48. Okt./Dez. 1940. London, National Inst. for Med. Res.) KORTE. 4564

George Sayers und James M. Orten, Die Verarbeitung von injizierter Glucose bei einem diabetischen Rattenstamm. (Vgl. C. 1941. II. 2455.) Die Verbesserung der Glucosetoleranz bei Ratten mit hereditärem Diabetes durch NaCl-Zufuhr wird offenbar nicht nur durch Erhöhung der Glucoseausscheidung, sondern auch durch Steigerung des Leberglykogens

verursacht. (J. biol. Chemistry 140. Proc. 110—11. Juli 1941. Detroit, Univ. Coll. Med., Dep. Physiol. Chem.) SCHWAIBOLD. 4564

C. Frank Chunn und **Henry N. Harkins**, *Experimentelle alimentäre Azotämie: Vergleichsweise Wirkungen von roten Zellen und Plasma*. In Verss. an Hunden wurde festgestellt, daß die nach Zufuhr von Blut per os auftretende Azotämie (erhöhter Harnstoffgeh.) im wesentlichen durch die roten Zellen u. bes. durch das Hämoglobin bedingt ist; der wirksame Anteil des letzteren ist das Protein, während das Fe keine Rolle zu spielen scheint (Vergleichsverss. mit Casein u. Rindermuskel). (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 47. 7—8. Mai 1941. Detroit, Henry Ford Hosp.) SCHWAIBOLD. 4573

A. Gigon und **M. Noverraz**, *Beitrag zur Oberflächenspannung des Blutserums*. Aus den Bestimmungen der Oberflächenspannung (I) patholog. Seren lassen sich keinerlei gesetzmäßige Regeln ableiten, mit Ausnahme des Ikterus, bei dem I immer niedriger als der Normalwert ist. Zwischen patholog. Ikterus u. experimentellem in vitro sind die Werte für I verschieden. Serum mit 0,8% NaCl verd. zeigt gegenüber der Verdünnung mit der gleichen Menge W. einen niedrigeren Wert für I. Die Mischung zweier isoton. Lsgg. ergibt nicht notwendigerweise eine Lsg. mit der gleichen I. (Helv. med. Acta 6. 264—88. Mai 1939. Bâle, Univ., Policlin. méd.) BAERTICH. 4574

Mario Saviano, *Untersuchungen über die biologische Bedeutung der Freisetzung von Aneurin in der Nervenfaser durch Erregung*. 2. Mitt. *Die verstärkende Wirkung des Aneurins auf die durch Acetylcholin hervorgerufene Kontraktion des Rücken Muskels des Blutegels*. $1 \cdot 10^{-5}$ Aneurin (I)-Lsgg., die an u. für sich keine Kontraktion bewirken, verursachen eine Wirkungssteigerung des Acetylcholins (II) auf den eserinisierten (Konz. 1 : 200000) Rückenmuskel des Blutegels. Dieser Sensibilisierungseffekt ist positiv, wenn I vor II wirkt oder beide gleichzeitig angreifen. Im ersteren Fall ist die Wrkg. größer. — Die I-Konz. von $1 \cdot 10^{-5}$ ändern das p_H der RINGER-Lsg. nicht merklich. I zeigt keine eserinähnliche Wrkg., wenigstens nicht an den vom Vf. verwendeten Blutegelpräparaten. Läßt man I in Abwesenheit von Eserin wirken, so wird die II-Kontraktion nicht verstärkt. Es ist keineswegs gleichgültig, ob Eserin vor oder nach I zur Wrkg. kommt, ein maximaler Effekt wird durch alleinige Eserinwrkg. vor I erzielt. — Daß nur mit Eserin vorbehandelte Muskeln einen Sensibilisierungseffekt durch I zeigen, wird dadurch erklärt, daß I keine Anticholinesterase-Wrkg. besitzt u. daß Blutegelpräpp. für II schwer permeabel sind. Man muß also die enzymat. Spaltung von II durch Eserin vorher verhindern. — I ist als eine wirklich empfindlichkeitssteigernde Substanz anzusehen, die imstande ist, die „wahre“ Empfindlichkeit des Blutegelpräp. im Sinne von KAHLSEN u. UVNÄS (C. 1936. II, 329; 1939. II. 3710) zu steigern. — Zahlreiche Literaturangaben. (Arch. Scienze biol. 29. 105—50. Mai 1943. Neapel, Univ., Ist. di Fisiologia Umana.) BARZ. 4587

L. Laszt, *Vitamin D-Wirkung auf den Blutzucker beim Menschen*. Blutzucker (I) wurde mit u. ohne Vitamin D(II)-Stoß nach Glucose(III)-Belastung bei n. Personen verfolgt. Nüchternbest. des I ca. 15 Stdn. nach letzter Mahlzeit (HAGEDORN-JENSEN), dann 50 g III in 3 Tassen Tee u. I-Best. 15, 30 u. 60 Min. später. Am 2. oder 3. Tag Verfolgung des I-Verlaufs mit vorherigem II-Stoß. Bei allen 5 Versuchspersonen erreicht I schneller sein Maximum u. wieder seinen Ausgangswert, was Vf. mit schnellerer Resorption im Darmkanal u. mit schnellerem Übertritt des I ins Gewebe erklärt. Ohne II zeigen die I-Kurven große individuelle Unterschiede, mit II haben alle ähnlichen Verlauf. Die Resorptionsbeschleunigung von III nach Zufuhr von II kann nicht auf allg. Permeabilitätssteigerung beruhen, denn die Resorption von nicht selektiv aufgenommenen Zuckern bleibt durch II unbeeinflusst. Aus den Verss. läßt sich der prim. Angriffspunkt des II noch nicht feststellen. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 1 C 44—45. 1943. Fribourg, Univ., Physiol. Inst.) HELLMANN. 4587

Israel S. Wechsler, **Gerda Gernsheim Mayer** und **Harry Sobotka**, *Tocopherolspiegel im Serum von normalen Personen und von Patienten mit amyotrophischer Lateralsklerose*. (Vgl. C. 1941. II. 70.) Bei n. Personen wurden im Serum Tocopherolwerte von 0,59 bis 1,62 mg in 100 ccm (Mittel 0,96 mg) gefunden (Best. durch Messung des durch Tocopherol red. Fe als α, α' -Dipyridylverb. im photoelektr. Colorimeter). Bei unbehandelten Patienten mit Lateralsklerose wurden Werte gefunden wie bei n. Personen. Nach Behandlung mit Tocopherol stiegen die Serumwerte in allen Fällen, klin. Besserung trat jedoch nur bei einem Teil der Patienten ein. Bei amyotroph. Lateralsklerose scheint demnach nicht einfacher Vitamin-E-Mangel als ursächlicher Faktor vorzuliegen. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 47. 152—56. Mai 1941. New York, Mount Sinai Hosp.) SCHWAIBOLD. 4587

D. W. Woolley, *Einige biologische Wirkungen, durch α -Tocopherolchinon hervorgerufen*. Orale Verabreichung von 100 mg α -Tocopherolchinon (I) täglich an Mäuse ruft von der 3. Woche der Schwangerschaft an Gewichtsstillstand u. (gelegentlich tödliche) Vaginalblutungen mit Resorption der Embryonen hervor. Prothrombinzeit wird nicht verändert.

Die Fortpflanzungsfähigkeit leidet nicht, es fehlen Erscheinungen von Muskeldystrophie. Nicht gravide Mäuse zeigen unter denselben Umständen keine Erscheinungen. Große Dosen *dl*- α -Tocopherolacetat (II), 20 mg/Tag, verhindern die I-Wrkg. nicht, wohl aber Vitamin K (III), 20 γ täglich. 3,3'-Methylenbis-(4-oxycumarin) (0,4 mg täglich) führt gelegentlich zu Blutungen an den Ohren, ohne die Schwangerschaft zu stören. — Es lassen sich demnach II-Mangelerscheinungen durch in der Struktur dem II u. III verwandte Verbb. auslösen. Die I-Wrkg. kann nicht als III-Mangel angesehen werden, weil sie nur bei schwangeren Tieren auftritt. I ist ein pharmakol. Modell einer Verb. mit Beziehungen zu II u. III. (J. biol. Chemistry 159. 59—66. Juni 1945. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.)

LANGHECKER. 4587

John V. Scudi und Rudolf P. Buhs, *Eine colorimetrische Oxydations-Reduktionsmethode für die Bestimmung des Vitamins K*. Die von den Vff. ausgearbeitete Meth. beruht darauf, daß das Chinon, in Butanol gelöst, in Ggw. von Phenosafranin als Indicator katalyt. red. wird; das sich ergebende Vitaminhydrochinon wird dann mit einem Überschuß von 2,6-Dichlorphenolindophenol, gelöst in Butanol, in Abwesenheit von Luft behandelt. Die Abnahme der Farbe des Chinons ist ein Maß für die Menge des ursprünglich vorhandenen Chinons. Die Arbeitsweise mit ihren zahlreichen Einzelheiten u. die dabei verwendete App. (Abb.) werden ausführlich beschrieben, auch wird ein Verf. zur Anwendung dieser Meth. bei gefärbten Stoffen angegeben. Es können noch 5 γ Vitamin K₁ je ccm bestimmt werden. Vitamin K₁ kann von 2-Methyl-1,4-naphthochinon u. den Tocopherylnononen unterschieden werden. Der K₁-Geh. einer Anzahl von Materialien wurde bestimmt. (J. biol. Chemistry 141. 451—64. Nov. 1941. Rahway, Merck Inst. Therapeut. Res.)

SCHWAIBOLD. 4587

John V. Scudi und Rudolf P. Buhs, *Über die colorimetrische Methode zur Bestimmung der K-Vitamine*. (Vgl. vorst. Ref.) Der Einfl. anderweitiger langsam reduzierender Stoffe (Tocopherylnonon u. a.) auf das Ergebnis der früher beschriebenen Oxydationsreduktionsmeth. zur colorimetr. Best. der K-Vitamine wurde nachgeprüft. Eine Entfernung oder Zerstörung dieser Stoffe macht Schwierigkeiten. Es wurde jedoch festgestellt, daß der durch diese Stoffe verursachte Fehler durch Extrapolieren (Auswertungskurve) auf die 0-Zeit ausgeschaltet werden kann. (J. biol. Chemistry 143. 665—69. Mai 1942. Rahway, Merck Inst. Therapeut. Res.)

SCHWAIBOLD. 4587

C. R. Treadwell, Marjorie Groothuis und H. C. Eckstein, *Der Einfluß von Zulagen an Casein, Cystin und Methionin auf den Fettgehalt der Leber*. In vergleichenden Fütterungsverss. an jungen Ratten mit wechselnden Gehh. u. Verhältnissen dieser drei Stoffe wurde festgestellt, daß bei Zusatz von Cystin in steigenden Mengen zu einer proteinarmen (5% Casein), fettreichen (40% Schweineschmalz) Grundnahrung, ergänzt mit Methioninmengen entsprechend einer Nahrung mit 20% Casein, eine erhebliche Zunahme des Leberfettes erst eintritt, wenn ein Gesamtgeh. von 1017 mg-% Cystin erreicht ist. Unter den Versuchsbedingungen war freies Methionin bzgl. der lipotropen Wrkg. entsprechenden Mengen in Casein enthaltenen Methionins überlegen. (J. biol. Chemistry 142. 653—58. Febr. 1942. Dallas, Univ., Coll. Med., Dep. Biochem.)

SCHWAIBOLD. 4589

David P. Earle jr. und Joseph Victor, *Durch übermäßige Cystinzufuhr mit der Nahrung verursachte Lebercirrhose*. Bei Zufuhr von 10% Cystin in der Nahrung trat bei Ratten, die anfängliche sonstige Störungen überlebten, fettige Infiltration der Leberzellen auf u. bei den Tieren, die mehr als zwei Wochen überlebten, Lebercirrhose; auch bei 5% Cystin wurde letztere beobachtet. Nierenschädigungen wurden kaum beobachtet. (J. exp. Medicine 73. 161—72. 1/2. 1941. New York, Welfare Hosp.)

SCHWAIBOLD. 4589

Hans Schmalfuss, *Einfluß fettartiger Stoffe auf den Nutzwert unserer Haustiere*. In vergleichenden Fütterungsverss. mit Zulagen von Cocosöl, Lebertran oder deren Emulsionen an Hühnern wurde gefunden, daß die Eizahl u. der Allgemeinzustand der Tiere durch Lebertran- oder Lebertranemulsionszulagen günstig beeinflußt werden; durch 0,8 g Lebertran je Tier u. Tag stieg die Eizahl um 13%. In Verss. an Kälbern wurde festgestellt, daß in der 3.—8. Aufzuchtwoche für Magermilch mit Lebertranemulsion gegenüber Vollmilch keine verminderte Wachsfreudigkeit besteht. (Fette u. Seifen 48. 278—83. Mai 1941. Hamburg, Univ., Chem. Inst.)

SCHWAIBOLD. 4589

Raymond Jacquot und Lucie Randoin, *Biologische Untersuchung des vergleichsweisen Nährwertes von entöltem Erdnußmehl und von Trockenhefen mit der jungen Ratte als Versuchstier*. Bei Ernährung mit gleiche Mengen an Calorien u. Protein enthaltendem Futter, bestehend aus einem dieser Prodd. u. Stärkemehl, wurde bei dem Gemisch mit Hefe Wachstum erzielt, während bei dem mit Erdnußmehl Gewichtsverminderung auftrat, obwohl die N-Retention sich umgekehrt proportional zur Gewichtszunahme verhielt. Die mangelhafte biol. Wrkg. des Erdnußmehls scheint demnach durch eine starke Nährstoffgleichgewichtsstörung dieses Gemisches (P/Ca, Säure/Basen oder andere) ver-

ursacht zu sein. (Bull. Soc. Chim. biol. **24**, 165—67. April/Juni 1942. Paris, École des Hautes-Études, Labor. de Biochimie de la Nutrit.) SCHWAIBOLD. 4589

L. Randoïn und J. Boisselot, *Ernährungsgleichgewichtsstörung durch Zusatz größerer Mengen von entölmtem Erdnußmehl zu einem vollständigen und gut ausgeglichenen Nahrungsgemisch.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Zus. des Erdnußmehles ergibt im Vgl. zu den Bestandteilen einer n. Nahrung eine starke Unausgeglichenheit des ersteren (hoher Geh. an Protein u. gewissen Mineralstoffen wie P u. Fe, Armut an Kohlenhydraten, Fetten u. Vitaminen). In Fütterungsverss. an jungen Ratten wurde dementsprechend gefunden, daß ein Zusatz dieses Mehles zu einer vollständig ausgeglichenen Nahrung nur bis zu 20% des ersteren erfolgen kann, ohne daß das Wachstum beeinträchtigt wird; bei Zusätzen von 40% u. mehr treten schwere Störungen auf. (Bull. Soc. Chim. biol. **24**, 168—71. April/Juni 1942.) SCHWAIBOLD. 4589

Tadeusz Giza, *Die wechselseitigen Beziehungen des Mineralhaushalts, des Säure-Basen-Gleichgewichts und des osmotischen Drucks der Eiweißkörper des Blutes bei den Ödemzuständen von Kindern.* Bilanzverss. im Mineralhaushalt (Na, Cl, Ca, Mg, P, Alkalireserve) bei 5 Kindern im Alter von 6—10 Jahren (4 Fälle von Nephrose-Nephritis, 1 Fall hämorrhag. Nephritis bei rheumat. Purpura) ergaben, daß Ödem-(I)-Zustände bei Kindern mit einer Tendenz des Blutes zur Acidose u. des Gewebes zur Alkalose einhergehen. Diese Verhältnisse kehren sich beim Schwinden der I um. Na-, Cl- u. H₂O-Retention ist symptomat. für I, u. in der akt. Periode ist die Na-Retention der Gewebe bes. beachtlich, so daß die Kationenretention die des W. übersteigt. Beim Schwinden der I wird bei Nephritis Cl rascher aus dem Plasma als aus den Blutkörperchen abgegeben. Das Zurückströmen des Cl in das Blut erfolgt gleichzeitig mit dem Zustrom der Proteine. Nach Unterss. der Ca-, Mg- u. P-Bilanz ist ein direkter Anteil dieser Elemente an der I-Entstehung wenig wahrscheinlich. Für die Beurteilung des Säure-Basen-Haushalts kann beim renalen I mit insuffizienter NH₃-Bldg. die Höhe der NH₃-Koeff. nicht verwertet werden, sondern nur bei n. Niere. Die Abnahme des Proteingeh. u. die des osmot. Druckes im Blut wird in der post-I-Phase kompensiert. Hypoproteinämie u. Hypoonkie in Fällen von circumscripitem, congenitalem I nach einem entzündlichen Nierenprozeß werfen ein neues Licht auf die I-Genese. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres, Cl. Méd. **1939**, 107—24. Jan.-April. Kraków, Jagellon. Univ., Kinderklinik.) LANGECKER. 4596

P. O. Pedersen und Bodil Schmidt-Nielsen, *Austausch von Phosphor in menschlichen Zähnen. Weitere Experimentaluntersuchungen unter Benutzung von radioaktivem Phosphor.* Unter Benutzung von ³²P (in mit ³²P angereichertem Na₂HPO₄) wurde der Stoffaustausch in den harten Zahngeweben in vivo u. in vitro untersucht. Ein Austausch von P-Ionen konnte zwischen Speichel u. intaktem äußeren Schmelz sowohl in vivo als auch in vitro in gleichem Ausmaß festgestellt werden. Zwischen Pulpa u. Dentin fand ein Austausch statt, der bedeutend größer war als der zwischen Speichel u. intakter Schmelzoberfläche. Kein Austausch wurde beobachtet zwischen Schmelz u. Dentin. Nach Ätzen der Schmelzoberflächen mit HNO₃ wurde sowohl in vivo als auch in vitro eine ca. 10mal so große Aufnahme von ³²P festgestellt. (Acta odontol. scand. **4**, 1—20. Juli 1942. Kopenhagen, School of Dent.) GOTTFRIED. 4596

R. A. Cutting, *Unerwartetes Vorkommen von Zucker im Harn nach Glucoseinfusionen.* Krit. Besprechung der Fragen der Glucose (I)-Toleranz. Unter n. Verhältnissen wird I in Gaben bis zu 0,75 g je kg u. Stde. bei gleichmäßiger peroraler oder intravenöser Zufuhr ausgenutzt, ohne daß Glykosurie entsteht. Verschied. Umstände können jedoch zu einer verminderten I-Toleranz u. damit zu Glykosurie führen (vorangehender Hunger oder I-Unterernährung, starke Diurese, bedingt durch den Verdünnungsgrad der I-Lsg.). I-Zufuhr nach I-Mangel behebt den Zustand herabgesetzter Toleranz, u. Anwendung konzentrierter I-Lsgg. erlaubt es, die durch erhöhte Diurese bedingten Glykosurien zu vermeiden. Man sollte bei vermindertem Toleranz zunächst 0,5 g je kg u. Stde. in 5- oder 10%ig. Lsg. geben u. erst nach Restitution der Toleranz mit den üblichen Gaben fortfahren, wozu dann verdünntere Lsgg. zulässig sind. Bei Austrocknungszuständen ist es nützlich, vor Anwendung von I durch NaCl-Infusionen die Toleranzverhältnisse zu verbessern. (Amer. J. Surgery [N. S.] **50**, 306—10. Nov. 1940. Washington, Georgetown Univ. School of Med., Dep. of Physiol.) JUNKMANN. 4596

W. Knowlton, J. Roy Doty und A. G. Eaton, *Die Verwertbarkeit von d,l-Threonin und d,l-Allothreonin für die Bildung von Kohlenhydrat.* Ausführlichere Beschreibung der Unterss., deren Ergebnisse schon veröffentlicht worden sind (vgl. C. **1940**, II, 3506). (Amer. J. Physiol. **131**, 252—55. 1/11. 1940. New Orleans, Louisiana State Univ., School of Med.) SCHWAIBOLD. 4596

Frederick A. Fuhrman und John Field, *Die Verwendung niedriger Umgebungstemperatur während der Herstellung von Gewebsschnitten für Respirationsuntersuchungen in vitro.*

Der O₂-Verbrauch von Schnitten aus Rattengehirnrinde, -nierenrinde u. -leber wurde bei 37,7° bestimmt, nachdem das Gewebe in feuchten Kammern bei 10 u. 35° präpariert wurde. Bei Leber u. Niere war der Q_{O₂} (unmittelbar, nach 30 u. nach 60 Min. bestimmt) niedriger nach Aufenthalt in warmer Kammer. Der Q_{O₂} des Gehirns wurde nicht beeinflusst. Die für Leber u. Niere erhobenen Befunde stehen mit der Hypothese im Einklang, daß bei mangelnder O₂-Zufuhr Gewebsschäden durch eine Herabsetzung des Stoffwechsels bei niedriger Temp. verhütet werden. Das Verh. des Gehirns wird mit seinem niedrigen Kohlenhydratgehalt, in Beziehung gebracht. (J. biol. Chemistry 153. 515 bis 520. Mai 1944. Stanford Univ., Calif., Dep. of Phys.) LANGECKER. 4596

W. Schuler, *Beziehungen zwischen Organstoffwechsel und Lebensalter von Ratten*. Atmungsverss. nach WARBURG an mehreren Organen männlicher Ratten verschiedenen Alters ergaben ein bestimmtes Verhältnis der Atmung eines Organgewebes in glucosefreier WARBURG-RINGER-Lsg. zur Atmung dieses Gewebes in glucosehaltiger WARBURG-RINGER-Lösung. Dieses Verhältnis kennzeichnet eine bestimmte Art des oxydativen Umsatzes. Atmungsintensität u. Art des oxydativen Umsatzes sind für jedes Organ charakteristisch. Die Atmungsintensität sinkt zwar bei einigen Organen mit zunehmendem Tieralter kontinuierlich ab, im Verhältnis zu den Gewichtsveränderungen der Organe als Funktion des Tieralters aber bleibt sie auffallend konstant. Die Art des oxydativen Umsatzes zeigt nur bei einigen Organen (Schilddrüse, Hoden, Samenblase) Beziehung zum Tieralter. Bei diesen Inkretorganen erfolgt in einem für jedes Organ charakterist. Altersbereich eine einmalige Stoffwechselumkehr (sie tritt aber nicht bei allen Inkretorganen auf, z. B. nicht bei Nebenniere). Diese Veränderungen erfolgen in einer bestimmten Entwicklungsperiode der Organe u. gehen weder mit dem Wachstum noch mit bisher bekannten Funktionen der Organe parallel, scheinen aber mit morpholog. Organveränderungen in Zusammenhang zu stehen. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 1. 105—12. Basel, Ciba, Wiss. Labor.) HELLMANN. 4596

Takeshi Takamatsu, *Photochemische Studien der Netzhaut*. III. Mitt. *Über den Einfluß der Gifte (Methylalkohol, Chinin) auf die Phosphorsäurebildung der Netzhaut bei Belichtung*. Durch Methylalkohol u. Chinin wird die Bldg. von Phosphorsäure bei Belichtung deutlich vermindert (Verss. in vitro mit der Netzhaut des Frosches, in vivo beim Kaninchen u. beim Frosch). (Jap. J. med. Sci., Sect. X 2. 550—51. März 1940 [nach dtsh. Auszug ref.]. Kanazawa, Med. Fak., Augenklinik.) SCHWAIBOLD. 4597

Takeshi Takamatsu, *Photochemische Studien der Netzhaut*. IV. Mitt. *Über die optischen Eigenschaften der Sehzellen*. (III. vgl. vorst. Ref.) Die durchgeführten Verss. ergaben Hinweise dafür, daß die Anisotropie der Netzhaut mit der Lipoidsubstanz in den Sehzellen in enger Beziehung steht. (Jap. J. med. Sci., Sect. X 2. 551. März 1940 [nach dtsh. Auszug ref.].) SCHWAIBOLD. 4597

E₆. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

G. Ja. Priima, *Über reflektorische Hemmungen bei Einführung von Magnesium unter die Haut*. Bei Einführen von 0,2—0,3 cm³ 10% ig. MgCl₂-Lsg. unter die Haut tritt beim Frosch Hemmung der Reflexe hauptsächlich gegenüber chem. Reizen auf, während die Reizbarkeit bzgl. mechan. Reize nur im Gebiet der unmittelbaren Wrkg. des Reizmittels ausfällt. Bei Injektion von 3—5% ig. MgCl₂-Lsg. wird eine Phase erhöhter Reizbarkeit an dem Bein, an dem die Injektion vorgenommen wurde, beobachtet; hohe MgCl₂-Konz. (30%) bewirken dagegen eine rasch auftretende, lange anhaltende Parese des Injektionsgebietes, jedoch keine allg. Hemmung. Die durch Einführung 10% ig. Lsg. ausgelösten Hemmungen hatten reflektor. Charakter; sie treten konsequent u. lokal auf. — Bei subcutaner Injektion von Mineralsalzen darf deren Wrkg. auf den Organismus nicht nur als Folge des Resorptionsprozesses durch das Blut, sondern muß auch als reflektor. Einfl. auf das Zentralnervensyst., bes. in der ersten Periode nach der Einführung, angesehen werden. (Физиологический Журнал СССР [J. Physiol. USSR] 29. 178—84. 1940. Krasnodar, Med. Kuban-Inst., Physiol. Labor.) v. PEZOLD. 4606

M. Duvoir und **L. Dérobert**, *Physiopathologische Untersuchungen über Cymol*. Unters. an Meerschweinchen mit o- u. p-Cymol (2std. Inhalation bzw. subcutane Injektionen von 1,5 bzw. 0,5 cm³) ergaben: Reizwirkungen auf Augen u. Nasenschleimhäute, Somnolenz, Muskelzuckungen, kalte u. cyanot. Extremitäten, vorübergehende, sich schnell bessernde Anämie, vorübergehenden Leukocytensturz, dem Leukocytose folgte Neutropenie. Cymol ist demnach ein Reizmittel des hämatopoiet. Systems. Das Lungenparenchym bietet das Bild eines lymphat. Parenchyms, die Leber ist fettig degeneriert. — Beim Menschen (6monatige Inhalation von Cymoldämpfen) zeigten sich Reizerscheinungen an den Bindehäuten u. den Schleimhäuten der Atemwege, Schmerzen in Speiseröhre u. Magen, Kopfschmerzen, Schwindel, Pruritus. (Arch. Maladies profess. Méd. Travail Sécurité soc. 5. 65—77. 1943.) BARZ. 4608

H. J. Mostyn, *Probleme der Anästhesie bei kleinen Tieren*. Zusammenfassende Übersicht, hauptsächlich an Hand der neueren Literatur. (Veterin. Med. 36. 144—54. März 1941. New York, N. Y.) GOTTFRIED. 4614

F. A. Fuhrman, A. W. Martin und J. M. Dille, *Die Hemmung von Oxydationen im Gehirn durch ein krampferzeugendes Barbiturat*. In Verss. mit der WARBURG-Meth. bei Rattengehirnschnitten wurde gefunden, daß durch 1,3-Dimethylbutyläthylbarbiturat die Glucoseoxydation gehemmt wird. Beim Vgl. mit den entsprechenden Wirkungen von Na-Pentobarbital, auch in vivo, ergibt sich keine Übereinstimmung mit der Annahme, daß die Anästhesie mit der Hemmung der Glucoseoxydation zusammenhängt. (Science [New York] 94. 421—22. 31/10. 1941. Univ. of Washington, Dep. Pharmacol.) SCHWABOLD. 4614

Ph. Pagniez, *Behandlung der Gesichtsneuralgie mit dem Na-Salz von Diphenylhydantoin*. Bericht über die Behandlung von 3 hartnäckigen Fällen von Gesichtsneuralgie mit dem Na-Salz von Diphenylhydantoin (I). Bei einer 52-jährigen Frau, bei der die Alkoholbehandlung u. die Neurotomie ohne Erfolg waren, führte die tägliche Zufuhr von 0,2 g I unmittelbar zum Schwinden der Krise. In einem zweiten, trotz Alkoholbehandlung u. Radiotherapie rezidiven Fall verminderten 0,2 g die Krisenfrequenz beachtlich, u. 0,3 g täglich führten zum Schwinden der Krise. Nachbeobachtung 2 Monate. In einem 3. Fall führten auch 0,2 g täglich zum Aufhören der Krise, während sympath. Störungen unbeeinflusst blieben. (Presse méd. 50. 348. 10/5. 1942.) LANGECKER. 4615

Pranas Gudas-Gudavicius, *Die Behandlung der Ödeme mit intravenösen Injektionen von Kaliumcitrat*. Behandlung von Ödemen (Ursache: Herz- oder Nierenkrankheit) bei 16 Patienten durch Injektionen von K-Citrat (I). Gute Erfolge durch salzfreie, lactovegetabile Diät u. tägliche Injektionen von 20 cm³ 4%ig. I-Lsg. bei 11 Fällen. Größte Einzeldosis 1,5 g reines I intravenös. — Intravenöse I-Gaben verkürzen das „Ödemstadium“ bei Nierenkranken bzw. beschleunigen die „Ödemkrise“ (keine Nierenschädigung!). Harnausscheidung in 24 Stdn. 1200—2000 cm³. Die diuret. Wrkg. von I tritt erst in 4—5 Tagen ein, klingt aber erst allmählich ab. Rohe Gemüsekost oder K-Salze per os wirken langsamer als I intravenös. Bei Herzkranken unterstützt I die Digitaliswrkg. erfolgreich durch Diuresebeschleunigung. Wird vor der Salyrganbehandlung erst I injiziert, so ist die Harnabsonderung stärker als bei Fehlen von I. (Lietuviškoji Med. 23. 709—29. 1942.) BARZ. 4617

D. W. Kerruish, *Ein Versuch mit Phenothiazin*. Eine Gruppe von 9 Lämmern erhielt eine einmalige Gabe von 10 g Phenothiazin. Zusammen mit 9 Kontrolltieren wurden sie dann auf dieselbe Weide gebracht. Wöchentliche Wägungen ergaben einen deutlich besseren Gewichtsanstieg bei den behandelten Tieren. Bei den Kontrolltieren trat schließlich sogar ein leichter Gewichtsabfall ein, der durch Gabe von 5 g Phenothiazin aufgehoben wurde u. dann auch bei diesen Tieren einem gleichmäßigen Gewichtsanstieg Platz machte. Der Ernährungszustand der Versuchstiere war nach Beendigung der 11 Wochen dauernden Versuchsperiode besser als bei den Kontrollen. Klin. Zeichen einer Wurminfektion fehlten bei beiden Gruppen. Dennoch ist Vf. der Meinung, daß die routinemäßige Anwendung von Phenothiazin bei der Mast von Lämmern zu empfehlen sei. (Veterin. Rec. 53. 309—10. 31/5. 1941. Douglas.) JUNKMANN. 4620

G. Faroy, Jean Arnoux und Jacques Fénéon, *Behandlung hartnäckiger Obstipationen mit Novocaininfiltration des lumbalen Sympathicus*. 35 gegenüber allen therapeut. Maßnahmen refraktäre Fälle von hartnäckiger Obstipation wurden mit gutem Erfolg durch lumbale Infiltration des Sympathicus mit Novocain, 20—40 ccm 1%ig. oder 0,5%ig. *Dunacain* behandelt, wie es durch LERICHE bei morpholog. Anomalien, wie Megacolon u. Dolichocolon, angeben wurde. Es handelt sich um mehrere hundert Infiltrationen ohne Zwischenfälle mit wechselndem Rhythmus. Eine vorherige röntgenolog. Unters. mit Barytfüllung empfiehlt sich zum Ausschluß organ. Widerstände. Nach LERICHE wirkt diese Infiltration über eine funktionelle Beeinflussung der Dickdarminnervation. (Presse méd. 51. 540—41. 2/10. 1943. Paris.) LANGECKER. 4620

Riser, Planques und Dardenne, *Vasoconstrictorische Substanzen bei arterieller Hypertension*. Nach BOHN finden sich im Blut von Kranken mit „weißem“ Hochdruck vasoconstrictor. Stoffe, die bei n. u. benignem Hochdruck fehlen. Die Stoffe werden im Harn ausgeschieden. In Verss. an Kaninchen, Katzen u. Hunden wurde mit Extrakten von 11 Hochdruckkranken u. 15 mit „rotem“ Hochdruck immer Drucksenkung beobachtet, aber im Gegensatz zu den Befunden von BOHN auch mit Blutextrakten von 8 Fällen mit „weißem“ Hochdruck. Auch nach der Meth. von KONSCHEGG hergestellte Extrakte, an Kaninchen u. Katzen geprüft, ließen keine Differenzierung zu, dasselbe gilt für nach eigener Meth. der Vff. hergestellte Extrakte. Bei der Prüfung von Harnextrakten zeigte die insuffiziente Niere allein eine Verminderung der drucksteigernden Wirkung. Die

Verss. von BOHN sind für die angiospast. Theorie der arteriellen Hypertension nicht entscheidend. (Presse méd. 51. 2—3. 9/1. 1943. Toulouse, Fac. de Méd., Clin. Neurol.)

LANGECKER. 4623

Ashton Graybiel und R. Earle Glendy, *Zirkulationseffekte infolge von intravenöser Applikation von Pitressin bei normalen Personen und bei Patienten mit Hypertension und Angina pectoris*. Eine intravenöse Injektion von 0,1 cm³/kg/Min. Pitressin über eine Periode von 30 Min. bis zu 1 Stde. u. mehr hatte einen cumulativen Effekt. Es wurden 9 n. Personen sowie 4 Patienten mit Hypertension u. 2 mit Erkrankungen der Coronargefäße des Herzens für den Vers. verwandt. Die Beeinflussung der Herzgefäße war weder bei den n. noch bei den patholog. Fällen bemerkbar. Nur leichte Änderungen waren in der Pulszahl, dem Blutdruck, dem Stoffwechsel u. in dem Schlagvol. des Herzens zu erkennen. Selbst Patienten mit schwerer Coronargefäßerkrankung hatten keinerlei Schmerzerscheinungen nach Zufuhr von Pitressinmengen, die an sich zur Erzielung abnormer Krampferscheinungen ausreichten. Kleine Mengen von Adrenalin erzeugten Schmerzempfindungen; es scheint, daß Pitressin u. Adrenalin kontraindiziert sind. (Amer. Heart J. 21. 481—89. April 1941. Massachusetts, General Hosp. Cardiac Clinic.)

BAERTICH. 4623

Samuel Weiss, *Medizinische Behandlung der Leber- und Gallenblasenerkrankungen*. (Med. Rec. 153. 398—404. 4/6. 1941. New York.)

BAERTICH. 4628

David Nye Barrows, *Die Behandlung von Fluor albus mit Olivenölozonid*. Über 150 Fälle. Das *Olivenölozonid* (Handelspräp. „STA-O-GEN“ mit 1 Gew.-% akt. Sauerstoff in Suppositorienform) wirkt bei Fluor albus desodorierend, verringert oder beseitigt die Entzündung innerhalb u. außerhalb der Vagina u. mindert Menge u. Zähigkeit des Ausflusses. Das Ozonid hat keine Reizwrkg. u. ist im Gegensatz zu Arsenik- u. Pikratpräp. nicht toxisch. Es hat sich bes. bewährt bei infantiler u. seniler Vaginitis u. bei Trichomonas vaginalis-Vaginitis der Schwangeren. (New York State J. Med. 41. 118—21. 15/1. 1941. New York City.)

BARZ. 4628

Robert Mayo Tenery, *Ausgedehnte Hautverbrennungen. Mit spezieller Berücksichtigung der chemischen Veränderungen des Blutes*. Nach intensiven Verbrennungen treten Primärschock, Hämokonz. u. Infektion auf, die aber bei sofort einsetzender Therapie rasch geheilt werden können. Die Änderungen der Blutelektrolyte sind von Wichtigkeit u. müssen überwacht werden. Plasma ist die ideale parenterale Fl. zur Bekämpfung der Hämokonz. u. sollte 6 Stdn. nach der Verbrennung angewandt werden. Parenterale Salzinjektionen sind nach schweren Verbrennungen wichtig, da dadurch der fallende Tendenz der Plasma-, Na- u. Chlor-Werte Rechnung getragen wird, jedoch müssen Salzinjektionen vorsichtig gegeben werden, da zu große Dosen ein Absinken des Serumweißspiegels verursachen. (Surgery, Gynecol. Obstetr. 72. 1018—27. Juni 1941. Detroit, Mich., Wayne Univ., Dep. of Surg.)

BAERTICH. 4628

C. Neville Robinson, *Behandlungen von Verbrennungen mit Dreifarben-Seifen-Mixtur*. Nach verschied. vergeblichen Verss. bewährte sich *Dreifarben-Seifen-Mixtur* (1 Teil Sapo mollis BP + 3 Teile W. werden sterilisiert u. mit einer gleichen Menge Dreifarbenmisch = 1%ig. *Gentianaviolett*, 1%ig. *Brillantgrün* u. 1%ig. *Acriflavin* gemischt) zur Behandlung von Verbrennungen. Sie bildet feste, nicht brüchige, aber elast. Filme, die die Wunden gut abschließen u. die Infektion verhüten. Die Anwendung ist kaum schmerzhaft. Die Bewegungen von Gelenken werden nicht behindert. Das Aufbringen erfolgt durch Aufsprühen unter asept. Bedingungen. In uneröffnete Brandblasen wird das Gemisch injiziert. Bei Bewegungen allenfalls auftretende Sprünge u. Risse werden neuerlich besprüht. Die verbrannten Gliedmaßen werden in geeigneter Weise suspendiert. Möglichst frühzeitige u. ausgiebige Bewegungen verhindern Narbenschwümpungen. Infizierte Brandwunden werden vor der Behandlung gereinigt. 106 Fälle wurden behandelt. Meist waren es Verbrennungen 2. Grades der verschiedensten Körperregionen. Alle heilten ohne Hauttransplantationen u. ohne Verschiedenheiten. 91 der Fälle waren infiziert, 41 fieberhaft. Todesfälle kamen nicht vor. (Lancet 245. 351—53. 18/9. 1943.)

JUNKMANN. 4628

Frank Pick und Donald Barton, *Behandlung von Verbrennungen mit Viacutan unter besonderer Berücksichtigung des Gesichts und der Hände*. *Viacutan* = *Silberdinaphthylmethandisulfonat* in 1%ig. Lsg. von pH 4,5 besitzt in Verdünnung 1:16000 bakteriostat. Wrkg. in Bouillon gegen *Staphylococcus pyogenes aureus*, *Coli*, Gärtner u. *Proteus*. Die Wrkg. ist auch in Ggw. von Serum nachweisbar u. eher verstärkt. *Viacutan* wirkt proteinfällend u. verhütet ebenso wie 1%ig. Gerbsäure die Pepsinverdauung von Muskelstückchen. Es dringt in Gewebestückchen rascher u. tiefer ein als *Tannin* (Nachw. durch Ag-Nachw. mit Hydrochinon bzw. Gerbsäurenachw. mit Fe). Die Flexibilität des Gewebes wird weniger beeinträchtigt als durch Tannin (Verss. an Gewebestückchen in vitro oder an der intakten Kaninchenhaut oder an Verbrennungen am Kaninchen). Bei Verbren-

nungen wurde das Mittel nach Reinigung mit NaCl-Lsg., Abtragen von Blasen u. Trocknung aufpinselt. Anschließend Lichtbügel, gegebenenfalls Föntrocknung u. nach 12 Stdn. neuerliche Einpinselung. Wenn weiteres Nässen beobachtet wurde, Wiederholung. Unterstützung der Trocknung auch durch sterile Zinkoxyd-, Stärke- oder Sulfonamidpuder. Bei ambulanten Patienten Verband in dünner Lage, der trocken gelassen wurde. Abnahme nach 48 Stdn., wenn ohne Verletzung des Koagulums möglich. Sonst wurde der trockene Verband belassen. Abstoßung der Schorfe nach 8—12 Tagen. Bericht über 80 Fälle, von denen einige eingehender geschildert werden. Gute Schmerzstillung, Hemmung der Schwellung, geringe Bewegungsbehinderung, rasche Heilung, geringer Pflegebedarf u. die antibakteriellen Wrkgg. des Mittels werden als Vorzüge betont. (Lancet 245, 408—10. 2/10. 1943. Walsall General Hosp.) JUNKMANN. 4628

W. N. M. Mason, *Nahrungsmittelvergiftung*. Gekürzte Wiedergabe der C. 1945. I. 578 referierten Arbeit. (Veterin. Rec. 53. 240—41. 26/4. 1941. Plymouth.) JUNKMANN. 4650

R. Fabre und J. Huber, *Zahlreiche Fälle von Arsenikvergiftung*. (Vgl. C. 1942. II. 2820.) In einer Konditorei irrtümlich dem Mehl beigemishtes Ca-Arseniat führte bei ca. 150 Personen zu teils leichten, teils schwereren akuten Erscheinungen der Arsenikvergiftung. (Ann. Méd. légale, Criminol., Police sci., Méd. soc., Toxicol. 22. 177—79. Juli/Okt. 1942.) LANGECKER. 4650

Henri Griffon, *Massenvergiftung durch Kuchen, die eine große Menge Calciumarseniat enthielten*. (Vgl. vorst. Ref.) Bericht über qualitative u. quantitative Unters. der Kuchen u. Hinweis auf die Bedeutung der Überwachung von Insekticiden. (Ann. Méd. légale, Criminol., Police sci., Méd. soc., Toxicol. 22. 179—83. Juli/Okt. 1942.) LANGECKER. 4650

Hugues Bouley, *Arsenikvergiftung*. (Vgl. vorst. Ref.) Beschreibung von As-Vergiftungen durch Genuß von Brot, das in einem Backtrog zubereitet wurde, der zur Aufbewahrung von As-haltigem Rattengift gedient hatte. (Ann. Méd. légale, Criminol., Police sci., Méd. soc., Toxicol. 22. 174—77. Juli/Okt. 1942.) LANGECKER. 4650

A. Patoir, M. Marchand und F. Ducarne, *Die Blutveränderungen im Laufe der Trichloräthylenvergiftung*. Bei einem 37jährigen Mann traten infolge Einatmens von Trichloräthylen anhaltende Kopfschmerzen auf. Es bestand eine Polyglobulie mit Leukocytose u. leichter Mononucleose. Diese beobachtete Veränderung des Blutbildes stimmt mit den Beobachtungen anderer Autoren überein. (Arch. Maladies profess. Méd. Travail Sécurité soc. 5. 164—66. 1943.) BARZ. 4650

M. Duvoir, H. Desoille und L. Dérobert, *Beabsichtigte tödliche Vergiftung durch Chloralose*. Bei einem rasch tödlich ausgehenden Fall von Chloralose-Vergiftung wurde die klin. Diagnose durch den Nachw. im Harn am Lebenden gestützt, während Chloralose trotz eingehender toxikolog. Unters. in der Leiche nicht auffindbar war. Die Autopsie ergab ein generelles Lungenödem, hauptsächlich cytoplasmatische Veränderungen an Niere u. Leber u. Veränderungen am Nervensyst., wie sie bei Koma vorkommen. (Ann. Méd. légale, Criminol., Police sci., Méd. soc., Toxicol. 22. 129—33. Mai/Juni 1942.) LANGECKER. 4650

R. Fabre und L. Truffert, *Die Gefahr der Verwendung bitterer Mandeln in der Ernährung*. Beim Backprozeß verlieren die bitteren Mandeln ihre Giftwrkg. nicht völlig. Es wird zwar die enzymat. Wrkg. des Emulsins zerstört, aber im Verdauungskanal wird Blausäure (I) frei. Bei der Unters. verbackener Mandeln auf I müssen auf je 20g Brei 0,4 g Emulsin vor der Dest. der I zugegeben werden, da ohne einen solchen Zusatz bei direkter Dest. in saurem Milieu der Nachw. von I negativ ist. (Ann. Méd. légale, Criminol., Police sci., Méd. soc., Toxicol. 23. 56. März/April 1943.) LANGECKER. 4650

F. Caujolle, C. Franek und R. Grandpierre, *Orthostatismus und Benzolvergiftung*. Der Mechanismus der Synkope, die häufig bei Vergiftungen mit flüchtigen Lösungsmitteln vom Typ des Bzl. auftritt, wenn das Individuum aus der Rückenlage in die aufrechte Haltung übergeht, ist noch ungeklärt. Es handelt sich um eine Vasomotorenparalyse. Die Drucksteigerung im Gefolge von Carotidenabklemmung bzw. Adrenalininjektion während Benzolvergiftung bleibt aus. Die Wrkg. ist eine periphere, offenbar an den glatten Gefäßmuskeln. Beim Chloralosestetier sind nach Einatmung von mit Benzoldämpfen beladener Luft die Symptome des Orthostatismus verstärkt. Beim Hund, der im allg. sehr geringe Störungen beim Orthostatismus zeigt, treten bei Benzolvergiftung sehr ausgesprochene Drucksenkung, langanhaltender Atemstillstand u. manchmal ein Herzstillstand ein. Die Rückkehr in die Horizontallage behebt im allg. die Störungen sofort. (Ann. Méd. légale, Criminol., Police sci., Méd. soc., Toxicol. 23. 55—56. März/April 1943.) LANGECKER. 4650

Maurice Loeper, *Benzol und Leber*. Bzl. greift die Leber an. Es treten fettige Degenerationen u. zuweilen auch Pigmentdegenerationen auf. Verss. mit Meerschweinchen bestätigen klin. Befunde am Menschen. Bzgl. des Auftretens von Cirrhose besteht noch keine ausreichende Übereinstimmung zwischen Verss. u. klin. Befunden. Ein sehr deut-

liches chem. Zeichen der Benzolvergiftung ist das Absinken des Geh. an oxydiertem S im Harn. So wie man das Leben der Versuchstiere wesentlich durch Na-Hyposulfit verlängern kann, kann man ebenso Leberschädigungen durch orale Na-Hyposulfit-Gaben vorbeugen. Man kann annehmen, daß der Schwefel das Bzl. blockiert u. daß der übermäßige S-Verbrauch im Körper schließlich zu einem bedenklichen S-Mangel führt. Die Versuchsergebnisse sprechen für eine verstärkte S-Zufuhr in Form von Na-Hyposulfit (in noch nicht bestimmter Höhe) bei Benzolarbeitern. Vielleicht ist diese Therapie bei Benzolvergiftungen wirksam. (Progr. méd. 69. 729—30. 733—34. 737—38. 740. 18/10. 1941.)

BARZ. 4650

F. Pharmazie. Desinfektion.

Jean Cheymol, *Ein synthetisches Kolloid mit vielseitiger pharmakologischer Anwendungsmöglichkeit*. Übersichtsbericht über Chemie u. Pharmakologie des Polyvinylpyrrolidon-deriv. „Kollidon“ u. das Blutersatzpräp. Periston. (Ann. pharmac. franç. 4. 266—69. Okt./Dez. 1946.)

HOTZEL. 4806

Dionis Vidale, *Heilmittel — jedoch Gifte. Morphin*. Zsammenfassende Übersicht über *Morphin*. Allg. u. medizin. Eig., Gewinnungsmethoden, qualitative Rkk. u. Nachweismethoden, quantitative Bestimmungen. (Hrvatski farmac. Vjestnik [Kroat. farmaz. Z.] 33. 206—14. 237—55. 271—88. 301—16. 1943.)

GORDIJENKO. 4806

U. P. Kokko, *Über in Finnland gebräuchliche Zahnpasten, insbesondere deren bakterientötende und absorbierende Wirkung*. Untersucht wurden 40 verschied., in Finnland gebräuchliche Zahnpasten auf ihre bakterientötende Wrkg. gegenüber *Staphylococcus aureus* u. *B. coli*. Im allg. war die Wrkg. schwach, wobei die neutralen Pasten eine geringere, die alkal. u. sauren Pasten eine etwas bessere Wrkg. besaßen. Die absorbierenden Eig. der meisten Pasten war ziemlich gut. (Acta odontol. scand. 2. 109—31. Nov. 1940. Helsinki, Univ., Bakteriolog.-serolog. Inst.)

GOTTFRIED. 4822

Wustrow, *Das Cadmium in der Prothetik*. Anhang: *Die chemischen Untersuchungen*, von K. E. Stumpf. Zusammenfassende Darst. der vielfachen Verwendungsweise des Cd in der Prothetik: Geschichtliches, Kronenbehandlung mit Hilfe von Cd, Klammern, Lingualbügel, die Gefahren der Cd-Verwendung (Vers. bei der Verarbeitung, aus denen sich ergibt, daß eine Gesundheitsschädigung unter allen Umständen vermeidbar ist), mit zahlreichen Abbildungen. (Zahnärztl. Rdsch. 51. 1296—1309. 1334—47. 1372—80. 1394—1402. 1942. Greifswald, Univ., Klinik für Zahn-, Mund- u. Kieferkrankheiten.)

SCHWAIBOLD. 4822

John Osborne, *Plastische Materialien in der Zahnheilkunde*. Es wird ein Überblick über die Verwendung neuerer Arten von plast. Materialien in der Zahnheilkunde gegeben. (Brit. Plast. 16. 243—48. Juni 1944.)

BUSCH. 4822

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Mittel zum Glätten der Haut und Verfahren zu ihrer Herstellung*. Man verwendet als Grundsubstanzen dickfl., pastenförmige oder salbenähnliche Polyoxyalkylene von niedrigem oder mittlerem Polymerisationsgrad u. bzw. oder ihre Derivv. von ähnlicher Beschaffenheit — gegebenenfalls im Gemisch mit geeigneten Hilfsmitteln; derartige Verbb. sind z. B. Polyoxyäthylene oder Reaktionsprodd. aus Alkylenoxyden u. hydroxyl- oder carbonsäuregruppenhaltigen organ. Verbb., wie Fettsäuren oder einwertigen oder mehrwertigen Alkoholen; als Zusatzstoffe können z. B. Glycerin, Glykole oder W. verwendet werden; ferner kann man diesen Mitteln noch Adstringentien oder Desinfektionsmittel einverleiben. Die Verfahrensprodd. lassen sich ferner auch als Hilfsmittel beim Melken, als Massagemittel sowie zum Glätten von leblosen Gegenständen, die mit der Haut oder den Schleimhäuten in Berührung kommen, wie Katheter, verwenden. Ausführungsbeispiele erläutern das Verfahren. (F. P. 906 126 vom 27/7. 1944, ausg. 24/12. 1945. D. Prior. 18/4. 1939.)

RAETZ. 4797

Eli Lilly & Co., übert. von: Horace A. Shonle und Ewald Rohrmann, Indianapolis, Ind., V. St. A., *Herstellung von Aminoalkanen*. Man rührt 1 Mol 4-Methylhexanon 1 Stde. mit etwas mehr als 1 Mol Hydroxylamin, trocknet das entstandene 4-Methylhexanon-2-oxim, red. es mit H₂ in Ggw. von Ni als Katalysator u. reinigt das Endprod. durch Destillation. Es stellt 2-Amino-4-methylhexan dar, wirkt therapeut. ähnlich dem Ephedrin gefäßverengend, bes. im Nasenraum, u. ist wenig giftig. Zu seiner Herst. kann man auch das Ausgangsprod. mit 4 Mol Formamid oder Ammonformiat auf 185—190° erhitzen, das Reaktionsprod. abtrennen u. unter Rückflußkühlung mit HCl oder H₂SO₄ erhitzen, um das Chlorid oder Sulfat zu erhalten. Schließlich kann man auch das Ausgangsprod. in Ggw. von Ni als Katalysator mit NH₃ u. H behandeln. Es können auch Salze anderer Säuren hergestellt werden, indem man in A., Ae. oder W. das I mit der entsprechenden

Menge HBr, Essig-, Propion-, Malein- oder Malonsäure mischt. Für den äußeren Gebrauch wendet man die Salze, gegebenenfalls kombiniert mit lokalanästhet. wirkenden Mitteln, in KW-stoffen oder Baumwollsaatöl gelöst an. (A. P. 2 350 318 vom 9/4. 1942, ausg. 30/5. 1944.) KALIX. 4807

Samual M. McElvin und Howard Burkett, Madison, Wis., V. St. A., Barbitursäure-

derivate. Barbiturate mit der allg. Formel $\text{ROC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{R}_1) \cdot \text{CO} \cdot \text{NX} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}$ besitzen eine bis zu 10 Stdn. anhaltende anästet. Wirkung. Hierin bedeutet R eine Äthyl- oder Isoamylgruppe, R₁ eine Äthyl- oder Allylgruppe u. X ein H-, Ca- oder Na-Atom oder NH₄, NH₃CH₃, NH₂(C₂H₅)₂ oder NH₃·C₂H₄OH. Sie werden durch Kondensation der entsprechenden Malonsäureester mit Harnstoff in alkoh. Lsg. in Ggw. von C₂H₅ONa am Rückflußkühler erhalten. Auf diese Weise gewinnt man z. B. aus Diäthyl-(1-äthoxyvinyl)-äthylmalonat, Kp.₉ 130—133°, die 5-(1-Äthoxyvinyl)-5-äthylbarbitursäure, F. 189 bis 190°; aus Diäthyl-(1-äthoxyvinyl)-allylmalonat, Kp.₁ 92—96°, die 5-(1-Äthoxyvinyl)-allylbarbitursäure, F. 158—160°; aus Diäthyl-(1-isoamyl-äthoxyvinyl)-äthylmalonat, Kp._{0,01} 104 bis 110°, die 5-(1-Isoamyl-äthoxyvinyl)-5-äthylbarbitursäure, F. 153—154°. Die Barbiturate erhält man aus der Lsg. der freien Säuren mit Hydroxyden, Äthylaten oder Aminen. (A. P. 2 394 195 vom 22/4. 1942, ausg. 5/2. 1946.) KALIX. 4807

* **Manchester Oxide Co. Ltd., Denis E. Wheeler, Bernard Bann und Pavel Krug, p-(Acyl-amino)-benzolsulfenamide** erhält man durch Verteilen von Bis-(4-acetamidophenyl)-sulfid in CH₃COOC₂H₅ oder CHCl₃, Behandeln der Suspension mit Cl₂ u. Umsetzen des erhaltenen Prod. mit einer Aminoverb., wie 2-Aminopyridin. (E. P. 569 604, ausg. 31/5. 1945.) ROICK. 4807

Wallace & Tiernan Products Co., New York, N. Y., übert. von: **Orlando Weiss, Bloomfield, N. J., Bernard J. Ludwig und Martin Rubin, New York, N. Y., V. St. A., Baktericid wirkende Stoffe**, bes. gegen *Escherichia coli* u. *Staphylococcus aureus*, stellen im Kern monosubstituierte 4-Aminobenzoesäuren (I) dar, die z. B. nach HOUBEN-WEYL, Arbeitsmethoden der organ. Chemie II/15, gewonnen werden können. Man oxydiert z. B. 3-Chlor-4-acetamidotoluol mit KMnO₄ zu 3-Chlor-4-acetaminobenzoesäure, F. 234—236°, die dann mit A. + HCl zu 3-Chlor-I hydrolysiert wird. In der gleichen Weise wird 4-Nitro-3-fluortoluol zu 4-Nitrofluorbenzoesäure, F. 174—175°, oxydiert u. dann mit NH₃+FeSO₄ zu 3-Fluor-I, F. 214—215°, reduziert. In der gleichen Weise werden hergestellt: 3-Brom-I, 4-Fluor-I u. 2-Chlor-I, das die stärkste Wrkg. hat. (A. P. 2 393 673 vom 20/1. 1943, ausg. 29/1. 1946.) KALIX. 4807

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc (Erfinder: **Maurice Arquet**), Frankreich, *Herstellung leicht löslicher Salze von organischen Diaminen mit therapeutischer Wirkung.* Diamine der nebenst. allg. Formel, in der Nucl einen aromat., hydroaromat. oder heterocycl. Kern, R einen direkt an das N-Atom gebundenen, gegebenenfalls durch einen aromat., hydroaromat. oder heterocycl. Rest substituierten Alkylrest oder einen direkt an N gebundenen heterocycl. Rest, R' u. R'' H-Atome oder Alkylreste, n eine ganze Zahl ≥ 2 u. R''' u. R'''' Alkylreste bedeuten, geben mit Alkylsulfonsäuren sehr leicht lösl. u. gut krystallisierbare Salze, die sich bes. für *intravenöse u. intramuskuläre Injektionen sowie für Inhalierung* eignen. Sie werden entweder durch direkte Umsetzung der Basen mit den Säuren oder durch doppelte Umsetzung mineralischer Salze der Basen mit lösl., anorgan. alkylsulfonsäuren Salzen gewonnen. — Z. B. werden 10,4 g *N-Dimethylaminoäthyl-N-benzylanilin* in 20 ccm Aceton gelöst, mit 4,1 g 94,5% ig. *Methansulfonsäure*, gelöst in 20 ccm Aceton, versetzt, das Gemisch angeimpft, 1 Stde. gerührt, filtriert usw. *Monomethansulfonsäures N-Dimethylaminoäthyl-N-benzylanilin*, F. 144°. (F. P. 913 933 vom 25/6. 1943, ausg. 24/9. 1946.) DONLE. 4807

* **Boots Pure Drug Co. Ltd.,** übert. von: **Peter Oxley, Douglas A. Peak und Wallace F. Short, Amidine** der allg. Zus. $\text{RC}(\text{:NR}') \cdot \text{NR}'\text{R}''$, worin R H, Alkyl oder Aryl, R' Alkyl oder Aryl u. R'' u. R''' entweder Alkyl oder Aryl oder eines Alkyl oder Aryl u. das andere H bedeuten, erhält man durch Behandlung eines Amins der Zus. $\text{HNR}'\text{R}''$ mit einem sulfonsäuren Ester der Zus. $\text{RC}(\text{:NR}')\text{OSO}_2\text{X}$, worin X einen KW-stoff-Rest darstellt. Die Amidine können auch durch Behandlung eines N-substituierten Carbonsäureamids mit einem aromat. Sulfonylhalogenid u. Behandlung des entstandenen Sulfonsäureesters mit einem Amin der Zus. $\text{HNR}'\text{R}''$ hergestellt werden. Man kann sie auch dadurch erhalten, daß man ein Ketoxim der allg. Zus. $\text{RC}(\text{:NOH})\text{R}'$ mit einem Sulfonylhalogenid behandelt u. auf den entstandenen Sulfonsäureester ein Amin der Zus. $\text{HNR}'\text{R}''$ einwirken läßt. — 11,1 (g) $\text{HCONHC}_6\text{H}_5$ in 25 cm³ trockenem Pyridin versetzt man allmählich bei — 10° mit 17,7 C₆H₅SO₂Cl, gibt nach 40 Min. langem Rühren 9,5 Anilin hinzu u. erhöht die Temp. allmählich auf 95°. Man hält die Temp. 30 Min. auf 95°, kühlt, filtriert

das kristalline Prod., wäscht u. stellt das freie Amidin mit verd. NaOH her. Die Ausbeute beträgt 80%. Ferner kann erhalten werden: *N,N'*-Diphenylacetamidin, F. 130—131⁰ (Pikrat, F. 168—169⁰); *N,N'*-Diphenylbenzamidin-HCl, F. 300⁰ (das freie Amidin hieraus mit verd. NaOH erhältlich); *N-Methyl-N'*-phenylbenzamidin, F. 134,4—134,8⁰ u. *N'-Phenyl-N,N*-diäthylbenzamidin, Kp.₁₀ 188—190⁰. (E. P. 577 478, ausg. 20/5. 1946.)

ROICK. 4807

James R. Shelton, Cleveland Heights, O., V. St. A., *Baktericide Derivate von Schiff-schen Basen*. Verbb. vom Typus R·CHX·NXR', in denen R u. R' gleiche oder verschied. organ. Gruppen u. X Halogenatome darstellen, sind therapeut. verwendbar, da sie chemotherapeut. wirksame Gruppen enthalten u. außerdem in Ggw. von W. HX abspalten. Sie werden hergestellt, indem man z. B. 17,2 g Sulfanilamid (I) mit 15,2 g Vanillin in A. am Rückflußkühler kocht, wobei man 21 g Vanillylidensulfanilamid erhält, F. 198 bis 199⁰, 15,3 g davon werden dann in 500 cm³ W. suspendiert u. mit 14 g Jod gekocht. Die Extraktion des Verdampfungsrückstands der Lsg. mit Ae. gibt 21 g 3,4-CH₃O(OH)·C₆H₃·CHJ·NJ·C₆H₄·SO₂·NH₂·4, F. 183—184⁰. An Stelle von Vanillin können auch folgende Aldehyde verwendet werden: Anis-, Salicyl-, Trimethylacet- u. α-Bromisobutyraldehyd, ferner Benzophenon u. Acetophenon, als 2. Komponente der Synth. auch: Sulfapyridin, Sulfathiazol, Sulfadiazin u. Sulfadiazin. Mit anderen Aminen, z. B. mit aromat., deren p-Stellung am Kern blockiert ist, z. B. mit p-Chloranilin, p-Toluidin, β-Naphthylamin u. Benzylamin ist diese Synth. ebenfalls durchführbar, es entstehen dabei jedoch nur Verbb., die infolge von HX-Abspaltung nur baktericide Wrkg. besitzen. Auch aliph. Amine, z. B. Isobutylamin können verwendet werden, wenn ihre α-Stellung blockiert ist, weil sonst die abgespaltene HCl wieder angelagert wird. (A. P. 2 393 271 vom 19/10. 1942, ausg. 22/1. 1946.)

KALIX. 4807

Smith, Kline & French Laboratories, übert. von: **Glenn E. Ulyot**, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Therapeutisch wirksame Cyclohexenylamine* stellen Verbb. der allg. Formel R·C₆H₈·CHR·CH·(NHR)·CH₂R dar, ebenso die opt. akt. Isomeren davon sowie Salze von organ. u. anorgan. Basen. Hierbei bedeutet R ein H-Atom oder eine CH₃-Gruppe. Sie wirken bes. gefäßverengend u. werden äußerlich, oral oder mittels Injektionen jeder Art angewandt. Ihre Herst. erfolgt nach bekannten Verff., z. B. durch Rkk. der entsprechenden Cyclohexenylketone mit Formamid, Hydrolyse des Formylderiv. u. Herst. der freien Amine mit Alkali. Verwendet man an Stelle von Formamid N-Methylformamid, so entstehen sek. Isopropylaminbasen. Die Salze werden aus den Komponenten gewonnen. Man löst z. B. 25 g Cyclohexenylacetone in 9 g 85%ig. Ameisensäure, gibt 39,5 g Formamid zu u. erhitzt 4 Stdn. auf 160—180⁰, das Formylderiv. wird mit 50%ig. H₂SO₄ hydrolysiert u. das Amin mit Ae. extrahiert. Das Reaktionsprod. ist *Cyclohexenyl-isopropylamin*, Kp. 109—114⁰. Auf ähnliche Weise können folgende Cyclohexenyl (I)-amine gewonnen werden: β-(p-Methyl-I)-isopropylamin, Kp. 208—210⁰; β-I-(Isopropyl)-methylamin, Kp. 208—210⁰ u. 1-I-2-Aminobutan, Kp. 80—84⁰. (A. P. 2 367 546 vom 27/1. 1942, ausg. 16/1. 1945.)

KALIX. 4807

May & Baker Ltd., Frankreich (Allier), *Stilbenabkömmlinge*. Das Verf. des Hauptpatents (Herst. von Stilbenamidinen durch Behandlung von Stilbendinitrilen mit alkoh. HCl oder HBr u. Umsetzung der gebildeten Iminoäther mit NH₃) wird in der Weise abgeändert, daß Alkaliamide auf Stilbendinitrile zur Einw. gebracht u. die Reaktionsprod. mit verd. Säuren behandelt werden. Z. B. kocht man 10 g 4,4'-Dicyanstilben mit 4,2 g NaNH₂ in Ggw. von 110 ccm Anisol 6 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Ansäuern des Kondensationsprod. mit HCl erhält man 4,4'-Diamidinostilben (Hydrochlorid, F. ca. 300⁰). Arzneimittel. (F. P. 52 327 vom 8/12. 1941, ausg. 1/2. 1944. E. Prior. 9/12. 1940. Zusatz zu F. P. 862 284; C. 1941. II. 3291.)

NOUVEL. 4807

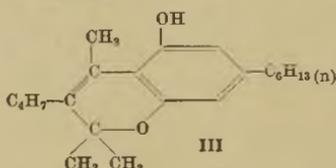
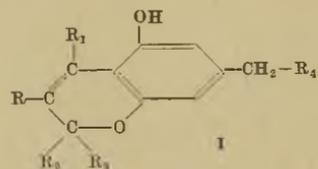
May & Baker Ltd., England, *Stilbenabkömmlinge*. Das Verf. des Hauptpatents u. 1. Zusatzpatents (vgl. vorst. Ref.) wird in der Weise abgeändert, daß von an der Äthylen-gruppe durch Alkyl, Aralkyl oder Aryl substituierten Stilbendinitrilen ausgegangen wird. (Diese sind durch Behandlung von 4,4'-Dibromdesoxybenzoin mit GRIGNARD-Verbb., Dehydratation der Carbinole u. Umsetzung mit Metallcyaniden erhältlich.) — Z. B. läßt man alkoh. HCl auf 4,4'-Dicyan-α-methylstilben in Ggw. von Chlf. mehrere Tage einwirken u. erhitzt den gebildeten Iminoäther mit alkoh. NH₃ 2½ Stdn. auf 60⁰. Es entsteht 4,4'-Diamidino-α-methylstilben, F. 215—225⁰ (Zers.) (Dihydrochlorid, gelbe Prismen). In ähnlicher Weise erhält man 4,4'-Diamidino-α,β-dimethylstilben, F. 190—195⁰ (Zers.) (Dihydrochlorid, hellgelbe Prismen). Arzneimittel. (F. P. 52 376 vom 16/2. 1942, ausg. 14/3. 1944. E. Prior. 2/1. 1941. Zusatz zu F. P. 862 284; C. 1941. II. 3291.) NOUVEL. 4807

F. Hoffmann-La Roche, S. A., Schweiz, *Baktericide Verbindungen*. Das 4,4'-Diamino-diphenylsulfon (I) besitzt ausgezeichnete baktericide Wirkungen, kann aber wegen seiner hohen Giftigkeit in der therapeut. Praxis nicht verwendet werden. Dieser Nachteil wird

beseitigt, wenn man es in Form seiner *Phosphamidsäurederiv.* verwendet. Diese gewinnt man durch Einw. von Phosphoroxychlorid auf I oder Salze davon u. Behandlung des Reaktionsprod. mit wss. Lsgg. von NH_3 oder Mono- oder Dialkylaminen. Auf diese Weise wird z. B. aus I-2 HCl u. POCl_3 ein Reaktionsprod. gewonnen, das mit NH_3 eine *I-Phosphamidsäure* von der Zus. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_4\text{SP}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ liefert. Bei Anwendung von Dimethylamin statt NH_3 erhält man das *Dimethylaminsalz der Dimethylamidophosphorsäure von 4.4'-Diaminodiphenylsulfon* mit der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_4\text{SP}_2$. (F. P. 899 892 vom 19/11. 1943, ausg. 13/6. 1945. Schwz. Prior. 18/2. 1943.)

KALIX. 4807

Roger Adams, Urbana, Ill., V. St. A., *Herstellung von polyalkylierten 5-Oxy-1.2-benzopyranen* von der allg. Formel I, worin R = H oder ein Alkyl- oder Alkenylrest ist. R_1, R_2 u. R_3 sind niedermol. Alkylgruppen. R_4 bedeutet eine Alkylgruppe mit 1—10 C-Atomen.



Diese Benzopyranverb. werden hergestellt durch Umsetzung von *1.3-Dioxy-5-alkylbenzolen* mit einem *Acyl-essigest* u. durch anschließende Alkylierung des entstandenen Cumarinderiv. unter Verwendung von GRIGNARD-Reagens. — 4,5 (g) *1.3-Dioxy-5-n-amylobenzol* (Olivetol) (II), 4,5 Acetessigsäureäthylester u. 3,5 POCl_3 in einer Lsg. von 75 cm^3 trockenem Bzl. werden 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zusatz von W. kryst. beim Abkühlen das *4-Methyl-5-oxy-7-n-amylocumarin*, welches aus A. umkryst. wird (F. 178—179°). Mit CH_3MgJ in trockenem Dibutyläther entsteht daraus das *2.2.4-Trimethyl-5-oxy-7-amy-1.2-benzopyran* (Kp. 0,02 140—142°). — 4,2 (g) II, 4,9 n-Butylacetessigsäureäthylester u. 7 cm^3 POCl_3 geben das *3-n-Butyl-4-methyl-5-oxy-7-n-amylocumarin* (F. 140,5—141°), welches mit CH_3MgJ in trockenem Bzl. übergeführt wird in *2.2.4-Trimethyl-3-n-butyl-5-oxy-7-n-amy-1.2-benzopyran* (Kp. 0,05 176—177°). — Das *2.2.4-Trimethyl-3-methyl-5-oxy-7-n-hexyl-1.2-benzopyran* hat die Formel III. Die erhaltenen Verb. finden pharmakol. Verwendung. (A. P. 2 354 492 vom 26/11. 1941, ausg. 25/7. 1944.)

F. MÜLLER. 4807

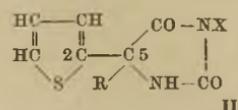
Johann Rosicky, Böhmen-Mähren, *Feste Abkömmlinge des Pyridin- β -carbonsäure-diäthylamids* (I). Das Verf. des Hauptpatents (Umsetzung von I mit Sulfanilamid) wird dahingehend abgeändert, daß I mit Deriv. des Sulfanilamids umgesetzt wird. Z. B. mischt man 17,8 g I mit 27 g *Sulfanilylaminomethylthiazol*. Unter Wärmeentw. entsteht ein festes Prod., das bei 80° sintert, aber erst bei 213° vollständig schmilzt. (F. P. 52 508 vom 5/8. 1941, ausg. 17/4. 1945. Zusatz zu F. P. 889 955; C. 1944. I. 1462.)

NOUVEL. 4807

I. R. Geigy Akt.-Ges., Schweiz, *Di-n-butylessigsäurepiperidinoäthanol* (I) u. reaktionsfähige Piperidinoäthanolster gegebenfalls in Ggw. säurebindender Mittel mit I oder ihren Salzen umgesetzt. Man kann auch I in ihre Halogenalkylester überführen u. diese mit Piperidin umsetzen. — Man versetzt 9,5 (Teile) Di-n-butylessigsäurechlorid (III) unter Rühren mit 6,5 II, erhitzt das Gemisch schnell auf 160°, versetzt das entstandene braune Öl mit warmem W., extrahiert die wss. Lsg. mehrere Male mit Ae., setzt die Base mit konz. Ammoniak in Freiheit, nimmt mit Ae. auf, wäscht mit W., trocknet die äther. Lsg. u. dest. das Lösungsm. ab. Man erhält einen Rückstand mit dem Kp. 11 167—169°; Chlorhydrat, F. 123—124°. — Man setzt in Ggw. von Pyridin 35 III mit 17 Äthylchlorhydrin um, schüttelt das Gemisch mit Ae. u. W. aus, trocknet die äther. Lsg., dest. das Lösungsm. ab, fraktioniert den Rückstand im Vakuum u. setzt 20 des so erhaltenen Di-n-butylessigsäure- β -chloräthylesters mit 14 Piperidin in der Wärme um. Man äthert aus u. erhält nach dem Abtreiben des Ae. einen Rückstand, Kp. 11 167—169°. (F. P. 906 282 vom 3/8. 1944, ausg. 28/12. 1945. Schwz. Prior. 4/8. 1943.)

ROIGK. 4807

James J. Spurlock, Denton, Texas, V. St. A., *Therapeutisch verwendbare, substituierte 5-(2-Thienyl)-hydantoine* stellen die in 5-Stellung substituierten *Deriv. von 5-(2-Thienyl)-hydantoin* (I) dar, die die allg. Formel II besitzen, in der R eine



KW-stoff-Gruppe mit weniger als 9 C-Atomen u. H ein H- oder Alkalimetallatom oder die äquivalente Menge an Erdalkali, Alkylaminen oder Polymethylendiaminen bedeutet. Sie werden durch Zugabe von 1,5 Mol Alkalicyanid u. 3 Mol Ammoncarbonat zu einer Lsg. von Thienylketon in A. dargestellt. Zuerst wird im Autoklaven auf

110° erhitzt, dann wieder abgekühlt u. erneut 1,5 Mol Cyanid u. 1 Mol Carbonat zugesetzt. Dann wird im Autoklaven 6—24 Stdn. auf 110° erhitzt u. anschließend das Lösungsm.

verdampft, worauf sich 2 Schichten bilden. Die Mischung wird angesäuert u. zweimal mit Ae. oder Bzn. extrahiert. Nach Neutralisation des Extrakts kryst. das 5-R-I aus. Als Ausgangsprod. werden vorzugsweise KCN u. Methyl-, Äthyl-, Propyl- u. Butylthienylketon verwendet. Auf diese Weise wurden dargestellt: 5-Methyl-I, F. 138,5—140°; 5-Äthyl-I, F. 177—177,6°; 5-n-Propyl-I, F. 178,3—179°; 5-n-Butyl-I, F. 230—231°; 5-n-Amyl-I, F. 154 bis 154,7°; 5-Phenyl-I, F. 256—257°; 5-(1-Äthylpropyl)-I, F. 208—208,5°; 5-Isobutyl-I, F. 155—156,5°; 5-Cyclohexyl-I, F. 244—245°; 5-(β-Phenyläthyl)-I, F. 183—184°; u. 5-o-Tolyl-I. Die Verb. stellen bes. bei Epilepsie krampflösend wirkende Mittel von geringer Giftigkeit dar, ebenso ihre Na-, Ca-, Äthanolamin- u. Alkylendiaminsalze. (A. P. 2 366 221 vom 13/3. 1942, ausg. 2/1. 1945.)

KALIX. 4807

Silmo Chemical Corp., Vineland, N. J., übert. von: **John Korner** und **Horatio P. Loomis**, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Stabilisierung von Vitamin A*. Zu Viehfutterpräpp. auf der Basis von Fischöl, die Vitamin A u. gegebenenfalls Vitamin B enthalten, werden 0,1% n-Propylgallat (I) u. 0,15% eines Additionsprod. aus Aminoäthanol u. Glycerophosphaten (II) zugesetzt. Man erhitzt dazu das Öl auf 140° u. verrührt darin I u. nach Abkühlung II, bis eine klare Lsg. entstanden ist. Diese wird dann den üblichen Futtermehlen aus Sojabohnen, Halfagras usw. zugesetzt. I allein hat keine stabilisierende Wrkg. gegenüber den Vitaminen. (A. P. 2 394 456 vom 14/10. 1943. ausg. 5/2. 1946.)

KALIX. 4809

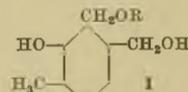
Winthrop Chemical Co., Inc., New York, N. Y., übert. von: **Hans Andersag** und **Kurt Westphal**, Wuppertal-Elberfeld, *Quaternäre Thiazoliumderivate mit antineuritischer Wirkung* erhält man durch Kondensation von Thiazolen, bes. von 4-Methyl-5-oxäthylthiazol mit Aminopyridinen, die in 5-Stellung durch $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ oder $-\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ substituiert sind. So gewinnt man z. B. aus 4-Methyl-5-oxäthylthiazol u. 2-Methyl-4-amino-5-(chloromethyl)-pyrimidin das 1-(2-Methyl-4-amino-5-pyrimidylmethyl)-4-methyl-5-oxäthylthiazoliumchlorid, F. 251° (Zers.). Die 4-Methylgruppe des Thiazols u. die 2-Methylgruppe des Pyrimidins können durch C_6H_5 , C_3H_7 , C_6H_5 u. die CH_2 -Bindung durch CH_2-CH_2 ersetzt werden, ohne daß dadurch die antineurit. Wrkg. verändert wird. Durch Einführung anderer Oxyalkylgruppen statt $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ in Thiazol wird diese Eig. jedoch abgeschwächt. Es wurden demgemäß noch folgende Kondensationsprod. hergestellt: 1-(2-Methyl-4-amino-5-pyrimidylmethyl)-4-methyl-5-oxäthylthiazoliumbromid · HBr, F. 220° (Zers.); 1-(2-Methyl-4-amino-5-pyrimidyläthyl)-4-methyl-5-oxäthylthiazoliumbromid, Zers. bei 240°; 1-(4-Amino-5-pyrimidylmethyl)-4-methyl-5-oxäthylthiazoliumchlorid, Zers. bei 220°; 1-(2-Äthyl-4-amino-5-pyrimidylmethyl)-4-äthyl-5-oxäthylthiazoliumbromid, F. 220°; 1-(2-Methyl-4-amino-5-pyrimidylmethyl)-5-benzoyloxyäthylthiazoliumbromid · HBr, F. 245°; 1-(2-Phenyl-4-amino-5-pyrimidylmethyl)-4-methyl-5-oxäthyl-1-thiazoliumbromid · HBr, F. 228°; 1-(2-Methyl-4-amino-5-pyrimidylmethyl)-4-methyl-5-acetoxyäthylthiazoliumbromid · HBr, F. 241° (Zers.); 1-(2-Methyl-4-amino-5-pyrimidylmethyl)-4-methyl-5-(3-oxopropyl)-thiazoliumbromid · HBr, F. 226°; 1-(2-Äthyl-4-amino-5-pyrimidylmethyl)-3-methyl-4-oxäthylthiazoliumbromid · HBr, F. 246° (Zers.); u. 1-(2-Methyl-4-amino-5-pyrimidylmethyl)-4-methyl-5-(phenylcarbamoyloxyäthyl)-thiazoliumbromid · HBr. (A. P. 2 386 766 vom 30/12. 1936, ausg. 16/10. 1945. D. Prior. 28/1. 1936.)

KALIX. 4809

Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N. J., V. St. A., übert. von: **Ernst Preiswerk**, Münchenstein b. Basel, Schweiz, *Konzentrierte Lactoflavinlösungen*. Zur Erhöhung der Löslichkeit von Lactoflavin in W. setzt man Salze der 2,4-Dioxybenzoesäure oder ihrer Monoalkyläther zu, u. zwar die Ammonsalze, Alkalisalze oder Salze physiol. indifferent, starker organ. Basen mit einem pH -Werte größer als 9, z. B. solche von niedrigmol. prim., sek. u. tert. Alkylaminen, von hydroaromat. Aminen, z. B. Cyclohexylamin, oder von gesätt. heterocycl. Verb., wie Morpholin u. Piperidin. Eine 6%ig. Lsg. von 2,4-dioxybenzoesaurem Na vermag z. B. 0,5% Lactoflavin zu lösen, eine 25%ig. Lsg. des Li-Salzes nimmt mehr als 3% davon auf, eine 10%ig. Lsg. von 2-oxo-4-äthoxybenzoesaurem Na bei 20° 1,8% Lactoflavin, eine 25%ig. Lsg. von 2-oxo-4-methoxybenzoesaurem Na bis zu 3% u. eine 20%ig. Lsg. des Morpholinsalzes 2,5% Lactoflavin. (A. P. 2 349 986 vom 9/4. 1942, ausg. 30/5. 1944.)

KALIX. 4809

Merck & Co., Inc., Rahway, übert. von: **Stanton H. Harris**, Westfield, N. J., V. St. A., *Äther von Vitamin B₆* von der allg. Formel I mit einer Alkoxyethyl-, Aryloxyethyl- oder Arylalkoxyethylgruppe in 4-Stellung werden mit Hilfe von alkyl-, aryl- oder aralkylsubstituiertem Acetylaceton oder durch Kondensation des Vitamins bei erhöhter Temp. mit einer Arylhydroxylverb. oder einem Alkohol mit den entsprechenden Substituenten gewonnen. Hierzu stellt man z. B. zunächst aus Cyanacetamid u. Äthoxyacetylaceton das 3-Cyan-4-äthoxymethyl-6-methyl-2-pyridon, F. 209—210°, her, daraus mit Ferrinitrat in Eisessig das 3-Cyan-4-äthoxymethyl-5-nitro-6-methyl-2-pyridon, F. 164—165°, u. hieraus mit PCl_5 das 2-Methyl-3-nitro-4-äthoxymethyl-5-



cyan-6-chlorpyridin, F. 47—48°. Red. der Nitrogruppe führt zu *2-Methyl-3-amino-4-äthoxy-methyl-5-cyan-6-chlorpyridin*, F. 146—148°, Red. in Eisessig gibt *2-Methyl-3-amino-4-äthoxymethyl-5-aminomethylpyridin*, F. 186—187°. Hieraus gewinnt man über das Dipikrat u. das *Dihydrochlorid*, F. 195°, in bekannter Weise das *2-Methyl-3-oxo-4-äthoxymethyl-5-oxymethylpyridin-HCl*, F. 123—125°, u. daraus mit Basen den freien Äther. (A. P. 2 382 876 vom 12/12. 1942, ausg. 14/8. 1945.) KALIX. 4809

Parke, Davis & Co., Detroit, Mich., und Abbott Laboratories, North Chicago, übert. von: Charles G. King und Elam G. White, Pittsburgh, Pa., V. St. A., Herstellung von *l-Ascorbinsäure (Vitamin C)* aus *l-Gulose* durch Oxydation mit einem Halogen oder H_2O_2 zu α -*Keto-l-gulonsäure*. Die Lsg. dieser Säure wird mit verd. Mineralsäure behandelt, unter vermindertem Druck in einer nicht oxydierenden Atmosphäre bis zu Sirupkonsistenz eingedampft u. der erhaltene Sirup mit Aceton extrahiert. Der verbleibende u. nichtgelöste Rückstand wird in A. gelöst, die gelösten Verunreinigungen werden mit Ae. gefällt u. filtriert. Die erhaltene Lsg. wird von A. u. Ae. befreit u. der Rückstand mit Ae. aufgenommen, wobei die *Ascorbinsäure* in Lsg. geht u. bei tiefer Temp. darüber kristallisiert. (A. P. 2 318 500 vom 21/10. 1935, ausg. 4/5. 1943.) F. MÜLLER. 4809

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Hans R. Rosenberg und Stockton G. Turnbull jr., Wilmington, Del., V. St. A., *Cholesterinäther*. Als haltbare Zwischenprodd. für die Gewinnung von Vitamin u. Provitamin D wurden Äther von *7-Keto-*, *7-Oxy-* u. *7-Dehydrocholesterin* hergestellt. Hierzu erhitzt man z. B. 38,6 (Teile) Cholesterin u. 36,2 Tritylchlorid 2 Stdn. in Pyridin am Rückflukühler u. erhält dadurch *Cholesterin-3-trityläther*, F. 137,5—139°. In der gleichen Weise kann man *7-Ketocholesterin-3-trityläther*, F. 186—188,5°, *7-Oxycholesterin-3-trityläther* u. *7-Dehydrocholesterin-3-trityläther*, F. 105 bis 107°, gewinnen. Ferner wurden dargestellt: *7-Ketocholesterinmethylläther*, F. 121—123°; *7-Oxycholesterin-3-methylläther*, F. 92—93,5°; *7-Oxycholesterin-3-methyllätherbenzoat*, F. 128 bis 129°; *7-Dehydrocholesterinmethylläther*, F. 109—111°; *7-Dehydrocholesterin-äthylläther*, F. 103—105°, u. *Di-(7-ketocholesteryl)-äther*, F. 245—249°. (A. P. 2 386 636 vom 1/1. 1943, ausg. 9/10. 1945.) KALIX. 4809

Novo Terapeutisk Laboratorium A/S, Dänemark, Herstellung von Derivaten des den Blutzuckergehalt senkenden Pankreashormons (*Insulin*) (I), die längere Wirkungsdauer aufweisen. I wird mit einem Isocyanat bis zu einem solchen Grad umgesetzt, daß die den Blutzuckergeh. senkende Wrkg. völlig oder fast völlig erhalten bleibt, sich im zuckerkranken Organismus aber über eine längere Zeitdauer verteilt. — Die Umsetzung kann in einem nicht homogenen Syst., z. B. in einem Medium erfolgen, in dem der eine Reaktions Teilnehmer unlösl. oder schwer lösl., der andere leicht lösl. ist, z. B. in W.; besser ist es, in homogener Phase, z. B. in einem Aceton-Wasser-Gemisch, in dem auch das Isocyanat sich löst, zu arbeiten. Durch Variierung der Reaktionsbedingungen (Temp., pH , Zufügungsgeschwindigkeit u. Konz. des Isocyanats, Reaktionsdauer) gelangt man zu verschied. I-Derivaten. Man kann auch verschied. Lösungsmittel verwenden u. Katalysatoren, wie Metallsalze oder Trimethylamin, zugeben. — Z. B. löst man 10 g I in W. unter Zufügung von HCl, füllt auf 250 cm³ auf, macht mit NaOH alkal., gibt 210 cm³ Aceton, dann 40 cm³ einer 1%ig. *Phenylisocyanat*lsg. in Aceton zu, läßt 15 Min. reagieren, versetzt mit 7,5 Liter Aceton, filtriert, wäscht u. trocknet den Niederschlag. (F. P. 897 619 vom 28/5. 1942, ausg. 27/3. 1945. Dän. Prior. 26/6. 1941.) DONLE. 4809

Schering Corp., Bloomfield, N. J., V. St. A., übert. von: Walter Schoeller, Hans Herloff Inhoffen, Konrad Steinrück und Otto Höss, Berlin, Herstellung von *Sexualhormonen*. Verb. von der allg. Formel $R \cdot C_6H_4 \cdot CX \cdot (R') \cdot CY \cdot (R'') \cdot C_6H_4 \cdot R$ besitzen androgene Aktivität. Hierin bedeutet R eine OH-Gruppe oder eine solche, die leicht in OH umgewandelt werden kann, R' eine gesätt. oder ungesätt. Alkylgruppe u. X u. Y H-Atome, OH-Gruppen oder solche, die leicht in OH umgewandelt werden können, oder Doppelbindungen. Die Darst. der Verb. erfolgt nach dem in HOUBEN-WEYL, Arbeitsmethoden der organ. Chemie II, 312 u. 326, beschriebenen Verf. durch Hydrierung von einem oder beiden Kernen des Ausgangsmaterials, Umwandlung der OH- in CO-Gruppen u. Hydrierung der Doppelbindungen von R'. So entstehen aus Verb. mit östrogenen Aktivität solche von androgener Wirkung. Nach diesem Verf. stellt man z. B. aus Diäthylbis-(oxyphenyl)-äthan über Diäthylbis-(oxycyclohexyl)-äthan das *Diäthylbis-(cyclohexanoly)-äthan* als farbloses Öl her. Dieses kann weiterhin zu einem *Diketon*, $C_{16}H_{30}O_2$, F. 86—87°, oxydiert u. in ein *Dihydraxon*, F. 249°, umgewandelt werden. Bromierung u. anschließendes Kochen mit Pyridin am Rückflukühler ergibt ein Öl von androgener Aktivität, Kp.₀₋₀₀₁ 85—95°. (A. P. 2 392 864 vom 8/2. 1940, ausg. 15/1. 1946. D. Prior. 3/2. 1939.) KALIX. 4809

Schering A. G., Deutschland, *Ungesättigte 3-Ketosterinoide*. Aus 2,4-Dihalogen-3-ketoalloandrostan wird durch Behandlung mit organ. Basen Halogenwasserstoff abgepalten, wobei in 4,5-Stellung eine Doppelbindung entsteht. Z. B. kocht man 8 g

2.4-Dibrom-17-acetoxandrostano-3-on 1—2 Min. mit 15 ccm Kollidin. Es entsteht 2-Brom-17-acetox- Δ^4 -androstano-3-on (F. 169°), das durch 3std. Kochen mit Zn-Staub u. A. in Testosteronacetat (F. 138°) übergeht. Statt Kollidin kann 2.4-Dimethylpyridin benutzt werden. Arzneimittel. (F. P. 899 737 vom 12/11. 1943, ausg. 8/6. 1945. D. Prior. 13/11. 1942.)

NOUVEL 4809

Gordon A. Grant, Montreal, und **Carl von Seemann**, Westmount, Quebec, Canada, *Östrogene Hormone* stellen Cyclopentanophenanthren-deriv. mit einer OH-Gruppe am C-Atom 17 u. einer SO₄-Gruppe am C-Atom 3 dar. Sie werden durch Hydrierung von 17-Ketosteroidsulfaten in neutraler oder schwach alkal. Lsg. bei n. Temp. u. n. Druck in Ggw. von PtO₂ dargestellt. Auf diese Weise erhält man z. B. aus Na-Östronsulfat, C₁₈H₂₁O₅NaS, das *Na-Östradiol-3-monosulfat* (I), C₁₈H₂₃O₅NaS, u. daraus das *I-Chinidinsalz*, C₃₈H₄₃O₅N₂S. Hydrolyse von I mit HCl bei 15 lbs. Druck ergibt nach 45 Min. *Östradiol*, F. 169—170°. Dieses ist jedoch weniger akt. als I. (A. P. 2 392 660 vom 19/7. 1944, ausg. 8/1. 1946. Can. Prior. 20/8. 1942.)

KALIX 4809

* **Toyozo Nakayama**, Japan, *Östrogene Stoffe aus Hirschhorn*. Aus Geweihen von Jungtieren wird ein Pulver gemäß der chines. Pharmacop. hergestellt u. mit Bzl., Chlf., Ae., Dimethylketon u. CCl₄ extrahiert. Die Lösungsmittel werden abdest. u. der Rückstand mit verd. Alkalien verseift. Dann wird mit Ae. extrahiert, der Extrakt mit W. gewaschen u. der Ae. verdampft. Der Rückstand hat östrogene Wirkung. Die aus 10 g Pulver gewonnene Menge wird in 10 cm³ Olivenöl gelöst; 0,4 cm³ einer Maus injiziert, haben die Aktivität von ca. 0,1414 γ Östron. (Jap. P. 162 694, ausg. 12/3. 1944.)

KALIX 4809

Schering A. G., Deutschland, *Reindarstellung von Enzymen* durch Bldg. der Hg-Verbb. mit HgSO₄ in (NH₄)₂SO₄-Lsg., Abzentrifugieren der gebildeten Krystalle, Verteilen der Hg-Verb. in (NH₄)₂SO₄-Lsg. in einem Cellophanbeutel. Die Dialyse erfolgt gegen KCN-Lsg., u. anschließend wird zum Entfernen des Sulfats NH₃-Lsg. zum Beutelinhalt gegeben. Schließlich wird die gereinigte Hg-freie Enzym-lsg. bei 0° im Vakuumexsikkator getrocknet. Geeignet zur Reindarst. von Hefe-nolase, Muskelglykolasen u. des Originalferments des JENSEN-Sarkoms. (F. P. 906 357 vom 22/8. 1942, ausg. 4/1. 1946. D. Prior. 23/8. 1941.)

SCHINDLER 4809

Moses Heilpern, Marseille, Frankreich, *Extrakte gegen Tuberkulose und andere Infektionskrankheiten*. Urin von Personen, die an diesen Krankheiten leiden oder litten, wird eingetrocknet, der Rückstand in einem beliebigen Lösungsm. außer W. gelöst u. die Lsg. von unlösl. Anteilen befreit. Das Lösungsm. kann dann durch W. ersetzt werden. (F. P. 911 520 vom 14/5. 1945, ausg. 10/7. 1946.)

DONLE 4809

G. Analyse. Laboratorium.

C. F. Booth, *Probeentnahme von harten, körnigen Stoffen*. Die Probeentnahme von hartem körnigem Material, z. B. aus Schleifscheiben, erfolgt in einer durch Abb. erläuterten Vorr., die gegen die Schleifscheibe gepreßt wird. Bei der Vorr. werden die Körnchen durch die Schlitz einer in einer Schutzhülle steckenden Röhre aufgenommen u. aus dieser in ein Gefäß entleert. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 272. 20/4. 1945. Anniston, Ala., Monsanto Chemical Co., Phosphate Div. Res. Dep.)

NOUVEL 5012

M. S. Telang, *Entnahme von Filtratproben ohne Unterbrechung des Absaugens*. Die durch Abb. erläuterte Vorr. zum Absaugen von Fl. weist ein in das Auffanggefäß führendes verschließbares Hauptrohr I, eine erst aufsteigende u. dann parallel zu I laufende, nicht-verschließbare Nebenleitung II u. ein von I abzweigendes, ins Freie führendes verschließbares Rohr III auf. Während des Filtrierens ist I geöffnet u. III geschlossen. Zur Probeentnahme wird I geschlossen u. III geöffnet, wobei das Vakuum nach wie vor mittels II aufrecht erhalten wird. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 271. 20/4. 1945. Nagpur, Indien, Univ., Laxminarajan Inst. of Technol.)

NOUVEL 5012

John H. Jordan jr., *Pipettenwäscher*. Die durch Abb. erläuterte Vorr. ist nach Art eines SOXHLET-App. konstruiert u. ermöglicht das gleichzeitige Waschen von 12 oder mehr Pipetten. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 270. 20/4. 1945. Beaumont, Tex., Magnolia Petroleum Co., Technical Dep., Refining Div.)

NOUVEL 5014

Robert G. Picard, **Perry C. Smith** und **Samuel M. Zollers**, *Ein zuverlässiges Hochvakuummanometer- und Regelsystem*. Beschreibung eines Instruments an Hand mehrerer Abb. u. Schemata, das gestattet, Drucke von 10⁻⁴ mm Hg bis zu 1 at zu messen. Die Konstruktion ist bes. gegen plötzliche Druckschwankungen gesichert. Mit Hilfe der Meßströme kann das Instrument auch als Steuerinstrument verwendet werden. (Rev. sci. Instruments 17. 125—29. April 1946. Camden, N. J., Radio Corp. of America, RCA Victor Div.)

GERHARD GÜNTHER 5016

Holger C. Andersen, *Ein einfaches Kohlendioxid dampfdruckthermometer*. Beschreibung eines auf $\pm 0,02^\circ$ genau arbeitenden Tieftemperatur-Thermometers an Hand von 2 Abb., bei dem der absol. Druck reiner Kohlensäure als Bezugsgröße verwendet wird. Die mit diesem Thermometer ermittelte Temp. eines Thermostaten wird als Basis für weitere thermoelektr. Präzisions-Tieftemperaturmessungen benutzt. (Rev. sci. Instruments **17**, 112—13. März 1946. New York, N. Y., Kellex Corp.) GERHARD GÜNTHER. 5016

J. Blears, *Das Messen des niedrigsten Druckes, der mit Öldiffusionspumpen erreicht werden kann*. Zum Messen des niedrigsten Druckes, der mit Öldiffusionspumpen zu erreichen ist, benutzte Vf. folgende App.: Ein 10 Liter-Stahlgefäß wurde durch hintereinander wirkende Pumpen, eine Rotationspumpe u. zwei mit Apiezonöl gefüllte Öldiffusionspumpen, evakuiert. Zwei Ionisationsmanometer mit gleich ausgebildetem Elektrodensyst. wurden zum Messen benutzt, das eine (Nr. 1) war in normaler Weise angebracht, vom zweiten (Nr. 2) war die Glashülle entfernt worden u. im Gefäß selbst untergebracht, so daß es sich bedeutend schneller auf den jeweiligen Druck einstellte. Zur Temperaturregelung war das Stahlgefäß von einem Wassermantel umgeben. Es wurde beobachtet, daß der von 1 u. 2 angezeigte Druck extrem temperaturempfindlich war. Daraus wurde geschlossen, daß der verbleibende Gasrest entweder als Dampf vorlag oder daß das Gas von den Wänden im Maße einer Exponentialfunktion abgegeben wurde. Wurde H_2O , H_2 , N_2 , CO_2 , CO , C_2H_6 oder C_3H_8 ins Vakuumgefäß gegeben, so zeigten 1 u. 2 im Verh. untereinander andere Meßwerte, als wenn das Gefäß erhitzt wurde, d. h., diese Gase waren mit dem Restgas nicht identisch. Als absorbierte Substanz kommt also nur der Dampf des Pumpenöls in Frage. Diese Tatsache wurde bestätigt, als Apiezonöl im Vakuumgefäß dest. wurde u. dabei 1 u. 2 die typ. Angaben zeigten. Überlegungen aus den Meßergebnissen führen Vf. zu dem Schluß, daß die Anzeige von 2 nur 83% des wahren Druckes darstellt u. die von 1 nur 7,2%, die restlichen 92,8% gehen der Messung durch Absorption verloren. Vf. hält deshalb auch die in der Literatur gemachten Angaben über das Vakuum von Öldiffusionspumpen für falsch. Bei den Verss. zeigte es sich, daß alle verwandten Öle ein ähnliches Vakuum ergeben (außer dem nicht für Hochvakuum bestimmten Dibutylphthalat u. Arochlor). Vf. gibt als erreichbares Vakuum nach 16—24std. Pumpzeit in mm Hg. 10^{-6} für die einzelnen Ölarten an (Zahl in Klammer ist Angabe aus Literatur): Octoil „S“ 2,9 (0,01—1,0); Litton-Öl 6,6 (1,0); Trikresylphosphat 17,0 (—); Apiezon „B“ Öl 9,2 (0,1—5,0); Apiezon „A“ Öl 19,0 (10,0); East Anglia 011 41 (—); Box-pump-Öl 94,0 (—); Dibutylphthalat 225 (100); Arochlor 1254 260 (100). (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **188**, 62—76. 31/12. 1946.) ROEDER. 5026

Ferdinand Schaidt, *Leicht selbstherzustellende elektrische Öfen aus Glas für Temperaturen bis zu 600°*. Eine prakt. Modifikation des in Chemiker-Ztg. **66**, [1942.] 63 beschriebenen App., bei der der Widerstandsdraht als Spirale nicht auf das Reaktionsrohr, sondern auf ein darübergezogenes Rohr aus Supremaxglas gewickelt ist. (Chemiker-Ztg. **68**, 68. 12/4. 1944. Pettau, Untersteiermark.) GRIMME. 5028

E. A. Naragon und **C. J. Lewis**, *Kleine gläserne Fraktionierkolonne mit zentralem Rohr*. Es wird eine Verbesserung einer von NARAGON u. Mitarbeitern früher (Ind. Engng. Chem. **34**, [1942.] 355) mitgeteilten Fraktionierkolonne zur Trennung kleiner Mengen von Fl. mit nahe beieinander liegenden Kpp. angegeben. Eine Verbesserung besteht in der Anbringung eines Verteilers über dem Fraktionierabschnitt, welcher das rückfließende Kondensat je zur Hälfte dem äußeren u. inneren Rohr zuführt, eine andere in der Ausstattung mit einer automat. Entnahmevorr., u. eine weitere bezieht sich auf die sichere Herst. des App. durch ein Verf. zur genauen Zentrierung des inneren Rohres (Cu-Draht-umwicklung vor dem Aneinanderschmelzen u. Entfernen durch Auflösen mit HNO_3-HCl). (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **18**, 448—50. 23/7. 1946.) METZENER. 5038

H. Goldberg und **O. Sandvik**, *Ein einfaches Gerät zur Messung der rheologischen Eigenschaften von elastischen Flüssigkeiten*. Kurze Beschreibung eines Geräts, mit dem die elast. Eig. der Gele leicht gemessen werden können. (Physic. Rev. [2] **70**, 110. 1/15. 7. 1946. Kodak Res. Laborr.) UMSTÄTTER. 5040

G. E. Coates, *Eine verbesserte Glaselektrodenzelle*. Für Präzisionsmessungen der $[H^+]$ mit der Glaselektrode wird ein prakt. App. beschrieben (Abb.), der zum Auswechseln der Untersuchungs-Fl. nicht aus dem Thermostaten entfernt zu werden braucht. (J. chem. Soc. [London] 1945. 489—90. Aug. Swansea, Magnesium Metal Corp.) HENTSCHEL. 5054

Fritz Bräutigam, *Die Entwicklung und der gegenwärtige Stand der Mikroskopie*. Zusammenfassender Bericht über die gebrauchlichsten mkr. Instrumente in ihrem heutigen Entwicklungsstand sowie über die Arbeitsmethoden zur Steigerung ihrer Leistungsfähigkeit. (Mikroskopie [Wien] **1**, 56—63. Aug. 1946.) REUSSE. 5056

R. E. Seidel und **M. Elizabeth Winter**, *Die neuen Mikroskope*. Es wird eine eingehende Beschreibung verschied. neuer Mikroskope gegeben. Als erstes wird das Elek-

tronenmikroskop ausführlich beschrieben. Vff. gehen auf die Entw. der Elektronenmikroskopie ein, ohne jedoch die deutsche Forschung auf diesem Gebiet zu erwähnen. Die Anwendungsgebiete werden kurz berührt. Es folgt eine Abhandlung über die Auflösung u. Vergrößerung gewöhnlicher Mikroskope u. Ultraviolettmikroskope. Eingehend wird das 1933 von Dr. RIFE, San Diego, Calif., entwickelte Universal-Licht- u. Ultraviolettmikroskop behandelt. Die Anwendungsgebiete dieses Mikroskops werden besprochen. Vff. sind der Ansicht, daß dieses Gerät ein Auflösungsvermögen habe, das einer Vergrößerung von 31000 entspricht. (Smithsonian Rep. 1944. Publ. 3781. 193—219. 1945. Philadelphia, Pa.)

V. BOBRIES. 5056

P. P. Hopf, *Chromatographische „Tüpfel“-Proben*. Imprägniert man Filtrierpapier mit einem Adsorbens, wie peptisiertes Al-Hydroxyd, u. anschließend mit einem geeigneten Entwickler, so wirkt dieses gegenüber einer Lsg., die mit dem Entwickler spezif. reagierende Stoffe enthält, wie eine chromatograph. Säule. Der Ausfall der Rk. ist nur von dem zu prüfenden Stoff, dem Lösungsm., dem Entwickler u. dem p_H -Wert abhängig. Die erhaltenen kreisförmigen Zonen ermöglichen eine annähernde quantitative Abschätzung; dabei gilt in den meisten Fällen die Formel von FLOOD: Zonenradius = $f(\log \text{Konz.} + A)$. Die Reihenfolge ist nicht die gleiche wie die chromatograph. Reihe der Kationen nach SCHWAB, denn die Wanderungsgeschwindigkeit des nachzuweisenden Bestandteils kann die eines Ions, Mol. oder neugebildeten Komplexes sein. Es wird die Herst. des geeigneten, mit Al_2O_3 oder Stärke imprägnierten Filtrierpapiers beschrieben, u. es werden Beispiele für einige Trennungen unter folgenden Bedingungen mitgeteilt:

Nachzuweisende Stoffe:	Entwickler-Lösung	Bemerkungen
Fe/Mn	Formaldoxim - HCl	3% Ferromangan, eben sauer, nach dem Trocknen mit Ammoniak räuchern
Fe/Mo/V/Ti	5% Oxim in 10%iger Essigsäure	1% Metallgeh., eben sauer
Ni/Co	Nitrosinaphthol und Dimethylglyoxim in wss. Lsg.	beliebige Konz., stark sauer
Na/K/NH ₄	Violursäure, wss. Lsg.	gepufferte essigsäure Lsg.
Ketone, Aldehyde u. cycl. Carboxylverb.	2,4 - Dinitrophenylhydrazin, 2%ig. Lsg. in Eisessig	alkohol. Lsg. oder ohne Lösungsm.
Cu-Ni-Fe-Cr ^{VI}	α - Benzoinoxim, 2%ig. Lsg. in A.	fast neutral, nach dem Trocknen mit NH ₃ räuchern

(J. chem. Soc. [London] 1946. 785—86. Sept.)

HENTSCHEL. 5062

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

D. W. E. Axford und **T. M. Sugden**, *Die Bestimmung des Schwefeltrioxyds in Gemischen mit Schwefeldioxyd nach dem Verfahren der amperometrischen Titration*. Für die Best. geringer Mengen SO_3 in SO_2 -Gasen ($SO_2/SO_3 = 50:1$) hat sich neben einem bekannten gravimetr. Verf. über die Ba-Salze das vereinfachte polarograph. (amperometr.) Verf. bewährt. Dazu wurden die Gase zunächst in nNaOH absorbiert. Nach Ansäuern u. Zugabe von Glycerin (zur Hemmung der Oxydation des Sulfits) wird SO_2 durch einen N_2 -Strom verjagt. Für die amperometr. Titration der verd. H_2SO_4 wird eine geeignete Titrierzelle nebst Schaltungsschema beschrieben. Die Titration erfolgt nach Zugabe von A. u. Methylorange mit n/100 Bleinitrat ($BaCl_2$ erwies sich als ungeeignet). (J. chem. Soc. [London] 1946. 901—03. Okt.)

HENTSCHEL. 5100

J. C. D. Brand, *Ein verbessertes Analysenverfahren für rauchende und konzentrierte Schwefelsäure durch Wassertitration*. Die bereits von PARKER vorgeschlagene Best. von SO_3 in rauchender Schwefelsäure durch Titrieren mit W. ist durch Benutzung einer Mikrobürette u. Verschärfung des Endpunktes, bei dem an der auf unter 10° abgekühlten Fl. keine SO_3 -Nebel mehr zu beobachten sind, verbessert worden u. liefert dann bemerkenswert genaue Ergebnisse. Ferner läßt sich dieses Titrationsverf. auch auf die Analyse konz. H_2SO_4 (über 90%) mit großer Genauigkeit anwenden, indem man diese mit Oleum bekannter Stärke vermischt u. das „freie“ SO_3 mit W. zurücktitriert. Das Verf. erlaubt auch die Herst. von Normalgg. der H_2SO_4 durch bloße Titration mit W. ohne Verwendung irgendwelcher Ursubstanz. (J. chem. Soc. [London] 1946. 585—88. Juli. London, King's Coll.)

HENTSCHEL. 5100

Thomas H. Maren, *Abänderung des Arsenbestimmungsverfahrens von Magnuson und Watson*. Bei einer Nachprüfung des Verf. zur colorimetr. Best. des As in biol. Material durch Bldg. von Molybdänblau infolge Red. der Arsenmolybdänsäure ergab sich, daß eine ungenügende Säuremenge bei der Dest. mit übergeht, was zur Folge hat, daß auch Molyb-

dat-Ion durch N_2H_4 -Sulfat red. wird, so daß gelegentlich zu hohe Werte beobachtet werden. Der Fehler wird durch Zufügung einer passenden Menge HCl zum Destillat vermieden. Genauigkeit 5—10% im Gebiet von 1—10 μg As, Empfindlichkeit 1 : 25 · 10⁶. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 521. 16/8. 1946.) METZENER. 5100

Rud. Pribil, Cerimetrische Untersuchungen. Arsen- und Antimonbestimmung. Klärung der Verschiedenheiten in der Auffassung von RATHSBURG (Ber. dtsh. chem. Ges. 61. [1928.] 1664) u. E. MÜLLER (Elektrometr. Maßanalyse [1932.] über den Verlauf der Titrationskurve von As⁺⁺⁺ u. Sb⁺⁺⁺ mit $Ce(SO_4)_2$ durch systemat. Versuche. 1. In stark salzsaurem Medium (4—6n HCl) läßt sich Sb nicht neben As bestimmen, sondern nur deren Summe, was im Gegensatz zu den Angaben von FURMAN (J. Amer. chem. Soc. 54. [1932.] 4235) steht. 2. In schwach salzsaurem Medium (ca. 2n HCl) läßt sich Sb neben einer kleinen Menge As bestimmen. As wird dann bei der weiteren Titration nach Zugabe von JCl als Katalysator bestimmt. 3. In analoger Weise, aber weit zuverlässiger, läßt sich Sb neben As titrieren, wenn die Lsg. auf 100 cm³ 20 cm³ H₂SO₄ u. 15 cm³ konz. HCl enthält. 4. Sb läßt sich neben der 30fachen Menge As sehr genau mit JCl als Katalysator in einer Lsg. bestimmen, die in 100 cm³ insgesamt 20 cm³ konz. H₂SO₄ u. 40 cm³ konz. HCl enthält. 5. As läßt sich unter den bei 4. erwähnten Bedingungen sehr zuverlässig titrieren, wenn man die Lsg. so verd., daß sie auf 100 cm³ 5—10 cm³ konz. H₂SO₄ u. 15 cm³ HCl enthält. (Chem. Listy Vědu Průmysl 37. 205—07. 227—31. 10/10. 1943.) RÖTTER. 5100

Frederick Smith, Die Verwendung von Bromat in der Maßanalyse. IX. Mitt. Bestimmung von Arsen und Antimon nach dem Verfahren von György. Die maßanalyt. Best. von As u. Sb in stark salzsaurem Lsg. (15—35%) mit KBrO₃ braucht nicht, wie es die alte Meth. von GYÖRGY vorschreibt, bei 80—90° vorgenommen zu werden, sondern kann bei Raumtemp. erfolgen. Die zum Vgl. durchgeführte potentiometr. Best. des Äquivalentpunktes unter Benutzung eines polarisierten Pt-Elektrodenpaares u. des hochempfindlichen Kathodenstrahl-Spektrometers als Anzeigergerät ist genau u. bequem durchführbar u. stimmt vollkommen mit dem visuellen Verf. bei Anwendung von Methylorange bzw. Indigosulfonat u. Naphtholblauschwarz als Indicatoren überein. Wegen leicht eintretender Übertitration sind die beiden erstgenannten Farbstoffe weniger geeignet, u. Naphtholblauschwarz ist vorzuziehen, weil seine kräftige Färbung von blaugrün zu farblos umschlägt, während sich die Lsg. rötlich färbt. (J. Amer. ceram. Soc. 29. 143—45. 1/5. 1946. Urbana, Ill., Univ.) HENTSCHEL. 5100

E. R. Wright und R. H. Delaune, Trennung des Calciums vom Magnesium nach der Oxalalmethode in Proben mit hohem Magnesium-Calcium-Verhältnis. In Ergänzung des Verf. von BOBTELSKY u. MALKOWA-JANOWSKY (Z. angew. Chem. 40. [1927.] 1434), durch größeren, die durch Komplexbldg. gebundene Menge übersteigenden Zusatz von $(NH_4)_2C_2O_4$, das Ca auszufällen, wird die in heißen Lsgg. mit der Oxalatkonz. stark ansteigende Löslichkeit des CaC_2O_4 bestimmt u. daraus ein Korrektionswert festgelegt. So kann noch bis zu einem Gewichtsverhältnis Mg : Ca = 20 : 1 mit einer einzigen Fällung durch Zugabe eines großen Überschusses von festem $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ zur 80° warmen, neutralen Mg-Ca-Lsg. das Ca mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden. Wendet man dagegen weniger als 5 g $(NH_4)_2C_2O_4$ auf 100 g Lsg. an, so ist Wiederauflösen des Nd. u. nochmalige Fällung erforderlich, um mitgefälltes oder adsorbiertes Mg zu entfernen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 426—29. 23/7. 1946.) METZENER. 5100

Gösta Ericsson, Methode zur Bestimmung niedriger Kohlenstoffgehalte in Stahl. Nach Verbrennung der Probe in einem üblichen C-Bestimmungssofen wird CO₂ in Ba(OH)₂-Lsg. absorbiert; der Widerstand dieser Lsg. nach der Ausfällung von BaCO₃ wird mit einer WHEATSTONEschen Brücke (Rheostat 0,5—500 Ω , einfacher Oscillator 5000 p/s, „Philoscop“ mit mag. Auge) bei konstanter Temp. (18,4°, Thermostat) in einem Absorptionsgefäß nach KALINA u. JOSEPH gemessen, Eichung mit Luft oder Marmor-Mikroprobe. In Einwaagen von 0,5—2 g Stahl können C-Gehh. unter 0,05% mit einer Genauigkeit $\pm 0,0005\%$ bestimmt werden. (Jernkontorets Ann. 128. 579—96. 1944.)

R. K. MÜLLER. 5100

Thomas R. Cunningham, Identifizierung von Ferrolegerungen. Zusammenstellung der Analysenverf. zur schnellen Best. des C-Geh. in Ferromangan, des Si-Geh. in Ferrosilicium mit verschied. hohen Si-Gehh., zur Unterscheidung von Silicomangan von Ferrosilicium, zur Identifizierung von Ferrovandium, Ferrochrom u. Ferrobor. (Blast Furnace Steel Plant 34. 1003—04. Aug. 1946. Niagara Falls, N. Y., Electro Metallurgical Labor.)

HOCHSTEIN. 5100

e) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

R. Haller, Über den Nachweis von Erdalkalimetallen im Zellgewebe der Pflanze. Frische Zellgewebeschnitte von *Cucurbita Pepo* ergaben nach Zusatz einer Lsg. von *Alizarinmonosulfonsäure* einen scharlachroten Nd., vermutlich durch Bldg. eines Mg-Farblackes.

Die Färbung war am stärksten in der Umgebung der Gefäßbündelstränge, in denen das Mg zum Aufbau des Chlorophylls befördert wird. Das komplex gebundene Mg im Chlorophyll gab die Rotfärbung nicht. Ebensowenig trat sie auf im Zellgewebe einer Pflanze ohne Chlorophyll (*Orobancha lucorum*), was die Abwesenheit von Mg-Salzen im Zellsaft dieses Schmarotzers beweist. (Helv. chim. Acta 29. 8—11. 1/2. 1946. Riehen bei Basel.)

ERLEBEN. 5664

Bernard B. Brodie und Sidney Udenfriend, *Die Bestimmung von basischen organischen Verbindungen und eine Technik zur Schätzung der Spezifität. Anwendung auf Cinchonaalkaloide*. Eine einfache Meth. zur Best. von Alkaloiden u. synthet. bas. Verb. beruht darauf, daß organ. Basen mit gewissen Sulfosäuren Molekülkomplexe von hoher Löslichkeit in organ. Lösungsmitteln bilden u. daß die Konz. der Base durch Messung der Sulfosäure im organ. Lösungsm. indirekt ermittelt werden kann. Sie wird am Beispiel des *Cinchonidins* (I) in biol. Fl. klargelegt u. läßt sich auch auf andere Cinchonaalkaloide übertragen. Methylorange bildet mit I eine in Äthylendichlorid (II) u. Chlf. gut lösl. Verb., die in die organ. Phase übertritt. I wird bei alkal. Rk. mit II aus biol. Fl. extrahiert, durch Waschen mit Alkali von Zersetzungsprod. befreit u. hernach mit gesätt. Methylorangelsg. (in 0,5 mol. Borsäure) bei pH 5 geschüttelt, der Überschuß an Methylorange entfernt, II angesäuert u. das stark gefärbte Salz des Methylorange colorimetriert (Mengen von 5 γ werden noch zu 95% wieder gefunden). Eine ähnliche Rk. wurde für die Best. organ. Säuren mit Rosanilinkomplexen, die in II gut lösl. sind, ausgearbeitet (vgl. PRUDHOMME, C. 1940. I. 3689; AUERBACH, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. [1943.] 492 u. LEHMANN u. AITKEN, J. Lab. clin. Med. 28. [1943.] 787). Es wird eine Technik zur Schätzung der Spezifität dieser analyt. Maßnahme beschrieben. Die Best. der Verteilungskoeff. einer reinen Substanz u. verwandter Verb. in einem II-W.-Syst. bei verschied. pH gibt Auskunft, wieweit andere Substanzen bei der Best. interferieren. Nur Stoffe gleicher physikal. Konstanten (Dissoziationskonstante, Löslichkeit) werden dieselben Verteilungskoeff. bei verschiedenem pH der Wasserphase haben. (J. biol. Chemistry 58. 705. 14/5. 1945. New York, Univ., Coll. of Med.)

LANGECKER. 5670

Alf Steiger, *Mikrochemischer Nachweis des Carotins*. Beschreibung der Erzeugung von Carotinkristallen in Pflanzenteilen nach der „Kalimeth.“ von MOLISCH u. des Nachweises mit H₂SO₄ oder Jodchloralhydrat. (Mikrokosmos 34. 121—22. Mai 1941. Hellerau.)

SCHWAIBOLD. 5676

Irving M. Klotz, *Spektrophotometrische Untersuchungen über die Umsetzung von Proteinen mit organischen Anionen*. Die Veränderungen der Absorptionsspektren verschied. Azofarbstoffe (Azosulfathiazol, Orange I u. II, Methylorange) bei der Einw. von Serumalbumin u. -globulin in wss. Lsgg. wurden mittels BECKMANN-Spektrophotometer bei 25° gemessen. Es zeigten sich bestimmte Veränderungen in Anwesenheit niedriger Konz. von Serumalbumin (0,1%), während durch Globulin u. Gelatine keine derartigen Wrkgg. hervorgerufen wurden. Die Verschiebungen sind auf Komplexbldg. zwischen Farbstoff u. Protein zurückzuführen. Die Ausdehnung der Komplexbldg. wurde an Hand von Gleichgewichtsmessungen nach Dialyse ermittelt. Die Stabilität des Komplexes ergibt sich aus elektrost. Kräften zwischen Sulfation der Farbstoffe u. einem quaternären N des Proteins u. aus VAN DER WAALSschen Kräften. Die Farbstoffkomponente ließ sich durch verschied. Carbonsäuren, vor allem arom. Natur, verdrängen, ohne bisher eine Gesetzmäßigkeit in Verb. mit der chem. Struktur der verdrängenden Substanz erkennen zu lassen. Kurven über die Änderungen der spektralen Zustände im Original. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2299—2304. Nov. 1946. Northwestern Univ., Chem. Inst.)

HEYNS. 5692

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Robertshaw Thermostat Co., Youngwood, übert. von: **Samuel G. Eskin**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Thermostat*. In Thermostaten, die mit Hg gefüllt werden, werden alle Teile, die mit dem Hg in Berührung kommen, aus einem *Sonderstahl* gefertigt, der 5% Cr, 1,5% Si, 0,5% Mo, 0,12% C, Rest Fe enthält. Dieser ist gegen Hg bis 1200° F (650°C) korrosionsfest. (A. P. 2 366 091 vom 2/5. 1942, ausg. 26/12. 1944.)

KALIX. 5811

Louis Charles Frédéric Pechin, Robeyrolles (Creuse), Frankreich, *Herstellung kleiner Mengen von Suspensionen fester Stoffe in Gasen*. Das Reaktionsgemisch, aus dem die feste Verb. entstehen soll, z. B. KJ + Na₂O₂ zur Entw. von Jod, wird, gegebenenfalls unter Zusatz eines Katalysators, zusammen mit CaO oder BaO zu Tabletten gepreßt. Zum Gebrauch werden diese durch eine wss. Lsg. von Hexiten oder Aminosäuren hydratisiert. Der hierbei entstehende Wasserdampf nimmt das entwickelte Jod mit. Zur Stabilisierung des Gemisches u. zur Regelung der Reaktionsgeschwindigkeit setzt man inerte feste

Stoffe, wie Talkum u. Holzmehl, zu. Ein Gemisch besteht z. B. aus 50 (Teilen) CaO, 10 BaO, 10 KJ, 10 Na₂O u. 10 Talkum. Zum Gebrauch gibt man 10 einer 10%ig. Lsg. von Sorbit in W. dazu. (F. P. 906 387 vom 10/9. 1942, ausg. 4/1. 1946.) KALIX. 5827

Aktiebolaget Separator, Schweden, *Zentrifugieren von Flüssigkeitsgemischen bei erhöhter Temperatur*. Bei Gemischen von Fl., deren Temp. zur Herst. einer zum Zentrifugieren nötigen Viscosität über den Kp. der einen Komponente gesteigert werden muß, werden die Dämpfe der letzteren abgesaugt u. die fl. Komponente abgelassen. Muß die Temp., wie z. B. beim Verarbeiten von Schwerölen, über den Kp. beider Komponenten gesteigert werden, so werden die Dämpfe der Fl. mit dem höheren Kp. durch Kühlung kondensiert u. als Fl. abgeschieden. — Vorrichtung. (F. P. 906 015 vom 21/7. 1944, ausg. 20/12. 1945. D. Prior. 8/7. 1943.) KALIX. 5829

Deutsche Edelmetallwerke Akt.-Ges. (Erfinder: **Herbert Closset**), Deutschland, *Luft- und Gasreinigung*. Das im F. P. 878 258 beschriebene permanente Magnetfilter für Flüssigkeitsreinigungen wird dazu verwendet, die Kühlluft für Elektromotoren von den mkr. feinen Fe-Teilchen zu befreien, die mechan. nicht entfernbar sind u. durch Ansammlung auf den Magneten der Elektromotoren Störungen verursachen. Das Filter kann auch in jede Gasleitung eingebaut werden, um die Gase von mitgeführten Metallteilchen zu befreien. (F. P. 52 786 vom 5/3. 1943, ausg. 1/6. 1945. D. Prior. 7/3. 1945. Zusatz zu F. P. 878 258.) KALIX. 5847

Anciens Etablissements Michel & Marchal, Frankreich, *Filterkombination*. Der eigentliche Filterkörper wird mit einer Schicht aus natürlichen oder synthet. Textilfasern überzogen, die eine Farbe besitzen, die von der abzufiltrierenden Verunreinigungen möglichst verschieden ist, so daß man den Grad der Verschmutzung visuell leicht feststellen kann. Filter dieser Art eignen sich bes. für die Anwendung in Gaserzeugern. (F. P. 900 678 vom 19/8. 1943, ausg. 5/7. 1945.) KALIX. 5847

Solvay & Co., Belgien, *Trennung von Gasgemischen*. Zur Trennung zweier Gase I u. II, die mit einem inerten Gas III gemischt sind, läßt man zunächst das Gemisch vollständig durch ein gemeinsames Lösungsm. absorbieren u. desorbieren u. daraus zunächst das weniger lösl. Gas II durch ein Gemisch von I + III. Anschließend wird I durch Einleiten von III desorbiert. Diese Rkk. können in einer einzigen oder 3 hintereinandergeschalteten Kolonnen ausgeführt werden, wobei man n. Druck anwendet. Man erhält dann I scharf getrennt von II, wobei beide Gase allerdings durch III verd. sind. Das Verf. ist deshalb bes. zur Trennung solcher Gase geeignet, die in reinem Zustande explosiv sind, z. B. zur Abtrennung von ClO₂ von Cl₂, wobei III Luft darstellt, auch zur Trennung von Äthylen- u. Propylenoxyd wird es prakt. angewandt. Man leitet z. B. ein Gemisch von 11% ClO₂, 11% Cl₂ u. 78% Luft in gesätt. CaCl₂-Lsg. ein u. dann auf 1 m³ ClO₂, 27,5 m³ Luft, um ClO₂ vollständig zu desorbieren, wobei man ein Gemisch von 4,3% ClO₂ u. 95,7% Luft erhält. Die darauffolgende Desorption von Cl₂ gibt ein Gemisch von 7,6% Cl₂ + 92,4% Luft. (F. P. 909 594 vom 6/3. 1945, ausg. 13/5. 1946. Belg. Prior. 21/1. 1944.) KALIX. 5847

Jean-Georges Coustolle und **Paul-Marie-Marc Brosson**, Frankreich, *Herstellung von SiO₂- und Al₂O₃-Gelen*. Durch Ausfällung von handelsüblichen Silicat- u. Aluminatlsgg. mit Alkoholen, Aldehyden u. Ketonen gemäß F. P. 861 091 hergestellte „Alkogelege, Ketogelege u. Aldehydgelege“ von SiO₂ u. Al₂O₃ werden mit Mineral- oder organ. Säuren behandelt, u. die noch darin enthaltenen Alkalimetalle in Form ihrer Salze auswaschen zu können. Zur Regelung der Korngröße der Gele werden sie vor der Säurebehandlung in verschieden starkem Maße gepreßt. Nach dem Auswaschen der Alkalisalze wird die Aktivierung in der üblichen Weise durchgeführt. Die Porosität muß schon bei der Ausfällung durch Variierung der Konz. von Lsg. u. Fällmittel geregelt werden. (F. P. 907 009 vom 24/3. 1944, ausg. 27/2. 1946.) KALIX. 5895

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Hydrierungskatalysatoren aus Metallen der Eisengruppe* unter Verwendung von Verb. dieser Metalle, z. B. Nickelnitrat u. Al-Nitrat. Diese werden bei ca. 300—500° red., danach abgekühlt u. mit einem wenig Sauerstoff enthaltenden Gas schwach oxydiert u. bei wesentlich tieferen Temp. nochmals reduziert. — Aus einer Lsg. von Ni- u. Al-Nitrat werden die Hydroxyde dieser Metalle gefällt u. bei 150° getrocknet. Das erhaltene Oxydgemisch wird bei 325° mit H₂ behandelt, wobei das Ni in Metall übergeht. Nach dem Abkühlen wird das teils pulverige, teils stückige Gemisch von Ni-Metall u. Al₂O₃ mit N₂ behandelt, welcher 0,7% O₂ enthält. Nach 5 Stdn. sind 35% des Ni zu NiO oxydiert. Das Gemisch wird darauf bei 150° mit H₂ red., u. danach wird H₂, der mit Phenol gesätt. ist, bei 140—160° über den Katalysator geleitet. Phenol wird dabei zu Cyclohexanol hydriert. — Wird das Phenol durch Kresol oder Xylenol ersetzt, so entsteht Methylcyclohexanol oder Hexahydroxylenol. — Anilin wird zu Cyclohexylamin hydriert u. Acetaldehyd zu Äthylalkohol reduziert. Der

erhaltene Katalysator ist auch befähigt, aus CO u. H₂ KW-stoffe herzustellen; diese Rk. ist für die Reinigung von CO-haltigen Gasen für die NH₃-Synth. u. zur Reinigung von Wasserstoff wertvoll. (F. P. 901970 vom 15/2. 1944, ausg. 14/8. 1945. D. Prior. 12/1. 1943.)
F. MÜLLER. 5895

III. Elektrotechnik.

Glenn N. Howatt, *Dielektrische Eigenschaften von Steatit(-porzellan)*. Auf Grund einer Umfrage bei mehreren Prüfstellen werden die nach der Normvorschrift bestimmten Werte für Kraftfaktor, Dielektrizitätskonstante u. dielekt. Verlust tabellar. zusammengestellt. Es werden die auffallenden Abweichungen, Fehlerquellen (bes. in der Dickenmessung der Probeplatten) u. Auswertungsverf. besprochen. (J. Amer. ceram. Soc. 29. 117—23. 1/5. 1946. Fort Monmouth, N. J.)
HENTSCHEL. 5976

John Delmonte, *Organische Kunststoffe als Isoliermaterialien*. Die dielekt. Festigkeit organ. Kunststoffe wird beeinträchtigt durch fehlerhafte Konstruktion, Unvollkommenheiten der Herstellungsweise, Fremdstoffe. Die meisten Weichmachungsmittel setzen die dielekt. Festigkeit herab. Die Isolationsfähigkeit bes. der Oberflächenschicht wird durch hohen Oberflächenglanz u. geringe Wasserabsorption gefördert. Die DE. unpolare Kunststoffe (Polystyrol, Polyäthylen) variiert mit der Frequenz weniger als die polare Moll.; auch besitzen erstere einen sehr niedrigen Kraftfaktor. (Electr. Engng. 62. 19—23. Jan. 1943. Los Angeles, Calif., Plastics Industries Techn. Inst.)
SCHEFFELE. 5976

W. W. Buechner, R. J. van de Graaff, A. Sperduto, E. A. Burrill, L. R. McIntosh und R. C. Urquhart, *Ein elektrostatischer Hochspannungsgenerator gedrähter Bauart mit Schwefelhexafluorid-Isolation*. Kurze Notiz über einen elektrost. Generator, der in einem Druckkessel von 3,5 ft. Durchmesser u. 13 ft. Länge untergebracht ist. Bei Verwendung von SF₆ mit einem Druck von 14 at als isolierendes Medium wurde eine Spannung von 5,6 Millionen V erzeugt. (Physic. Rev. [2] 69. 692. 1/15. 6. 1946. Massachusetts Inst. of Technol.)
KLEIN. 5976

J. J. Coleman, *Die Dynamik der Trockenzelle: die Puppe*. An Modellvers. wird gezeigt, daß der Potentialabfall zwischen Puppe u. Zn durch den inneren Widerstand des Außenelektrolyten hervorgerufen wird. Nach 1,8 Amph ist w_1 innerhalb der Puppe um das 4fache gestiegen. Um die Stromverteilung durch die Braunsteinteilchen studieren zu können, wird das KIRCHHOFFSche Gesetz angewendet. Es wird bewiesen, daß alle Teilchen gleichmäßig beansprucht werden. Es liegen Beweise vor, daß Diffusionsprozesse im Teilchen selbst wichtig sind, um das Verh. der ganzen Zelle bei geringer u. mäßiger Belastung zu beurteilen. Das FICKSche Gesetz wird zur Erklärung herangezogen. Dauerentladungen gestatten, Beziehungen aufzustellen, u. die abgeleiteten Gleichungen ermöglichen, die Eignung der Zellen zu bestimmen. (Trans. electrochem. Soc. 90. Preprint 38. 475—513. 1946. Freeport, Ill., Burgess Battery Co.)
J. FISCHER. 5984

M. E. Wilke, *Trockenzelle für Entladungstemperaturen um —40° mit LiCl im Elektrolyten*. Die Elektrolyte des LECLANCHE-Elements versagen infolge des zu großen inneren Widerstandes bei —40°, da die Ionenleitfähigkeit von der Temp. abhängt u. eine Funktion der Ionenwanderungsgeschwindigkeit u. der Viscosität ist. An Diagrammen wird die für eine bestimmte Temp. günstigste Zus. aus ZnCl₂, NH₄Cl u. LiCl bestimmt. Sie ist bei —40°: 12% ZnCl₂, 15% LiCl, 8% NH₄Cl u. 65% W. Dieser Elektrolyt gibt aber trotzdem nur 10—20% der Kapazität von 21°. Hydratisierter Kunstbraunstein hat sich für Tiefemperaturzellen am besten bewährt. (Trans. electrochem. Soc. 90. Preprint 23. 299—305. 1946. Freeport, Ill., Burgess Battery Co.)
J. FISCHER. 5984

Emanuel Jacques de Phily, Frankreich, *Sedimentation, Fällung oder Ausflockung von kolloiden und/oder kristalloiden Teilchen und Molekülen*. Das zu behandelnde Ausgangsmaterial, das sich in Ruhe befindet, zirkuliert oder gerührt wird, befindet sich zwischen 2 festen oder beweglichen, gut leitenden, vorzugsweise parallelen u. stark geladenen Elektroden, von denen mindestens eine von einem Isoliermittel überzogen und geschützt ist. Hierdurch wird in dem Material ein stabiles, hohes, elektrost. Feld erzeugt, das die Teilchen oder Moll. beeinflußt u. zu neutralisieren gestattet, ohne daß Elektrolyse eintreten kann. Wenn der isoelekt. Punkt erreicht ist, erfolgt Ausfällung. Das Verf. eignet sich z. B. für die Reinigung von Trinkwasser, Farbstoffen, Weinen usw. — *Vorrichtungen*. (F. P. 911 621 vom 3/1. 1945, ausg. 16/7. 1946.)
DONLE. 5953

Titanium Alloy Mfg. Co., New York, übert. von: Eugene Wainer u. Allen N. Salomon, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Keramische Isolierkörper mit hoher Dielektrizitätskonstante*. Zuss. aus einem überwiegenden Teil BaTiO₃ (100 Teile) u. geringen Mengen CaF₂ (1—10) oder MgF₂ (1—5) werden innig gemischt. Die Mischung wird unter Beigabe von 10% W. gepreßt, getrocknet u. bei 2400—2450° gebrannt. Die Formung der Körper

erfolgt so, daß die endgültigen Isolierkörper Scheiben von 0,85 in. im Durchmesser u. 0,10 in. Dicke darstellen. Die beiden Parallellflächen der Scheiben werden dann versilbert. Diese dielektr. keram. Isolierkörper weisen eine sehr hohe Widerstandsfähigkeit gegen krassen Temperaturwechsel (-60 bis $+150^{\circ}$) auf. Die DEE. dieser Körper liegen zwischen 1100—10000 kHz. (A. P. 2377 910 vom 2/6. 1943, ausg. 12/6. 1945.)

BEWERSDORF. 5977

General Electric Co., New York, übert. von: **Frank M. Clark**, Pittsfield, Mass., V. St. A., *Herstellung eines nichtharzarartigen Kondensationsproduktes* in Form einer Fl., welche eine Viskosität von mindestens 260 SAYBOLT-Sek. bei 25° besitzt, aus einem *aromat. Alkohol* oder Gemischen davon, z. B. *Benzylalkohol*, durch mehrstd. Erhitzen mit einem Kondensationsmittel, z. B. mit H_2SO_4 , bei $120-140^{\circ}$. — Weitere geeignete Ausgangsalkohole sind z. B. Tolyalkohol, β -Phenyläthylalkohol u. α -Phenyläthylalkohol. — Als Kondensationsmittel kommen außer H_2SO_4 noch P_2O_5 , B_2O_3 u. ZnO in Betracht. — Die erhaltenen fl. u. halbfesten Kondensationsprodd. besitzen bevorzugte *dielektr. Eigg.* u. erliden bei längerem Erhitzen, z. B. bei 120° in Berührung mit Metallen, wie Fe oder Al, keine Veränderung. Die Prodd. dienen bes. zur Herst. von *elektr. Isoliermaterial*. (A. P. 2318 373 vom 22/11. 1940, ausg. 4/5. 1943.)

F. MÜLLER. 5977

* **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, *Isolierter elektrischer Leiter*. Man überzieht Draht mit festhaftenden übereinanderliegenden Überzügen aus 2 verschied. Isolierstoffen; einer besteht aus *Nylon*, der andere aus *Polyvinylacetalharz*. Der Draht eignet sich als Magnetband. (E. P. 570 226, ausg. 27/6. 1945.)

PANKOW. 5977

* **Georg Haim** und **Hans P. Zade**, *Endverbindungen für elektrische Kabel*. Die blanken Drahtenden werden mit einer dicken Fl. aus Chlorkautschuk, Monochloräthylen, Methylmethacrylat, Styrol oder anderen Monomeren überzogen, die während der elektr. Wärmebehandlung durch Hitze polymerisieren. Sie bilden dann eine fest anliegende Verb. zwischen den Drähten u. der Isolierung. (E. P. 569 481, ausg. 25/5. 1945.)

NOUVEL. 5977

General Electric Co., New York, übert. von: **Wayne H. Frisch**, Pittsfield, und **Charles W. Crews**, Dalton, Mass., V. St. A., *Isolationsüberzug für Transformatorenbleche und dergleichen*. Ein Überzug mit verbesserten elektr. Isolationseigg., der außerdem das Zusammenschweißen der Bleche beim Glühen verhindert u. beim Aufrollen zu Wickelkernen nicht so leicht abblättert wie der bisher verwendete Überzug aus *W.-Vermiculit-Lsg.* wird durch Zusatz von ca. 2—20% MgO erhalten. Noch bessere Ergebnisse sind mit Mischungen aus 38—49 (%) *Vermiculit*, 45—55 *Bentonit* u. mindestens 1 MgO zu erzielen. Eine bes. geeignete Zus. enthält 49 *Vermiculit*, 49 *Bentonit* u. 2 MgO . Zum Aufsprühen der Mischungen auf die Bleche werden $\sim 1\frac{1}{2}$ lbs. davon mit 1 gal. W. versetzt. Es kann auch noch ein Flußmittel, wie *Feldspat*, zugesetzt werden. Dann ist eine geeignete Zus. 38 *Vermiculit*, 55 *Bentonit*, 5 *Feldspat* u. 2 MgO . Zum Aufsprühen werden davon ~ 45 lbs. mit soviel W. versetzt, daß ~ 80 gal. Sprühsg. entstehen. Der Überzug wird weder von den gebräuchlichen Transformatorenisolierölen noch von Pyranol angegriffen. Andererseits übt er auf diese Isolieröle auch keinen schädlichen Einfl. aus. (A. P. 2364 436 vom 7/7. 1943, ausg. 5/12. 1944.)

KLEIN. 5977

General Electric X-Ray Corp., Chicago, Ill., übert. von: **Henry A. Kent**, Elmhurst, Ill., V. St. A., *Bearbeitung von Kohlelektroden*. Graphitelektroden, die zur Verwendung als Anoden in Vakuumröhren mit sehr hohen Spannungen bestimmt sind, werden auf folgende Weise von losen C-Teilchen befreit, die durch hohe Spannungen abgeschleudert werden können: Die Elektroden werden poliert, scharf getrocknet u. in fl. Luft, fl. N_2 oder O_2 so lange eingetaucht, bis das hierbei eintretende starke Sieden aufgehört hat; dann werden sie herausgenommen u. in einer trockenen Atmosphäre auf n. Temp. gebracht. (A. P. 2364 536 vom 13/8. 1943, ausg. 5/12. 1944.)

KALIX. 5983

S. A. pour l'Industrie de l'Aluminium, Chippis, Schweiz, übert. von: **Hans Hurter**, Lausanne, *Herstellung von Kohlelektroden für die elektrothermische Aluminiumgewinnung*. Die muldenförmige C-Kathode wird im elektr. Ofen selbst hergestellt, indem man ein bei n. Temp. festes Gemisch aus Steinkohlenteerpech u. feingemahlenem Koks bei $140-200^{\circ}$ schm. u. den Boden des Ofens in dicker Schicht damit bedeckt. Dann wird die Füllung in geschmolzenem Zustande eine Zeitlang einer Hochfrequenzschüttlung mit ca. 6000 Stößen in der Min. unterworfen u. schließlich auf der ganzen Bodenfläche gleichmäßig verteilt, einige feste C-Elektroden eingesetzt u. auf diese Metallelektroden gestellt. Dann wird Strom durchgeleitet u. die M. damit in den Ofen fest eingebrannt, indem man die Temp. mehrere Tage lang um $20-40^{\circ}$ täglich steigert, bis ca. 500° erreicht sind. (A. P. 2378 142 vom 21/9. 1944, ausg. 12/6. 1945. Schwz. Prior. 23/8. 1943.)

KALIX. 5983

Bell Telephone Laboratories, New York, N. Y., übert. von: **Elmer A. Thurber**, Brooklyn, N. Y., und **Leland A. Worton**, Maplewood, N. J., V. St. A., *Überzug für Elektroden in Elektronenentladungsröhren*. Grobkörnige Carbonate, wie $BaCO_3$ oder $SrCO_3$, werden in

der 3fachen Gewichtsmenge Äthylenglykol suspendiert u. 100—200 Stdn. gemahlen bis der Durchmesser der Partikel nicht mehr als $2,0 \mu$ beträgt u. der von 35—50% nicht mehr als $0,5 \mu$. Die Suspension wird mit A. so weit verd., daß sie 1,5 g feste Bestandteile in 100 cm^3 enthält u. dann in einer kataphoret. Zelle mit 10 V Spannung auf Metalldrähte in einer Schichtdicke von 10—15, vorzugsweise 4 mg/cm^2 aufgetragen. Die Überzüge werden dann in der üblichen Weise aktiviert u. die Drähte zur Herst. von Kathoden für Elektronenentladungen in Kleinempfängern benutzt. Als Überzug können in der gleichen Weise auch Zr- u. Al-Verbb. aufgetragen werden. (A. P. 2 385 313 vom 18/9. 1945, ausg. 22/2. 1941.) KALIX. 5983

Deutsche Celluloidfabrik, A. G., Deutschland, *Trennwände für Akkumulatoren.* Als Material für die Herst. der Trennwände werden Platten aus Mischpolymerisaten von Vinyl- u. Acrylharzen verwendet, ebenso für die Versteifungen. Die Folien u. Versteifungen werden in regelmäßiger Anordnung perforiert u. die letzteren in bekannter Weise aufgeschweißt. (F. P. 895 040 vom 27/5. 1943, ausg. 12/1. 1945. D. Prior. 1/6. 1942.) KALIX. 5985

* **British Thomson-Houston Co. Ltd.,** *Leuchtschicht.* Eine Leuchtmasse, die noch bei Temp. über 200° lebhaft fluoresciert, wird durch gemeinsames Ausfällen von CaMoO_4 u. CdMoO_4 zusammen mit dem Molybdat eines aktivierenden Metalles, wie PbMoO_4 , u. Glühen des Nd. bei 800—1100° gewonnen. Das mol. Mengenverhältnis von CdMoO_4 : CaMoO_4 soll nicht höher sein als 1:2 u. die Menge des zugesetzten PbMoO_4 5—10% des Gewichts der Leuchtmasse betragen. (E. P. 577 302, ausg. 13/5. 1946.) KALIX. 5989

* **General Electric Co., Ltd.,** übert. von: **Henry G. Jenkins,** *Leuchtschicht.* Ein Material, das durch sogenannte schwarze Strahlen zur Phosphoreszenz angeregt wird, besteht aus einem Gemisch von $\text{ZnS} + \text{CdS}$, über dem sich eine Filterschicht befindet, die undurchlässig für Gelb u. Grün, durchlässig für Rot u. die übrigen zum Leuchten anregenden Strahlen ist. (E. P. 574 218, ausg. 28/12. 1945.) KALIX. 5989

General Electric Co., übert. von: **Hermann Robert Schoenfeldt,** *South Euclid, O., V. St. A., Fluoreszenzschichten.* In Leuchtmassen, die Ca- oder Mg-Wolframat enthalten, werden die üblichen schwer entfernbaren, wahrscheinlich Ca u. Mg enthaltenden Verunreinigungen, die die nötige Betriebsspannung erhöhen, durch Überführung in Silicate oder Borate unschädlich gemacht. Man mahlt z. B. 900 g WO_3 , 240 g CaO u. 20,8 g Pb-Acetat in einer Kugelmühle 2 Stdn. mit W., erhitzt das Gemisch 3 Stdn. auf 950—1100, vorzugsweise auf 1050° , kühlt ab, mahlt zu einer Korngröße, die durch ein 200-Maschen-Sieb hindurchgeht, u. erhitzt dann mit 5% SiO_2 von 1μ Korngröße 2 Stdn. auf 1100° . (A. P. 2 363 090 vom 31/1. 1941, ausg. 21/11. 1944.) KALIX. 5989

IV. Wasser. Abwasser.

* **Aladár Jendrassik und Kálmán Szakáll,** Ungarn, *Wasserenthärtung.* Zur kontinuierlichen Enthärtung von W., das durch ein größeres Reservoir fließt, werden die Enthärtungsmittel dem W. durch einen schwimmenden Behälter mit automat. Dosierung zugeführt. — Beschreibung der Apparatur. (Ung. P. 128 631, ausg. 1/2. 1943.) KALIX. 6017

S. A. Etablissements Phillips & Pain, Frankreich, *Wasserreinigung.* Zur Enteisung des W. wird dasselbe mit Luft oder O_2 gesättigt u. dann durch einen kon. Behälter geleitet, der auf seinem Grunde eine Kontaktmasse enthält, auf der sich das Eisenoxydhydrat niederschlägt. Diese Kontaktsubstanz besteht aus Quarz, Marmor, Dolomit, Tuff oder Anthracit in einer Korngröße von 0,1—0,3 mm. Der Wasserstrom muß so stark sein, daß die Teilchen dauernd in Suspension gehalten werden. Wenn das W. wenig Fe u. mehr Mangan enthält, dann stellt man seinen pH-Wert vor Eintritt in den Behälter auf ca. 9 ein, wodurch darin auch das Mn ausgefällt wird. Bei gleichzeitig hohem Geh. an Fe u. Mn muß die Ausfällung beider Metalle getrennt vorgenommen werden. Anschließend an die Enteisung wird zweckmäßig noch eine Entfernung der CO_2 durch Ausfällung mit Kalkwasser oder Kalkmilch vorgenommen. (F. P. 890 602 vom 19/8. 1942, ausg. 14/2. 1944. D. Prior. 21/1. 1941.) KALIX. 6017

* **Pál Pekáry,** Ungarn, *Entfernung von Chlor aus chloriertem Wasser.* Dem W. werden Gemische von Hydrazinen oder Hydrazinderiv., evtl. zusammen mit Natriumthiosulfat, zugesetzt. Zur Red. von 1 mg akt. Cl werden dabei 0,276 mg Hydrazin oder 0,732 Hydrazin · 2 HCl benötigt. (Ung. P. 132 955, ausg. 15/7. 1944.) KALIX. 6019

Emert J. Lattner, Cedar Rapids, Iowa, V. St. A., *Behandlung von Kesselpeisewasser.* Das W. wird kontinuierlich gereinigt, indem man es bei erhöhter Temp. durch eine Elektrolysenzelle leitet, die 2 konzent. angeordnete Elektroden enthält, von denen die äußere aus Cu, die innere aus Zn besteht. Sobald die letztere aufgelöst ist, sperrt ein

Ventil den weiteren Zustrom von heißem W. ab, wodurch sich die Zelle abkühlt u. dadurch die Notwendigkeit der Elektrodenenerneuerung anzeigt. — 3 Abbildungen der Apparatur. (A. P. 2 358 981 vom 18/12. 1946, ausg. 26/9. 1944.) KALIX. 6021

* Filtrators Ltd. und Edward L. Streetfield, *Weichmachen von Wasser*. Hartes W. wird mit CaO oder mit CaO + Na₂CO₃ vorbehandelt u. dann durch ein Bett von kohlenstoffhaltigem *Zeolith* geleitet. Die von dem W. zuerst durchflossenen Schichten sind verhältnismäßig erschöpft u. dienen zum Stabilisieren des W., während die dann durchflossenen Schichten verhältnismäßig frisch sind u. zur vollständigen Beseitigung der permanenten Härte dienen. (E. P. 576 019, ausg. 14/3. 1946.) NOUVEL. 6025

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Wasserreinigung mit Anionenaustauschern*. Eine Entfernung lösl. Salze aus W. allein mit OH-Ionenaustauschern ist möglich, wenn dem W. gleichzeitig CO₂ zugesetzt wird, während ohne diesen Zusatz der Salzgeh. des W. beim Passieren eines Anionenaustauschers unverändert bleibt. So wurde z. B. in 50 Liter einer Lsg. von 0,4 g Na₂SO₄ im Liter CO₂ eingeleitet u. diese dann durch einen OH-Ionenaustauscher geschickt. Die ersten 40 Liter des Filtrats waren vollkommen frei von Na₂SO₄, die folgenden 10 Liter wiesen nur Spuren davon auf, deren Menge gegen Ende der Filtrierung etwas zunahm. Das W., das nach dieser Behandlung noch Bicarbonate enthält, kann vollständig enthärtet werden, wenn man noch saure Kationenaustauscher, z. B. solche mit COOH- oder SO₃H-Gruppen, einwirken läßt; es können hierbei auch nacheinander mehrere solcher Verbb. mit verschied. Charakter angewandt werden. (F. P. 906 822 vom 18/8. 1944, ausg. 21/2. 1946. D. Priorr. 15/12. 1942 u. 10. 2. 1943.) KALIX. 6025

* Permutit Co. Ltd., Roland T. Pemberton und Eric L. Holmes, *Reinigung von salzhaltigen Flüssigkeiten*. Seewasser wird dadurch trinkbar gemacht, daß es mit einer Mischung aus einem Ag-Kationenaustauscher u. einer Ba-Verb. oder mit einem *Kationenaustauscher*, der austauschbare Ag- u. Ba-Ionen enthält, geschüttelt wird. — Vorrichtung. — Die Herst. des Reinigungsmaterials erfolgt z. B. in der Weise, daß man ein synthet. basenaustauschendes Silicat mit einem lösl. Ba-Salz u. einem lösl. Ag-Salz behandelt u. dann die M. dehydriert, bis sie trockenem Sand gleicht. (E. PP. 576 969, 576 970 u. 576 971, ausg. 30/4. 1946.) NOUVEL. 6025

Baltzar Carl von Platen, Schweden, *Entfernung von Salzen aus Lösungen*, bes. von NaCl aus Meerwasser. Die Lsg. wird einem Druck ausgesetzt, welcher über dem krit. Druck liegt, bei einer Temp., welche höher liegt als die krit. Temperatur. Die abgeschiedenen Salze werden von dem Lösungsm. getrennt, worauf das Lösungsm. in Wärmeaustausch bzw. Wärmeabgabe mit der frischen zu behandelnden Salzlsg. gebracht wird. — Zeichnung. (F. P. 899 745 vom 13/11. 1943, ausg. 8/6. 1945. Schwed. Priorr. 13/11. u. 18/11. 1942, 5/10. u. 19/10. 1943.) F. MÜLLER. 6029

V. Anorganische Industrie.

J. P. V. Woollam und A. Jackson, *Die Entfernung von Oxyden des Schwefels aus Abgasen*. Vff. besprechen kurz die verschied. bekannten Verff. zur Entfernung von SO₂ u. SO₃ aus Abgasen. Ausführlich an Hand von Abbildungen wird ein Verf. beschrieben, bei dem als Endprod. *Ammoniumsulfat* u. *elementarer Schwefel* erhalten werden. SO₂ u. SO₃ werden hierbei mit einer Lsg. von (NH₄)₂SO₃, NH₄HSO₃ u. (NH₄)₂SO₄ aus dem Gas herausgewaschen. Hierbei wird durch laufende Zugabe von NH₃ der pH-Wert zwischen 5 u. 7 gehalten. Die Lsg. wird anschließend unter Druck erhitzt, wobei sich Sulfid u. Bisulfid unter intermediärem Auftreten von Thiosulfat zu Sulfat u. elementarem S disproportionieren. Abschließend werden Betriebsergebnisse aus 2 techn. Anlagen mitgeteilt. (Trans. Instn. chem. Engr. 23. 43—51. 1945.) GERHARD GÜNTHER. 6086

J. Watson Napier, *Ammoniaksynthese aus Koksofengas*. Vortrag u. Diskussion. Vf. beschreibt kurz App. u. Verf. der *Ammoniak-Synthese*. Anschließend werden die Erzeugung von H₂ aus Wasserdampf u. Fe, aus Wasserdampf u. gasförmigen KW-stoffen (Naturgas), durch Elektrolyse, über Wassergas u. aus Koksofengas sowie die Erzeugung von N₂ durch Luftverflüssigung besprochen. Ferner wird die Erzeugung eines direkt für die NH₃-Synth. geeigneten Mischgases aus Koksofengas beschrieben. Abschließend wird die Wirtschaftlichkeit der verschied. Prozesse verglichen. Für den gesamten Energieverbrauch, gerechnet in Kohle, ergeben sich für die einzelnen Verff. folgende Verhältniszahlen: Koksofengasprozeß 1,0; Wassergasprozeß 1,32; Fe-H₂O-Prozeß 1,49 u. Elektrolyse 1,87. (Trans. Instn. chem. Engr. 23. 20—31. 1945.) GERHARD GÜNTHER. 6096

Earl H. Brown und Maurice M. Felger, *Kontrolleinrichtungen in der TVA-Anlage*. Bei der von der TVA (Tennessee Valley Authority) im Jahre 1942 errichteten Anlage für die NH₃-Synth. werden in den verschied. Abteilungen der Laborr. folgende Stoffe u. Arbeitsgänge analyt. kontrolliert: Reinheit der Rohgase u. des Endprod., Zus. des

Wassergases u. der H_2-N_2 -Mischung, Umwandlung des Wassergases u. Synthesegases, Reinigung des Synthesegases sowie Wiederbelebung von Lsgg., die zur Absorption von H_2S aus Wassergas u. von C-Oxyden aus Synthesegas dienen. Die Einrichtung der Laborr. wird beschrieben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 273--76. 19/5. 1945.)

NOUVEL. 6096

* **I. L. Hofman, Natriumbisulfat.** Zu einer verd. gekühlten Suspension von $Ca(OH)_2$ in einer Na_2SO_4 -Lsg. gibt man 1 Mol SO_2 pro Mol CaO . Die Temp. soll dabei 35° nicht übersteigen. Man setzt dann noch 1 Mol CaO ohne Kühlung pro Mol CaO hinzu. Schließlich versetzt man zur Erreichung der gewünschten Bisulfatkonz. mit Sulfat u. leitet unter kontinuierlicher Zugabe von trockenem CaO SO_2 ein. Die Zugabe von CaO wird so eingestellt, daß $NaHSO_3$ u. $CaSO_4$ bei einem konstanten pH -Wert kontinuierlich entstehen. (Russ. P. 65 177, ausg. 31/8. 1945.)

ROICK. 6087

Metallgesellschaft Akt.-Ges., Deutschland, Entfernung von Arsenik aus Röstgasen. Die aus der elektr. Entstaubungsanlage austretenden heißen arsenikhaltigen Röstgase schickt man vor dem Eintritt in die im allg. elektr. Arsenikabscheidungsanlage durch 2 Wasch- u. Kühltürme, in denen im ersten Turm die zur Berieselung verwendete schwache H_2SO_4 mit einem Geh. von ca. 30° Bé austritt u. im zweiten Turm die Berieselung mit einer noch schwächeren Säure von 0—10 Bé vorgenommen wird, wobei die Gase im ersten Turm auf 80° u. im zweiten Turm bis auf 40° herabgekühlt werden. Um diese Arbeitsbedingungen innehalten zu können, ein zu Verstopfungen führendes Auskristallisieren von Arsenik aus der durch die heißen Gase stärker konz. H_2SO_4 zu vermeiden, gleichzeitig aber doch die oft unentbehrliche stärkere H_2SO_4 von $57-58^\circ$ Bé zu erzeugen, schaltet man zwischen der Entstaubungsanlage u. dem ersten Waschturm einen Konzentrator ein, in dem die aus dem ersten Waschturm abgezogene u. in besonderen Absätzgefäßen geklärte Säure von 30° Bé im Gegenstrom mit den ca. 400° heißen Röstgasen auf einen Geh. von $57-58^\circ$ Bé konz. wird. — Die zur Durchführung des Verf. erforderliche App. wird durch eine Zeichnung erläutert. (F. P. 894 723 vom 14/5. 1943, ausg. 4/1. 1945. D. Prior. 27/3. 1942.)

ROICK. 6089

American Viscose Corp., übert. von: **David Mathias Ebert, Wilmington, Del., V. St. A., Glaubersalz** wird zur Erzeugung von wasserfreiem Na_2SO_4 mit einer erhitzten konz. Lsg. eines Na-Salzes versetzt, dessen Löslichkeit mit steigender Temp. zunimmt u. die des Na_2SO_4 übertrifft. Wasserfreies Na_2SO_4 fällt aus, wird filtriert u. mit einer geringen Menge heißer konz. Na_2SO_4 -Lsg. ausgewaschen. Die Waschl. wird mit dem Filtrat vereinigt, u. diese Lsg. wird so weit eingedampft u. erhitzt, daß sie wieder einer neuen Glaubersalzlsg. zugesetzt werden kann. Verwendet man z. B. eine gesätt. $NaCl$ -Lsg. von ca. $180^\circ F$ ($82^\circ C$), so enthält das Filtrat nach dem Eindampfen u. Wiedererhitzen ca. 2—3% Na_2SO_4 . Etwa 90% des Na_2SO_4 des Glaubersalzes werden in wasserfreier Form ausgefällt. Durch Zusatz von weiterem $NaCl$ kann diese Ausbeute auf 97% erhöht werden, aber das Na_2SO_4 ist dann mehr durch $NaCl$ verunreinigt u. erfordert stärkere Auswaschungen. — Tabellen. (A. P. 2 374 004 vom 2/12. 1941, ausg. 17/4. 1945.)

HAUG. 6089

* **G. K. Boresskow und M. A. Guminskaja, Chlor und Alkalisulfate.** Alkalichloride behandelt man bei einer Temp., die über dem F. der entsprechenden Pyrosulfate liegt, mit einem Gemisch aus SO_2 u. SO_3 , das 50—70% SO_3 enthält. Das Prod. ist geschmolzenes Pyrosulfid u. ein Gasgemisch: $2MCl + 3SO_3 \rightarrow M_2S_2O_7 + 2Cl + SO_2$. Zu der Schmelze gibt man dann genügend Chlorid, um das Sulfat zu erhalten: $2M_2S_2O_7 + 2MCl \rightarrow 3MSO_4 + 2Cl + SO_2$. Das Gasgemisch wird entweder in SO_2Cl_2 übergeführt, oder Cl_2 u. SO_2 werden getrennt gewonnen. (Russ. P. 65 085, ausg. 31/8. 1945.)

ROICK. 6095

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Chloriten. Das Verf. des Hauptpatents, nach dem Alkali- oder Erdalkalichloride durch Red. von ClO_2 in alkal. Lsg. mit feinverteilten Metallen hergestellt werden, wird in seiner Ausbeute dadurch verbessert, daß man Reaktionstemp. anwendet, die unter 30° liegen. Hierdurch wird die Hydrolyse des zuerst entstandenen Chlorits durch die Ggw. von ClO_2 vermieden. Man kühlt z. B. eine Suspension von 92% ig. Zn-Staub in 1 Liter W. auf $+1^\circ$ ab u. leitet ein Gemisch von 1 Vol. ClO_2 + 4 Voll. Luft so lange ein, bis kein ClO_2 mehr absorbiert wird. Dann neutralisiert man mit $NaOH$ u. filtriert. Das Filtrat enthält 360 g $NaClO_2$ u. 19,8 g $NaCl$. Als Reduktionsmittel können auch Al- u. Mg-Pulver verwendet werden. (F. P. 52 990 vom 9/7. 1943, ausg. 17/7. 1944. D. Prior. 30/5. 1942. Zusatz zu F. P. 896 239.)

KALIX. 6095

* **Mathieson Alkali Works,** übert. von: **Clifford A. Hampel, Metallhypochlorite** erhält man durch Behandlung einer bas. Alkali- oder Erdalkaliverb. mit einem Alkylhypochlorit in der Dampfphase in Ggw. einer nur geringen Menge Wasser. $Ca(OCl)_2$ erhält man durch Behandlung von Kalk mit tert. Butylhypochloritdämpfen. (E. P. 570 962, ausg. 31/7. 1945.)

ROICK. 6095

* **Mathieson Alkali Works**, übert. von: **Clifford A. Hampel**, *Metallhypochlorite*. Alkali- oder Erdalkalibasen vermischt man im Gewichtsverhältnis 1:1 bis 1:4 mit W. u. versetzt dann das Gemisch mit Alkylhypochlorit in einer zur Herst. des neutralen Metallhypochlorits erforderlichen Menge. So erhält man $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ in einer Ausbeute über 96% [bezogen auf das verwendete $\text{Ca}(\text{OH})_2$], wenn man $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit ca. der zweifachen Menge W. mischt u. die Aufschlammung mit tert. Butylhypochlorit behandelt. (E. P. 570 992, ausg. 1/8. 1945.) ROICK. 6095

Mathieson Alkali Works, New York, übert. von: **Homer Louis Robson**, Lewiston, N. Y., V. St. A., „Halbbasisches“ *Calciumhypochlorit*. Aus einem Gemisch von $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ u. $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2 \text{Ca}(\text{OH})_2$ (I) in den entsprechenden Mengenverhältnissen lassen sich bei 40—55° in W. große Kristalle von der Zus. $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot \frac{1}{2} \text{Ca}(\text{OH})_2$ erhalten. Man suspendiert dazu eine der beiden Komponenten in kaltem W., erwärmt u. setzt die andre unter nicht zu starkem Rühren zu. Hierbei können außerdem Keimkristalle von I in Mengen bis zu 10% zugesetzt werden. (A. P. 2374 835 vom 14/11. 1940, ausg. 1/5. 1945.) KALIX. 6095

Dow Chemical Co., übert. von: **Ivan A. Kennaga**, Midland, Mich., V. St. A., *Gewinnung von Brom*. Eine natürliche Bromidlsg. wird angesäuert u. zunächst in einem Reaktionsturm mit RASCHIG-Ringen bei 20—30, jedoch nicht mehr als 50° konz. u. dann in einem 2. Reaktionsturm im Gegenstrom mit Wasserdampf u. Cl_2 -Gas bei Temp. um 100° in Kontakt gebracht. Hierbei entsteht ein Gemisch aus Wasserdampf, Cl_2 u. Br_2 , das in einem 3. Reaktionsturm im Gegenstrom durch eine Bromidlsg. geleitet wird. Von dieser wird Cl_2 quantitativ absorbiert, u. Br_2 kondensiert sich. Bei der 2. Rk. muß Cl_2 in solcher Menge angewandt werden, daß bei der 3. Rk. noch ein Überschuß davon vorhanden ist. (A. P. 2 359 221 vom 29/4. 1941, ausg. 26/9. 1944.) KALIX. 6095

Dow Chemical Co., Midland, Mich., übert. von: **John J. Grebe**, **William C. Bauman** und **Harold A. Robinson**, Midland, Mich., V. St. A., *Brom* wird ebenso wie J aus Lsgg., die diese Elemente als HBr u. HJ enthalten, durch Zusatz von H_2SO_4 u. HNO_3 freigemacht, wobei HNO_3 zu HNO_2 red. wird. Gleichzeitig wird HNO_2 in HNO_3 unter Einw. von Luft oder O_2 u. W. zurückverwandelt entsprechend folgenden Gleichungen: 1. $3 \text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{NOBr} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$; 2. $\text{NOBr} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HBr} + \text{HNO}_2$; 3. $3 \text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + 2 \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$; 4. $4 \text{NO} + 3 \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{HNO}_3$; 5. $2 \text{HNO}_3 + 3 \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{NO}$. Die H_2SO_4 wird in solcher Menge der Lsg., z. B. Meerwasser, zugesetzt, daß ihre Konz. in der Lsg. 5—20%, vorzugsweise 15%, beträgt, während das Verhältnis HNO_3 : Br sich auf ca. 0,26 beläuft. Die Lsg. wird auf eine Temp. erhitzt, bei der das freigemachte Br verdampft (50—105°). Durch Zugabe von Cl wird die Oxydation von HBr zu Br vervollständigt, das in Mischung mit NOBr verdampft u. aus den Dämpfen durch Kondensation getrennt gewonnen wird. Überschüssige HNO_3 von der Oxydationsstufe wird mit SO_2 zur Rk. gebracht, wobei H_2SO_4 u. NO gebildet werden. NOBr u. NO werden in HNO_3 umgewandelt, die wieder in der Oxydationsstufe verwendet wird. — Zeichnungen. (A. P. 2 371 886 vom 4/6. 1942, ausg. 20/3. 1945.) HAUG. 6095

Dr. C. Otto & Co., G. m. b. H., Deutschland, *Gewinnung von Ammoniak aus Ammoniakwasser*. Zur Erhöhung der Aufnahmefähigkeit der Absorptionsfl. für NH_3 aus Ammoniakwasser, z. B. Xylenol, die durch Anhäufung von Pyridinen stark vermindert wird, behandelt man die Fl. von Zeit zu Zeit mit einer verd. Mineralsäure, z. B. H_2SO_4 . Dadurch werden die Pyridine gebunden u. können in bekannter Weise daraus entfernt werden. Wenn z. B. der Pyridingeh. des Xylenols auf 60 g im Liter gestiegen ist, wäscht man es mit 23 Voll. 16% ig. H_2SO_4 , wodurch die Pyridinmenge auf 16 g im Liter sinkt. Auf die gleiche Weise kann man aus dem Ammoniakwasser, das zum Entsäuern der aus dem Xylenol ausgetriebenen NH_3 -Dämpfe verwendet wird, das Pyridin entfernen, wenn sich ca. 100 g im Liter angesammelt haben. (F. P. 905 635 vom 4/7. 1944, ausg. 10/12. 1945. D. Prior. 6/7. 1943.) KALIX. 6097

* **M. I. Temkin** und **W. M. Pyshev**, *Katalysator für die Ammoniaksynthese*. Wird Fe-Oxydkatalysator für die NH_3 -Synth. in einer besonderen, sich außerhalb der Synthesekolonnen befindlichen App. regeneriert, so wird der Katalysator pyrophor u. verliert dabei seine katalyt. Wirksamkeit. Um dies zu verhindern, wird der Katalysator nach der Regenerierung in einem Gemisch von N_2 u. H_2 gekühlt u. kalt mit einem N_2 - H_2 -Gemisch behandelt, das eine kleine Menge, z. B. 0,2 Vol.-% O_2 , enthält. Wird der Katalysator in die Synthesecapp. eingeführt, so verschwindet die die Aktivität behindernde Schicht unter dem Einfl. von N_2 u. H_2 sowie der Temp. in der Apparatur. Die Aktivität eines solchen Katalysators entspricht vollkommen der Aktivität eines Katalysators, der in der Synthesecapp. regeneriert worden ist. Den O erhält man am besten durch Zuführung von Luft zum N-H-Gemisch. (Russ. P. 64 607, ausg. 30/4. 1945.) ROICK. 6097

Union Chimique Belge, Belgien, *Ammoniakverbrennung*. Das als Katalysator für die Umwandlung von NH_3 in Stickoxyde verwendete Pt-Drahtnetz wird ganz oder teilweise

durch ein Gemisch aus katalyt. wirkenden, nichtflüchtigen Metalloxyden, vorzugsweise durch ein solches aus Kobalt- u. Aluminiumoxyd, ersetzt. Dabei muß ein geringer Überdruck von ca. 3 at angewandt werden. Für eine Anlage, die in 24 Std. 20 t HNO_3 erzeugt, verwendet man z. B. als Katalysator ein Gemisch aus 35–40 Liter granuliertem Kobaltoxyd mit geringem Zusatz von Aluminiumoxyd u. arbeitet bei $600 \pm 25^\circ$ u. 3 at Druck, oder man ersetzt $\frac{2}{3}$ des üblichen Pt-Drahtnetzes durch ein Gemisch aus 17 Liter Co- u. Al-Oxyd u. wendet am Pt eine Reaktionstemp. von $800\text{--}825^\circ$ u. am Al_2O_3 eine solche von $750\text{--}800^\circ$ an. Der Druck soll 3 at, die Kontaktzeit am Pt 10^{-2} Sek. u. am Al_2O_3 $2,5\text{--}10^{-3}$ Sek. betragen. (F. P. 900 849 vom 29/12. 1943, ausg. 10/7. 1945. Belg. Prior. 11/2. 1943.) KALIX 6097

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Deutschland, *Katalysatoren für die Ammoniakoxydation*. Platindrähte zur Herst. von Katalysatordrahtnetzen für die NH_3 -Verbrennung, die aus einem Ag-Kern u. einem Pt-Mantel bestehen, erhalten zur Verhinderung der Diffusion von Ag in die äußere Pt-Schicht u. der damit verbundenen Herabsetzung der katalyt. Wirksamkeit der Netze einen Zusatz von solchen Metallen (zum Pt), die sich prakt. nicht mit Ag legieren, z. B. Rh, Re, Mo, W, Ta, V, Fe u. Co, in Mengen von einigen Prozent. Außerdem ist es für diesen Zweck vorteilhaft wenn auch der Ag-Kern 10–20% Pt u. außerdem ein Nichtedelmetall, wie Cu, enthält. die Durchmesser von Kern u. Mantel sollen im Verhältnis ca. 1:1 stehen. Beispiele für die Zus. des Mantels sind: 85–97 Pt + 15–3% Rh; 90% Pt + 10% Rh; 88–97% Pt + 1–6% Re + 1–6% Pd. (F. P. 900 066 vom 23/11. 1943, ausg. 19/6. 1945. D. Prior. 30/11. 1942.) KALIX 6097

Alexis Manuel Tannier, Boulogne-sur-Seine, Frankreich, *Herstellung von Stickstoffverbindungen aus Luftstickstoff*. Ein Autoklav wird mit überhitztem Dampf gefüllt, wobei vor Beginn der Rk. durch mehrmaliges Ablassen des Dampfes die Luft vollständig aus dem Gefäß verdrängt wird. Wenn der Dampfdruck 1,5 at beträgt, wird trockene Luft eingelassen, bis der Druck 2,5 at beträgt, etwas H_2S als Katalysator zugesetzt. Das Gasgemisch wird ionisiert u. gleichzeitig mit Infrarot bestrahlt, wozu entsprechende Vorr. im wird Innern des Autoklaven angebracht sind. Dabei bildet sich Ammonitrat. Leitet man unter den gleichen Reaktionsbedingungen abwechselnd trockene Luft u. CO_2 in kleinen Mengen in den App., so entsteht Ammoncarbonat. Durch Variation der Reaktionsbedingungen in bezug auf Temp., Druck u. Konz. der Reaktionskomponenten, Anwendung von UV- statt Infrarot-Bestrahlung lassen sich nach diesem Verf. Carbamid, Formaldehyd, Amine, Proteide usw. herstellen. (F. P. 897 403 vom 23/8. 1943, ausg. 21/3. 1945.) KALIX 6097

Koppers Co., Pittsburgh, Pa., V. St. A., übert. von: **Wilhelmus Bernhardus Bussmann**, Essen, *Sättigerapparat zur Herstellung von dicht kristallisierten Salzen*, bes. von dicht kristallinem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Der Sättigerkessel besitzt ein senkrechtes zentrales Rohr, durch welches ein Übersättigergas in die konz. Salzlög., welche den Kessel zur Hälfte bis zu einem Überlauf füllt, eingeleitet wird. Am Boden des Kessels sammelt sich das ausgeschiedene Salz, welches durch das ebenfalls zentral angeordnete Ejektorrohr hinausgefördert wird. — Zeichnung. (A. P. 2 318 463 vom 3/8. 1940, ausg. 4/5. 1943. D. Prior. 7/6. 1939.) F. MÜLLER 6097

Yant Gaither, Hopkinsville, Ky., V. St. A., *Reinigen von Ammoniumsulfat*. Ein von unten her heizbarer Verbrennungsraum ist so isoliert, daß überall im Innern gleichmäßige Temp. herrscht. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, das noch viele nichtflüchtige Verunreinigungen, z. B. Alkali- u. Erdalkaliverbb., enthält, wird von oben mittels einer Förderschnecke in den Verbrennungsraum, in dem eine Temp. von $380\text{--}400^\circ$ herrscht, langsam eingeführt u. rieselt nach unten. Das reine $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ verflüchtigt sich, die Verunreinigungen fallen zu Boden, von wo sie durch eine mit einer Tür versehene Öffnung von Fall zu Fall entfernt werden können. Seitlich sind einige enge Öffnungen angebracht, durch die mittels einer Exhaustorluftpumpe die gasförmigen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Dämpfe aus dem Verbrennungsraum hinausgeführt u. einem Absorptionsturm zugeleitet werden, in dem genügend W. kreist, um die Dämpfe zu absorbieren. Aus dem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -haltigen W. wird dann reines $\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ wiedergewonnen. (A. P. 2 376 045 vom 20/8. 1942, ausg. 15/5. 1945.) BEWESDORF 6097

Harry Pauling, Deutschland, *Konzentrierung von Salpetersäure*. Restsäuregemische von Nitrierungen, die HNO_3 , H_2SO_4 u. W. enthalten, können in einem einzigen Arbeitsgange in konz. HNO_3 u. H_2SO_4 zerlegt werden, wenn man in das Gemisch zunächst heiße HNO_3 -Dämpfe einleitet, bis es eine Temp. nahe seinem Kp., d. h. ca. $110\text{--}120^\circ$, erreicht hat, u. dann konz. H_2SO_4 von 300° zugibt. Dadurch verdampft HNO_3 fast vollständig aus dem Gemisch; der verbleibende Rest wird daraus nach bekannten Verf. entfernt. Die HNO_3 -Dämpfe werden wieder in frische Restsäure eingeleitet, wie oben beschrieben. Beschreibung der für das Verf. konstruierten Spezialapparatur. (F. P. 904 009 vom 5/5. 1944, ausg. 24/10. 1945. D. Prior. 10/6. u. 25/8. 1943.) KALIX 6097

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. Main, *Vorrichtung zum Erhitzen von konzentrierter Salpetersäure.* Da nur Al von höchster Reinheit gegen konz. HNO_3 widerstandsfähig ist, müssen in der App., die zur Erhitzung von konz. HNO_3 dienen soll, nahtlose Röhre aus Al verwendet werden, denn schon die Löt- bzw. Schweißstellen enthalten meist so viel Verunreinigungen, daß dort eine starke Korrosion stattfindet. Da die Herst. nahtloser Röhre aus Al von genügender Länge u. großem Durchmesser zur Zeit noch schwierig ist, verwendet man dazu kürzere engere Röhre, die haarnadelähnlich gebogen sind u. bündelweise in die HNO_3 eintauchen. Nur soweit dies der Fall ist, brauchen sie ohne Löt- u. Schweißstellen zu sein. In ihnen zirkuliert die Heizflüssigkeit. — Abbildung. (F. P. 896 820 vom 28/7. 1943, ausg. 5/3. 1945. D. Prior. 21/3. 1942.) KALIX. 6097

Government of the United States of America, Secretary of the Interior, übert. von: **Abraham L. Fox** und **Carl I. Chindgren,** Salt Lake City, Utah, V. St. A., *Thermische Zersetzung von Nitraten.* Die Nitrate von Mn, Co, Al werden auf 160° erhitzt u. das entstehende Gemisch aus Luft u. nitrosen Gasen aufgefangen. Dasselbe wird auf Temp. erwärmt, die weit über den Zersetzungstemp. der genannten Nitrate liegen, z. B. auf $400-600^\circ$, u. mit weiteren Nitratmengen in Kontakt gebracht, womit das eigentliche Verf. beginnt. Durch Erhitzung der Nitrate mit dem Gasgemisch wird ein Zusammenbacken der entstehenden Oxyde vermieden. (A. P. 2374674 vom 28/10. 1944, ausg. 1/5. 1945.) KALIX. 6097

Oldbury Electro-Chemical Co., übert. von: **John C. Pernert,** Niagara Falls, N. Y., *Stabilisierung von rotem Phosphor.* Roter P wird mit einer Lsg. von NaAlO_2 oder einem anderen wasserlösl. Aluminat gemischt u. durch die Lsg. mehrere Stdn. Luft geblasen. Dann wird der P von der Lsg. getrennt u. getrocknet. Der so behandelte P ist sehr widerstandsfähig gegen Lufoxydation. Man suspendiert z. B. 250 g roten P mit 20% Feuchtigkeit in 500 ccm 0,04 n NaAlO_2 u. erwärmt die Lsg. auf $85-90^\circ$. Dann werden 10 Stdn. stündlich 5 Liter Luft durchgeleitet, der P anschließend abfiltriert, mit heißem W. gewaschen u. im Vakuum getrocknet. (A. P. 2359243 vom 13/8. 1943, ausg. 26/9. 1944.) KALIX. 6103

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., V. St. A., übert. von: **Myron C. Waddell,** Lakewood, O., V. St. A., *Trinatriumphosphat.* Die bei der Gewinnung von Na_3PO_4 aus H_3PO_4 , die aus Naturphosphaten durch Behandlung mit H_2SO_4 im kontinuierlichen Verf. erhalten wurde, entstehenden Mutterlaugen werden durch mitgeschleppte lösl. Si-Verbb., die sich im Laufe des Verf. anhäufen, so verunreinigt, daß sie mit dem Endprod. auskristallisieren. Zu ihrer Entfernung setzt man den Na_3PO_4 -Lsgg. Na-Aluminat oder andre lösl. Al-Verbb. in solchen Mengen zu, daß dadurch so viel SiO_2 als Na-Al-Silicat ausgefällt wird, daß die Lsg. noch 0,06—0,17% SiO_2 enthält. Zu 40000 lbs. Mutterlauge mit 60% $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ gibt man z. B. 5 lbs. Na-Aluminat u. filtriert den Nd. ab. Der Geh. der Mutterlauge an lösl. SiO_2 beträgt dann noch 0,12%. (A. P. 2375054 vom 19/9. 1941, ausg. 1/5. 1945.) KALIX. 6103

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

Bronislaw K. Niklewski, *Der Einfluß der chemischen Zusammensetzung des Emails auf verschiedene seiner Eigenschaften.* Zur Best. des beginnenden Schmelzens von Emails wird ein einfaches Verf. beschrieben, das Ergebnisse mit einer Genauigkeit von $\pm 5^\circ$ liefert u. auf der Höhenmessung der von der Grundfläche her abschm. Probekegel beruht. Dieses Verf. dient zur Unters. des Einfl., den ein Zusatz von Fe_2O_3 zu borfreien u. borhaltigen Grundemails für Stahlblech ausübt. B-haltige Emails zeigen höhere Löslichkeit für Fe_2O_3 u. eine geringe Änderung der Schmelzbarkeit mit steigendem Geh. an Fe_2O_3 ; daher lassen sie sich besser verarbeiten als die borfreien Grundemails. Es zeigt sich, daß beim Austausch von BaO durch gleiche Molekülkonz. PbO, CaO, MgO u. ZnO im Versatz die Werte für den Verlust durch Auslaugen mit Säure auf einer Geraden liegen, während sie beim Ersatz durch B_2O_3 , TiO_2 u. ZrO_2 auf einer Kurve liegen. Dies läßt sich durch die Annahme erklären, daß in der Struktur des Glases ebenso wie in Mischkristallen einige Ionen durch andere ohne Änderung der Struktur ersetzbar sind, in diesem Fall liegen die Werte für die Verluste durch Auslaugen auf geraden Linien u. bei Auftreten von Strukturänderungen auf gekrümmten. Auf Grund der KOSSELSchen Theorie wurde die Bindungsfestigkeit zwischen den verschied. Ionen u. den O-Atomen berechnet u. dabei folgende Reihenfolge steigender Bindungsfestigkeit gefunden: K, Na, Ba, Pb, Ca, Fe^{++} , Zn, Mg, Be, Fe^{+++} , Al, Zr, Sn, Ti u. Si. Die Ergebnisse der Unters. zeigen, daß der günstigste Einfl. auf die Säurewiderstandsfähigkeit ebenfalls in gleicher Reihenfolge ansteigt. Geringe Mengen (ca. 3%) Fe_2O_3 zeigen somit einen günstigen Einfl. auf die Säurebeständigkeit des Emails. Dieser geringe Zusatz erniedrigt die relative Schmelzbarkeit u. erhöht die Säurebeständigkeit, während größere Zusätze einen nachteiligen Einfl. zeigen. Der optimale B_2O_3 -Geh. in säurebeständigen Emails beträgt ca. 3%, oberhalb

5% nimmt die Säurebeständigkeit rasch ab. Die Minderung in der Qualität kann durch Zugabe von SiO_2 ausgeglichen werden, wodurch jedoch die Erweichungstemp. erhöht wird. Der Einfl. von ZrO_2 u. TiO_2 auf die Säurebeständigkeit ist nahezu gleich, jedoch erhöht der Ersatz von SiO_2 durch ZrO_2 die Erweichungstemp., während Ersatz durch TiO_2 sie herabsetzt. Der optimale TiO_2 -Geh. liegt bei ca. 9%. Teilweiser Ersatz von Na_2O durch CaO verbessert die Säurebeständigkeit des Emails, erhöht aber die Erweichungstemp. Bei einer Unters. von Emails, die BaO , CaO , ZnO in variabler Menge (zusammen 18%) enthalten, zeigten die Emails mit hohem BaO -Geh. die günstigste Säurebeständigkeit, diejenigen mit hohem CaO -Geh. die schlechteste. Das allg. Verh. von Emails mit diesen 3 Bestandteilen ist weniger günstig als das mit nur 2 derselben. Die niedrigste Schmelztemp. erhält man mit 9–12% BaO u. 9–6% CaO ($\text{BaO} + \text{CaO} = 18\%$). Ein Geh. an Sb_2O_3 verbessert die Säurewiderstandsfähigkeit der Emails. Die Werte für die Vergütung bei Emails mit über 2% F liegen auf geraden Linien, diejenigen für 2% oder weniger F auf gekrümmten. Diese Krümmung wird durch die völlige Löslichkeit von Sb_2O_3 in Emails mit geringem F-Geh. u. die Unlöslichkeit in solchen mit 4% u. mehr F bedingt. Hierbei wurden die Löslichkeiten des Sb_2O_3 aus dem Trübungswert der Emails gefolgert. Fluoride haben einen ungünstigen Einfl. auf die Säurebeständigkeit von Email, sind aber zur Erzielung des nötigen Trübungsgrades in Sb-haltigen Emails unentbehrlich. (J. Amer. ceram. Soc. 29, 316–31. 1/11. 1946. London.) HENTSCHEL 6174

W. H. Pfeiffer und R. S. Sheldon, *Bedeutung der Vorbereitung des mit Email zu überziehenden Eisens und weiterer Einflüsse für den Fehler der Kupferköpfe*. Der auf der Oberfläche von zu emaillierendem Eisenblech vom Beizen mit Säure zurückgebliebene Rest von Eisensalzen ist als wichtigste u. wahrscheinlich häufigste Ursache für das Auftreten von Kupferköpfen beim Arbeiten mit Grundierung erkannt worden. Ansäuern der Lsg. zwischen dem Schwefelsäure- u. Neutralisationsbad auf pH 3 u. möglichst kurzer Aufenthalt des Ferrosulfats an der Luft u. zwischen Schwefelsäure- u. Neutralisationsbad verzögern Oxydation u. Hydrolyse des Ferrosulfats u. verhindern die Bldg. von in Cyanid-Neutralisationsbädern unlösl. Verbindungen. Die genannten Bedingungen lassen sich auch betriebsmäßig einhalten u. führen zu einem hohen Grad der Sicherung gegen Kupferköpfe. Eine noch zuverlässigere Entfernung der Ferrosulfatreste ist erwünscht u. erscheint durch Einführung spezif. Rkk. zur sofortigen Beseitigung des FeSO_4 möglich. Auch die Anwesenheit von NaCl u. FeCl_3 im Grundemail oder von HCl -Dämpfen im Email-Trockenofen kann, wahrscheinlich infolge der Korrosion des Eisenblechs zur Bldg. von Kupferköpfen führen. (J. Amer. ceram. Soc. 29, 235–39. 1/9. 1946. Dayton, Ohio.) HENTSCHEL 6174

Scott Anderson, *Messungen der mittleren spezifischen Wärme von Tafelglas bei hohen Temperaturen*. Im Temperaturbereich zwischen 500 u. 1100° wird die mittlere spezif. Wärme von typ. Tafelglas u. Solux S (ein Fe_2O_3 -haltiges Glas) mit einer App. ähnlich derjenigen von PARMELEE u. BADGER gemessen. Für 1000° betragen die Werte 0,301 bzw. 0,309 u. es besteht eine geradlinige Funktion für die Temperaturabhängigkeit der spezif. Wärme. (J. Amer. ceram. Soc. 29, 368–70. 1/12. 1946. Champaign, Ill.) HENTSCHEL 6210

Dr. Rickmann & Rappe, Deutschland, *Emaillezusätze*. Zur Vermeidung der Porosität bei Herst. einer borfreien oder borarmen Deckemaille setzt man der M. 1–2⁰/₁₀₀ eines Sulfids mit Ausnahme von ZnS oder CdS zu oder einer Verb., die sich beim Brennen der Glasur zu einem Sulfid umsetzt, z. B. Natriumthiosulfat. Man verwendet dazu hauptsächlich Alkalisulfide oder, wo kein reines Weiß nötig ist, FeS . Im übrigen kann die Zus. der Grundemaille u. der Glasur unverändert bleiben. (F. P. 899 904 vom 19/11. 1943, ausg. 14/5. 1945. D. Prior. 8/10. 1940.) KALIX 6175

Norton Co., Worcester, übert. von: Loring Coes Ir., Brookfield, Mass., V. St. A., *Gesinterte Schleifscheiben*. Es wird eine Schleifscheibe aus Schleifkörnern, die durch gesintertes keram. Material gebunden sind, hergestellt. Die Poren werden mit einem Füllstoff gefüllt, der aus Furfurylalkohol u. Lignin besteht u. durch Polymerisation gehärtet wird. Z. B. werden 120 (g) p-Toluolsulfonsäure in 1300 ccm gut gekühltem Furfurylalkohol gelöst. Darauf werden 2190 desulfoniertes Ligninharz aus der Papierfabrikation in den Alkohol eingerührt. Das Ligninharz ist ein polymerisiertes Pulver, welches für sich nicht formbar ist. Es ist lösl. in Furfurylalkohol, die Lsg. kann mit Toluolsulfonsäure als Katalysator polymerisiert werden. Bei guter Kühlung werden 4380 Furfurylalkohol schnell nachgegeben. In dieser Lsg. werden dann 7500 feinst gepulvertes FeS_2 als Füllstoff suspendiert. [Als Füllstoff kann auch S, Kryolith, $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ u. Alkalifluorborat Verwendung finden.] In eine für die Schleifscheibe passende Form wird nunmehr die Suspension eingebracht u. die Schleifscheibe eingetaucht. Dabei füllen sich alle Poren mit dieser harzartigen Lösung. Während die Schleifscheibe sich noch in der Form befindet, wird sie der Hitze einw. (48 Stdn. bei 90° u. 8 Stdn. bei 150°) unterworfen, wodurch die Harzlsg. in den

Poren polymerisiert u. gehärtet wird. Die nunmehr aus der Form entfernte Schleifscheibe ist fertig zum Gebrauch. Durch dieses gehärtete Füllmaterial in allen vorhandenen Poren wird der ganze Schleifvorgang verbessert u. die Beanspruchung der Schleifscheibe verringert. So zeigt z. B. eine Schleifscheibe ohne Harzfällung der Poren nach Gebrauch einen Schleifscheibenverlust von 7,8 cu. in., eine Scheibe mit Harzfällung unter denselben Bedingungen nur 6,3 cu. in. Die unbehandelte Schleifscheibe ergab eine Metallentfernung von 6,3 lbs. Stde., während eine Scheibe mit Porenfüllung eine solche von 7,6 lbs. Stde. zeigte. (A. P. 2 377 995 vom 7/9. 1944, ausg. 12/6. 1945.) BEWERSDORF. 6191

Robert Ellis, York, Pa., V. St. A., *Weizsteine und Messerschärfer mit magnetischen Eigenschaften*. Pulverförmiges oder granuliertes Schleifmaterial (Diamant) in Mischung mit gepulvertem magnetisierbarem Material (Stahl) wird mit einem geeigneten Bindemittel vermischt. Die Mischung wird in einer festen Form unter Preßdruck verdichtet. Im festen oder halbplast. Zustand wird der erhaltene Körper magnetisiert, indem er für einen kurzen Augenblick in ein starkes magnet. Feld gebracht wird, das durch unmittelbaren elektr. Strom erzeugt wird. Das Schleifwerkzeug wird so magnetisiert, daß es für alle Zwecke als permanenter Magnet dienen kann. Der Messerschärfer kann auch aus einem Stahl-innenstück bestehen, das magnetisiert ist u. auf welches das Schleifmaterial allseitig aufgeförm ist. Die Schleifkörnerhülle muß in diesem Falle so dünn sein, daß der Magnetismus des Kernstückes auf dem zu schleifenden Gegenstand wirksam werden kann. Wenn bisher z. B. beim Schleifen eines Messers Druck angewendet werden mußte, kann dies nunmehr fortfallen, da Messerschärfer u. Klinge sich gegenseitig anziehen. Es ist also nur eine Längsbewegung erforderlich, der Schleifvorgang wird für den Ausführenden wesentlich erleichtert. Ein weiterer Vorteil ist der, daß die abgeschliffenen Stahlteilchen der Messerklinge nicht mehr umhergestreut, sondern vom Messerschärfer festgehalten werden, von dem sie später mit einem Tuch abgewischt werden können. (A. P. 2 379 569 vom 22/1. 1944, ausg. 3/7. 1945.) BEWERSDORF. 6191

Hartford-Empire Co., übert. von: Vergil Mutholland, West Hartford, Conn., V. St. A., *Verbesserung der Erhitzung von Glasschmelzöfen*. Zur Herst. von gut brauchbarer geläuterter Glasmasse, frei von Blasen u. ungeschmolzenen Einzelteilen, werden über dem Glasschmelzbecken die Erhitzungsbrenner in besonderer Weise angeordnet. 2 Flächenbrenner werden in bestimmter Entfernung voneinander so angebracht, daß ihre Flammenflächen eine einzige Flammenfläche bilden. Durch diese einzige flache Flammenschicht wird die Hitze gleichmäßig auf die ganze Glasbadfläche gut verteilt u. die Haltbarkeit der Seitenwände des Schmelzofens verlängert. Bei dieser Anordnung erübrigen sich alle weiteren besonderen Maßnahmen zur Läuterung der Glasschmelze. (A. P. 2 310 454 vom 16/12. 1939, ausg. 9/2. 1943.) BEWERSDORF. 6203

Norbert S. Garbisch, Butler, übert. von: George J. Bair, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Kugelige Glasmasse aus SiO₂ und CaO für staubfreie Beschickung von Glasschmelzöfen*. Zur Verarbeitung gelangt z. B. eine Glaszus. aus 1000 (Gewichtsteilen) Sand, 900 Borsäure, 400 gepulvertem Magnesit, 375 Feldspat u. 140 Flußspat. Der Sand wird hierbei zu einer Feinheit von 200 Maschen zerkleinert u. bildet zusammen mit dem zur gleichen Feinheit gepulverten Magnesit das Feinstmaterial. Zur Herst. von Glasgefäßen findet eine Zus. aus 1000 (Gewichtsteilen) Sand, 415 Na₂O, 245 gepulvertem Dolomit, 100 gepulvertem Feldspat, 12 rohem, schwefelsaurem Natron, 3 Salpeter u. 1 Al₂O₃ Verwendung. In beiden Fällen wird zu der Mischung W. (15—20%) zugefügt. Die Mischungsbestandteile samt W. werden in einer Drehtrommel oder in einem Drehofen unter Erhitzung zur Verdunstung überschüssiger Feuchtigkeit innig vermischt u. so zu Kugeln geformt. Zweckmäßig fügt man kleine, getrocknete Kügelchen von gleichmäßiger Gestalt zu der feuchten Mischung hinzu, um während der Kugelbildung eine größere Gleichmäßigkeit zu erzielen. Dann wird teilweise getrocknet, um jeden Wasserüberschuß zu vertreiben. Die erzielte Härte der fertigen Kugeln hängt von den verwendeten Flußmitteln u. dem Charakter der Feinstbestandteile, die dem SiO₂ zugefügt worden sind, ab. In der Zus. ist jede Kugel gleich der anderen. Dieses gleichmäßige kugelige Glasmaterial dient zur Nachfüllung der Schmelzen im Glasschmelzofen u. zur gleichmäßigen, staubfreien Beschickung der Öfen mit Glas zum Schmelzen. (A. P. 2 366 473 vom 29/3. 1941, ausg. 2/1. 1945.) BEWERSDORF. 6211

General Electric Co., New York, N. Y., übert. von: Kenneth C. Lyon, Millville, N. J., V. St. A., *Einschmelzglas für elektrische Lampen oder Entladungsgefäße*, beispielsweise zum Einschmelzen von Leitungsdrähten aus W oder Mo in Quarzglasgefäße. Es besteht im wesentlichen aus einem Borsilicatglas, welches geringe Mengen Li enthält, sonst aber frei ist von anderen Alkalien. Es kann nach dem Erhitzen durch Stromdurchgang geschmolzen werden. Beispiel für die Zus. eines solchen Einschmelzglases: SiO₂ 83,25 (%), Al₂O₃ 4,5, B₂O₃ 12,0, Li₂O 0,25. (A. P. 2 408 468 vom 3/12. 1942, ausg. 1/10. 1946.)

H. HOFFMANN. 6211

Dorr-Oliver N. V., Holland, *Fällung oder Trennung dispergierter Substanzen*. Zur Erleichterung der Ausfällung oder Trennung von dispergierten Substanzen versetzt man die Dispersionen mit Milch (Magermilch, Buttermilch oder gewöhnliche Kuhmilch) in geringen Mengen (höchstens 0,1% bezogen auf das Vol. der Dispersion). Gegebenenfalls kann man die Ausfällung oder Trennung günstig beeinflussen, wenn man außer der Milch noch eine geringe Menge von Elektrolyten, z. B. CaCl_2 , zusetzt. — So wird die Schnelligkeit der Ausfällung um das 6fache bei einer 2%ig. Talkumsuspension, das 9fache bei einer 3%ig. Kreidesuspension, das 7fache bei einer 2%ig. Baryumsulfatsuspension, das 6fache bei einer 2%ig. Zinkweißsuspension oder das 4fache bei einer 2%ig. Bleiweißsuspension nach der Zugabe von 0,2 cm³ Milch pro Liter der Suspension erhöht. Ein weiterer Vorteil der Zugabe geringer Mengen Milch als Fällungsmittel besteht darin, daß die fallende Wrkg. der zugesetzten Milch sich nach einigen Tagen beträchtlich vermindert. Das ist z. B. wichtig bei Kaolindispersionen zwecks Herst. feinsten Kaoline zur Porzellanfabrikation, weil die Teilchen dieselbe Korngröße nach der Ausfällung mit Milch behalten, während z. B. bei Ausfällungen mit Schwefelsäure die Teilchen größer u. damit für keram. Zwecke unbrauchbar werden, weil die Schwefelsäure ihre fallende Wrkg. behält. (F. P. 894 548 vom 10/5. 1943, ausg. 27/12. 1944. Schwed. Prior. 29/4. 1942.) ROICK. 6219

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

A. L. Brown und A. C. Caldwell, *Tonmineralgehalt des aus einem Solodi-Bodenprofil extrahierten Kolloidmaterials*. Die Kolloidton-Fractionen von 7 Horizonten eines Solodi-Bodenprofils wurden der chem. u. Röntgenanalyse unterworfen u. die Mittelwerte mit denen von 12 Bentoniten verglichen. Resultate: Die Tonminerale sind vorwiegend vom Montmorillont-Typ mit etwas hydratisiertem Glimmer, etwas Illit in A-Horizont u. vielleicht etwas Kaolinit, etwas Quarz in allen Horizonten. Dieser Befund stimmt zu der Annahme, daß die Tonminerale arider u. halbarider Böden vom Montmorillonittyp sind. (Proc. Soil Sci. Soc. America 11. 213—15. 1946. St. Paul, Minn., Minnesota Agric. Exp. Stat.) SCHEFELE. 6300

B. F. Petrow, *Die Böden des Kusnetzer Alatau*. Aufzählung der wichtigsten Bodeneindiger u. Erörterung der Bodengeographie u. einiger genet. Kennzeichen der Böden auf Grund von Literaturangaben. (Почвоведение [Pedology] 1946. 649—60.) ULMANN. 6300

P. A. Dmitrenko, *Über die Arten der Phosphate und ihre Bestimmung in den wichtigsten Typen der Böden der Ukrainischen SSR*. Das Verhältnis: P_2O_5 gelöst in 1%ig. Citronensäure/ P_2O_5 gelöst in 3%ig. Essigsäure ergab bei reinen Phosphaten die Reihe $\text{FePO}_4 > \text{AlPO}_4 > \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Bei den untersuchten Böden stieg das Verhältnis wie folgt: Schwarzerde, Podsol-Schwarzerde, Podsol-Grauboden, Podsolboden; bei letzterem ist das Verhältnis im Horizont B₁ höher als in A₁. Einem höheren Verhältnis entspricht ein höherer Geh. an Sesquiphosphaten, auch lassen sich Beziehungen zum pH u. genet. Eigentümlichkeiten der Böden nachweisen. (Почвоведение [Pedology] 1946. 461—70. Kiew, Ukrain. wiss. Forsch.-Inst. der sowj. Landwirtschaft.) SCHEFELE. 6300

Ss. N. Aleschin und L. I. Alexina, *Zur Frage der Natur der Bodensäure*. Vff. geben eine theoret. Begründung der Möglichkeit der physikal.-chem. Adsorption von Anionen, welche die Eigg. potentialbestimmender Ionen haben. Vermutlich liegt Adsorption der Essigsäure durch Podsolböden bei Best. des hydrolyt. Säuregrades vor. Es wird gezeigt, daß die Energie der Kationenadsorption von der Bodeneigg. abhängt. Begründet wird der früher dargelegte Standpunkt, daß der Säuregrad des Bodens durch Spaltung der instabilen sauren Aluminosilicate bei deren Rk. mit Salzlsgg. verursacht wird. (Почвоведение [Pedology] 1946. 453—60.) SCHEFELE. 6300

P. G. Aderichin, *Die Rolle von Kolloiden bei der Phosphorsäureadsorption durch Böden*. Die positiv geladenen Kolloide des Fe-Hydroxyds zeigen hohe, negativ geladene Humus-Kolloide geringere Adsorptionsfähigkeit für P_2O_5 -Anionen, zur Anwendung gelangte Ca-Monophosphat in 0,004 mol. Lösung. Sole adsorbieren beträchtlich mehr P_2O_5 als Gele. Die Adsorption nimmt mit zunehmender Vollständigkeit der Koagulation zu. Die Humuskolloide adsorbieren P_2O_5 aus Ca-Monophosphaten in beträchtlich höherem Maße als aus Na-Monophosphaten. (Почвоведение [Pedology] 1946. 550—54. Woronesh, Staats-univ.) SCHEFELE. 6304

E. B. Reynolds und J. C. Smith, *Einfluß von Düngung und Zeitpunkt der Probenahme auf den leichtlöslichen Phosphor im Boden*. Nach Superphosphatgabe trat Erhöhung an leichtlös. Phosphorsäure ein; Unterpflügen von ungedüngter Wicke erhöhte nicht die Löslichkeit des Boden-P. Sehr bedeutende Unterschiede im Geh. an leichtlös. P ergaben

sich bei den verschied. Daten der Probenahme. Mit jährlich 40 lbs. Phosphorsäure/acre gedüngter Boden sammelte die leichtlösl. Phosphorsäure bis zu einem gewissen Grade an, während ungedüngter Boden hierin keine bestimmte Entw. zeigte. (Proc. Soil Sci. Soc. America 11. 198—200. 1946. Texas Agric. Exp. Stat., Coll. Stat., Div. Agronom.)

SCHEIFELE. 6304

Jan Hampl, *Einfluß der Bodenkalkung auf die Menge leicht assimilierbarer Phosphorsäure*. Unters. darüber, wie die Änderung der Boden-Rk. Änderungen im Geh. an leicht assimilierbarer P_2O_5 (Best. nach EGNER) bewirkt. Zur Alkalisierung verwendet Vf. Kalkwasser mit 0,1082 g CaO/100 cm³. Bei den Verss. ergab sich: 1. Die bei der Neutralisation des Bodens mit Kalkwasser freiwerdende P_2O_5 hängt weniger von der Bodenart als von der Gesamtmenge an P_2O_5 im Boden ab. 2. Bei der Bodenbewertung nach dem P_2O_5 -Geh. u. bes. bei der Berechnung der fehlenden P_2O_5 muß die mögliche Erhöhung von P_2O_5 durch die vorgeschriebene Kalkung berücksichtigt werden. Es ist jedoch nicht richtig, den gesamten Bodenvorrat an P_2O_5 , der durch Kalkung frei gemacht werden kann, einzurechnen, da sonst der Boden bald erschöpft wäre. 3. In der Mehrzahl der analysierten Böden wird das Düngebedürfnis an P_2O_5 nach EGNER nicht richtig erfaßt. Es ist aber besser, die P_2O_5 -Best. erst nach Neutralisation der Bodenprobe mit Kalkwasser vorzunehmen, wobei sie der in der nächsten Vegetationsperiode vorzunehmenden Kalkung entsprechen soll. (Sborník české Akad. Zemědělské 17. 364—68. 15/2. 1943. Brünn, Landw. Landesforschungsanst.)

ROTTER. 6304

O. E. Sell und L. C. Olson, *Der Einfluß der Oberflächendüngung mit Phosphat und Kalk auf Bodennährstoffe und p_H von Dauerweide*. Mit Klee bepflanzter Weiderasen auf Piedmont-Boden wurde oberflächlich mit Dolomitmalk u. Phosphaten gedüngt u. jährlich auf verfügbares P_2O_5 , Ca, MgO, Al u. Boden-Rk. geprüft. Ca-Oberflächendüngung erhöhte p_H sowie verfügbares Ca u. Mg bis zu 12 in. Tiefe, die Eindringtiefe von P wurde begünstigt, während lösl. Al abnahm. Starke P-Oberflächendüngung führte zu merklichem Eindringen bis zu 12 in. Zusätzliche Bewässerung erhöhte p_H sowie verfügbares Ca u. Mg bei allen Bodentiefen. Verwendung von N u. K neben Phosphat führte zu einer Verminderung der P-Penetration infolge größerer Aufnahme durch die Pflanzen. (Proc. Soil Sci. Soc. America 11. 238—45. 1946. Experiment. Ga., Georgia Exp. Stat., Dep. Animal Agronom.)

SCHEIFELE. 6304

Lawrence O. Fine und R. P. Bartholomew, *Das Schicksal von Phosphat und Superphosphat auf rotem Podsolboden*. Podsolboden wurde 25 Jahre in 4jährigem Cyclus mit Mais, Hafer, Weizen, Klee bepflanzt u. mit Kreide (K) sowie Superphosphat (S) gedüngt. Resultate: K-Phosphat lieferte trotz doppelter P_2O_5 -Gabe im Vgl. zu S-Phosphat erst nach 15 Jahren Erträge, die sich den S-Phosphaterträgen näherten. Nach 25 Jahren hatte S-Phosphat in Gaben von 80 lbs./acre bei 4jährigem Wechsel ein nahezu konstantes Niveau an verfügbarem u. Gesamt- P_2O_5 im Boden aufrecht erhalten, wogegen K-Phosphat mit 160 lbs. sowohl verfügbares als Gesamt- P_2O_5 erhöht hatte. Löslichkeitsverss. ergaben, daß ca. 60% dieser Erhöhung auf den Nichtzerfall von K-Phosphat-Körnern als solchen beruhen. Unter den herrschenden Versuchsbedingungen dürften ca. 120 lbs. P_2O_5 /acre in der Tonfraktion der mit K- u. S-Phosphat behandelten Felder gebunden worden sein. (Proc. Soil Sci. Soc. America 11. 195—97. 1946. Fayetteville, Ark., Univ., Agric. Exp. Stat.)

SCHEIFELE. 6304

O. A. Attée, *Aufnahme und Abgabe von Kalium in feuchten und trockenen Böden*. 10 Proben von bebauten u. jungfräulichen Böden wurden feucht in verschlossenen Gläsern aufbewahrt, bzw. mit K (900 lbs./acre) gedüngt u. ebenso aufbewahrt; nach 2 Monaten wurden die Proben bei Raumtemp. getrocknet u. durch Extraktion mit 1n Ammoniumacetat auf austauschbares K u. nach der Co(II)-Nitritmeth. auf Gesamt-K untersucht. Ferner wurden geprüft der Einfl. des Trocknens auf die durch die Pflanzen entnommene K-Menge, der Einfl. der relativen Luftfeuchtigkeit sowie der Einfl. von p_H . Danach dürften zwei Arten von K Fixierung erfolgen, u. zwar: Type a in feuchten Böden wird durch Kalkung gesteigert u. fixiert K in einer Form, die in 0,5n HCl ziemlich lösl. ist; Type b, die nur bei Trocknung erfolgt, vom p_H des Bodens ganz unabhängig ist u. K in einer gegen 0,5n HCl ziemlich resistenten Form fixiert. (Proc. Soil Sci. Soc. America 11. 145—49. 1946. Madison, Wis., Univ., Dep. Soils.)

SCHEIFELE. 6304

George Stanford und W. H. Pierre, *Die Beziehung zwischen Kalium- und Ammoniumfixierung*. In Kalkböden erreicht die Fixierung nach 24 Stdn. ein Gleichgewicht; durch Säureextraktion verliert der Kalkboden seine Fixierfähigkeit für K, ebenso bei Extraktion mit Ammoniumacetat. Die untersuchten Böden wiesen ausgeprägte Fixierfähigkeit für K u. NH_4 auf; die aufgenommene K^+ -Menge ist umgekehrt proportional zu der vorher fixierten NH_4^+ -Menge u. umgekehrt, wobei im letzteren Falle das wasserlösl. u. austauschbare K keine Rolle spielt. K^+ u. NH_4^+ dürften also nach dem gleichen Mechanismus fixiert werden. (Proc. Soil Sci. Soc. America 11. 155—60. 1946.)

SCHEIFELE. 6304

A. S. Ayres, M. Takahashi und Y. Kanehire, *Umwandlung von nichtaustauschbarem in austauschbares Kalium in einem Hawaiiiboden*. Untersucht wurde die Umwandlung von nichtaustauschbarem K in die austauschfähige Form durch 4½-jährige kontinuierliche Bepflanzung mit Napiergras ohne K-Gabe. Austauschbares K wurde mittels n. Ammoniumacetat (p_H 7,0) extrahiert u. dieses teils mit Co (II)-Nitrit u. teils nach der colorimetr. modifizierten Meth. von LINDO-GLADDING bestimmt. Ferner wurden 50 g-Proben der Elektrodialyse in einer MATTSON-Zelle mit Pt-Elektroden u. Cellophanmembranen bei 100 V Spannung unterworfen. Resultate: Das K-Niveau der Pflanzen nahm in den ersten 2½ Jahren der Bepflanzung ab, worauf kaum eine Änderung eintrat. Die K-Abgabe von nichtaustauschfähigem Bodenmaterial war sehr groß: 3400—4200 lbs. $K_2O/acre$ je nach Behandlung. Die durch Elektrodialyse im Laufe eines Monats aus dem Boden entfernte K-Menge überstieg die Menge an ursprünglich vorhandenem austauschbarem K um mehr als 50%. (Proc. Soil Sci. Soc. America 11. 175—81. 1946. Honolulu, Hawaii Agric. Exp. Stat.)

SCHEIFELE. 6304

W. A. Raney und C. Dale Hoover, *Freigabe von künstlich fixiertem Kalium durch Kaolinit- und Montmorillonitböden*. Montmorillonit (M)-Boden fixierte hohe Prozentsätze des angewandten K; die fixierte Menge K war größer, wenn der Boden nach der Lagerung lufttrocken extrahiert wurde. Kaolinit (K)-Boden fixierte nur unbedeutende Mengen K; er enthielt aber größere Mengen angewandtes K in noch austauschbarer Form, wenn der Boden nach Lagerung luftgetrocknet wurde. In Böden mit künstlich fixiertem K wurde eine größere Menge in austauschfähigen Zustand übergeführt als in unbehandeltem Boden. (Proc. Soil Sci. Soc. America 11. 231—37. 1946. State College, Miss., Mississippi Agric. Expt. Stat., Dep. Agronom.)

SCHEIFELE. 6304

R. V. Olson und K. C. Berger, *Die Fixierung von Bor in Abhängigkeit von p_H , organischem Material und anderen Faktoren*. B-Fixierung in Böden ist eng verknüpft mit Ton-geh. u. Boden-Rk.; Kationen der Basen sind von geringem Einfl., doch führt die Alkalität zur Fixierung. Selbst bei p_H 9,5 oder höher werden höchstens 40% des zugesetzten oder verfügbaren B fixiert. In sauren Böden besteht keine Beziehung zwischen B-Fixierung u. p_H . Nach Entfernung von Organischem sowie freien Fe- u. Al-Oxyden fixierte Ton am meisten, Schlick weniger u. Sand am wenigsten. Die Fixierung ist ein raschverlaufender reversibler chem. Prozeß. Oxydation der organ. Bodenkomponenten führte zu beträchtlicher Freigabe von B in verfügbare Form u. verursachte leichte Abnahme der B-Fixierung. (Proc. Soil Sci. Soc. America 11. 216—20. 1946. Madison, Wis., Univ., Dep. Soils.)

SCHEIFELE. 6304

M. M. Kononowa und N. P. Beltschikowa, *Untersuchung der Humifizierung von Pflanzenresten durch eine mikroskopische Methode*. Die Gewebe von Pflanzen, die sich im Zustand der Humifizierung befinden, wurden mkr. geprüft, sowie die chem. Zus., Natur u. Eigg. der gebildeten Humusstoffe untersucht. Analysiert wurden Kleewurzeln u. -blätter u. Luzernerwurzeln. Die der Gruppe der Huminsäuren angehörenden braunen Humusstoffe stammen möglicherweise nicht aus dem Lignin, sondern aus dem Kohlenhydratkomplex der Gewebe (Cellulosezellwände, Zellsaft) u. dem Plasma der Bakterien. Die den Zerfall des Pflanzengewebes anregenden Myxobakterien spielen bei Bldg. der Humusstoffe augenscheinlich die akt. Rolle. Die bei der Humifizierung der obigen Pflanzenreste gebildeten braunen Humusstoffe sind in ihrer elementaren Zus. ganz ähnlich. In Podsolböden kommen sie den Huminsäuren näher als in Schwarzerdeböden. Diese „Prohuminstoffe“ zeigen Austausch-Rkk., wobei Werte von 107—167 Milliäquivalent/100 g Substanz erreicht werden; sie können wasserstabile Aggregate im Boden bilden. Laboratoriums- u. Feldvers. zeigten, daß die Richtung des Humifizierungsprozesses von ähnlichen Pflanzenresten in Podsol- u. Schwarzerdeböden die gleiche ist; nur die Intensität des Prozesses ist unter verschied. Bodenbedingungen verschieden. Die in den ersten Stadien der Humifizierung gebildeten Humusstoffe vom Typ der Huminsäuren sind ähnlich bei Pflanzenresten derselben Art. Die in der Zus. dieser Gruppe in Podsol- u. Schwarzerdeböden beobachteten Unterschiede rühren von der Wechselwrkg. dieser Stoffe mit dem Boden her (Einfl. der physikochem. u. chem. Bodeneigg. u. der Lebensaktivität der Mikroben). (Почвоведение [Pedology] 1946. 529—38. Bodenkundl. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

SCHEIFELE. 6306

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Edward F. Harford**, Arden, Del., V. St. A., *Granulierung von Harnstoff zur Herstellung von Düngerpräparaten*. Kryst. Harnstoff wird mit Zusatz von 1—3% Stärke 3 Min. in einem sich langsam drehenden, horizontal liegenden Zylinder gemischt u. dann mit 2—4% W. von 70° versetzt. Das Ganze wird nochmals 3 Min. gemischt, wobei die Stärke verkleistert, u. dann auf einen Wassergeh. von 0,5% getrocknet. Hierbei entsteht ein granuliertes Präp. mit 90% Teilchen von 0,131—0,0164 in Durchmesser. Dem Harnstoff können noch 5—15% andrer

Mineraldünger, z. B. Phosphat u. Dolomit, zugesetzt werden. (A. P. 2 369 110 vom 20/7. 1940, ausg. 6/2. 1945.) KALIX. 6285

* **Ludwig Blass**, *Konzentrierte Düngerlösung*. Es wird eine Lsg. hergestellt, die mindestens 2% N, mindestens 2% P_2O_5 , ferner K_2O in beliebiger Menge u. 0,0025—0,05 Teile Caramel auf 1 Teil N oder P_2O_5 enthält. Caramel dient nur als Farbstoff u. kann auch durch andere unschädliche Farbstoffe ersetzt werden. Nach entsprechender Verdünnung mit W. kann die Lsg. als Bodendüngung bei wachsenden Pflanzen angewandt werden. (E. P. 557 787, ausg. 6/12. 1943.) KALIX. 6291

* **F. W. Berk & Co., Ltd.**, übert. von: **Joseph R. Boer**, *Düngerlösung*. Aus $CaH_4(PO_4)_2$ sowie für Düngezwecke geeigneten N- u. K-Verbb. wird eine konz., klarbleibende Lsg. hergestellt, indem man solche N- u. K-Verbb. dazu verwendet, die mit dem Phosphat keinen Nd. ergeben, u. außerdem etwas H_3PO_4 zusetzt. Die gebrauchsfertige Lsg. soll je 3% von P_2O_5 , K_2O u. N enthalten. (E. P. 576 185, ausg. 22/3. 1946.) KALIX. 6291

Marie Thérèse Françoise Ghislaine verw. Lippens geb. de Cerf, Frankreich, „*Mikrovolldünger*“. Als Grundstoff für den Dünger werden Klärschlamm oder Fäkalien verwendet, die einer Luftoxydation unterworfen worden sind u. einen Zusatz von fermentierenden Bakterien erhalten haben. Dieses Material erhält einen Zusatz von Mineraldünger aus N-, P-, K- u. Ca-Verbb., die vorher mit einer geringen Menge eines Gemisches aus Verbb. der sogenannten oligodynam. Elemente versetzt worden sind. Es kommen hierfür bes. Al-, U-, Li-, Fe-, Mn-, B-, Zn-, Ti-, Ni-, Co-, Mo-, P-, J- u. Br-Verbb. in Frage. (F. P. 897 690 vom 17/8. 1943, ausg. 28/3. 1945.) KALIX. 6295

Jacques Delpech, Frankreich, *Pulverförmiges Gemisch zur schnellen Herstellung eines Aluminiumgels*. Eine Mischung, die bei Zugabe von W. augenblicklich ein haltbares Al-Gel bildet, besteht aus gekörntem Al-Sulfat mit der zur Bldg. theoret. notwendigen Menge von Na_2CO_3 , $CaCO_3$, CaO oder $Ca(OH)_2$ oder stöchiometr. zusammengesetzten Mischungen der genannten Alkalien. Durch Anwendung eines geringen Überschusses an Alkalien oder Al-Sulfat kann man nach Bedarf Gele mit saurer oder alkal. Rk. herstellen. Das Präp. ist bes. zur Herst. von Dispersionen Cu- u. As-haltiger *Insektenvertilgungsmittel* geeignet. (F. P. 891 043 vom 29/6. 1942, ausg. 24/2. 1944.) KALIX. 6313

Georges Truffaut und Isaaki Pastac, Frankreich, *Schädlingsbekämpfungsmittel*, bestehend aus oxyaromat. Verbb., von denen das 2,4-Dinitro-1-oxy-benzol, 2,4-Dinitro-6-methyl-1-oxybenzol, 2-Chlor-4-nitro-1-oxybenzol, 2,4,6-Trichlor-1-oxybenzol, 2,4-Dinitro-6-cyclohexyl-1-oxybenzol, 2,4-Dinitro-1,3-dioxybenzol genannt sind. Sie können für sich allein oder in Verb. mit Ammoniumverbb. u. ihren Derivv., wie Dimethylamin, Amylamin, Piperidin oder Piperazin angewendet werden. 5 Anwendungsbeispiele als Fungicid, Insekticid, Bodenentseuchungsmittel u. Unkrautvernichtungsmittel. (F. P. 895 038 vom 27/5. 1943, ausg. 12/1. 1945.) SCHINDLER. 6313

United States Rubber Co., New York, N. Y., übert. von: **Elbert C. Ladd**, Passaic, N. J., V. St. A., *Schädlingsbekämpfungsmittel und Desinfektionsmittel* stellen 5,6-Dichlor-2-cyclohexen-1,4-dion (I), 2,2,4,6,6-Pentachlor-3-cyclohexen-1,3-dion (II) u. 2,3,5,5,6,6-Hexachlor-2-cyclohexen (III) dar. Ihre Herst. erfolgt nach bekannten Verf., z. B. für I nach **BELLSTEIN VII**, 573, für II nach **Ber. dtsch. chem. Ges.** 23. [1890.] 3777 u. für III nach **Ann. d. Chemie** 15. [1892.] 267. Sie werden in Form von Staub oder Lsgg. zur Bekämpfung von Schädlingen auf lebenden Pflanzen, Saatgut, Textilien, Leder, Pelzwaren u. Federn verwendet, wobei andere Schädlingsbekämpfungs- u. Desinfektionsmittel, Hormone, Düngemittel usw. zugesetzt werden können. Zur Bekämpfung von *Pythium ultimum* auf Erbsensaat verwendet man z. B. ein pulverförmiges Gemisch, das 25% I enthält, zum Schutz von Textilien gegen Mottenfraß eine gesätt. Lsg. von I in A. oder eine 5% ig. Lsg. in Aceton oder eine Suspension von 1 Gewichtsteil I in 200 W. u. $\frac{1}{2}$ Netzmittel (Nacconal oder Emulphor). Die Stoffe werden damit besprüht oder getränkt, so daß sie nach Trocknung 5% ihres Gewichts an I enthalten. (A. PP. 2 362 563, 2 362 564 u. 2 362 565, alle vom 6/5. 1943, ausg. 14/11. 1944.) KALIX. 6313

Robert J. Geary, Bluepoint, N. Y., V. St. A., *Pyrethrumpräparat*. Zur Ersparung von Pyrethrin setzt man den Präpp. pulverisierte mexikan. Yambohnen oder den öligen Rückstand von Extrakten daraus zu. Es kommen hierfür bes. *Pachyrrhizus erosus*, *P. palmatilobus*, *P. tuberosus* u. *P. ahipa* in Frage. Die Bohnen werden mit CCl_4 , $CHCl_3$, Bzl., Aceton oder aliph. KW-stoffen extrahiert u. der nach Verdampfen der Lösungsm. verbleibende ölige Rest in Mengen von 5—50% den Sprühlgg. zugesetzt, die nicht-korrodierende Fll., wie Bzl., aliph. KW-stoffe, Methylenchlorid, Methyläthylketon u. Butanol u. Pyrethrin enthalten, wobei die Konz. des letzteren auf die Hälfte der üblichen herabgesetzt werden kann. Die tödliche Wrkg. gegen Fliegen u. a. Hausinsek-

ten wird trotzdem erhöht. Für Verstäubungsmittel verwendet man einen Zusatz von 5—50% Yambohnenmehl u. setzt die Pyrethrinkonz. ebenfalls auf ca. die Hälfte der üblichen herab. Ein Präp. enthält z. B. 15 g öligen Rückstand von Yambohnenextrakt, 5 g Pyrethrinextrakt mit 20% Pyrethrin, 10 g Aceton, 2 g Na-Dioctylsulfocinat u. 68 g Sojaöl. (A. P. 2 383 304 vom 8/7. 1943, ausg. 21/8. 1945.) **KALIX. 6313**

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

James L. Erickson, *Stähle für Spritzgußformen*. Es werden die Stähle tabellenmäßig angegeben u. ihre Verwendungsbereiche näher beschrieben, die für Spritzgußformen zum Gießen von Sn- u. Pb-Legierungen, von Zn sowie von Al-, Mg- u. Cu-Legierungen verwendet werden. (Materials and Methods 24. 389—96. Aug. 1946.) **KREITZ. 6410**

Heinrich Neumeister und **Hans-Joachim Wiester**, *Versuche zur Entwicklung eines Hochbaustahles mit 60 kg/mm² Mindestzugfestigkeit*. Stähle mit erhöhtem Geh. an Mn u. Si ergaben sich als weniger geeignet als Stähle mit Zusätzen an Cr, Cu oder Mo. Aber auch diese erreichten die angestrebte Mindeststreckgrenze von 40 kg/mm² bei 60—70 kg/mm² Zugfestigkeit infolge von Härtungserscheinungen nicht immer oder erst bei sehr hoher Zugfestigkeit. Dagegen besaßen Stähle mit 1,4—1,55% Mn u. 0,1—0,2% V oder Ti nach dem Normalglühen bei vorwiegend ferrit.-perlit. Gefüge die angestrebte Streckgrenze u. Zugfestigkeit sowie gute Zähigkeitseigenschaften. Die Mn-V-Stähle erreichten die Festigkeitseigg. auch im Walzzustand, die Mn-Ti-Stähle jedoch nicht mit Sicherheit. Beide Stähle sind gut schweißbar. (Stahl u. Eisen 65. 1—9. 4/1. 36—43. 18/1. 68—77. 1/2. 1945.) **HABEL. 6410**

J. E. Hurst und **R. V. Riley**, *Die Carbidgephase in Eisen-Kohlenstoff-Legierungen mit hohem Silicium-Gehalt*. Nach Erörterung des Kleingefüges von Fe-Legierungen mit 0,16 bis 1% C u. 10,5—15% Si werden besprochen der Einfl. des Glühens auf die Stabilität der Phase, der Einfl. der Abkühlungsgeschwindigkeit aus dem fl. Zustand auf die Quantität u. Verteilung der Phase, der Einfl. des Glühens in schnell abgekühlten Proben u. der Einfl. der Zusatzelemente C, Mn, P, Mo u. Ni. Zum Schluß wird auf die Best. von Carbidn eingegangen. (Iron and Steel 17. 427—28. 18/5. 1944.) **HABEL. 6410**

J. E. Hurst und **R. V. Riley**, *Säurebeständiges Eisen*. Vff. beobachteten in einem Eisen mit 0,1—0,6% C u. 10—15% Si nach dem Ätzen eine ungewöhnliche Struktur, genannt „Barley-shell“-Struktur. Diese Struktur bildete sich auf Grund der Ätzbedingungen u. ist nicht die wahre Struktur des Eisens; sie überzieht lediglich das Probestück in Form eines Filmes. Die Natur der Struktur konnte nicht exakt festgestellt werden. (Iron and Steel 17. 425—26. 18/5. 1944.) **HABEL. 6410**

John Allan, *Herstellung von Bronzegüssen für die Merlinmaschine*. Überblick über die neuzeitliche Herst. von Maschinengüssen aus Phosphor-, Aluminium- u. Siliciumbronze („Everdur“) durch Sandguß, Spritzguß u. Schleuderguß. Die Eigg. der Gußstücke werden an Gefügebildern u. Festigkeitswerten erläutert. (Foundry Trade J. 71. 261—66. 273. 2/12. 1943.) **HABEL. 6432**

L.-W. Eastwood, *Qualitätserhöhung von Gußstücken aus Aluminium-Legierungen*. Zusammenfassender Bericht über die Fortschritte im Al-Guß. (Fonderie 1946. 278—82. Juli.) **G. RICHTER. 6442**

R. Eborall und **C. E. Ransley**, *Die Reaktion einer Aluminium-Magnesium-Legierung mit Wasserdampf und die Absorption von Wasserstoff*. Unters. der Rkk., die das Blasigwerden von Al-Mg-Legierungen bedingen, u. Beschreibung eines Verf. zur Best. der Gasgehh. dieser u. a. Legierungen. Ausführung von Verss. über die Lsg. u. Diffusion von H₂ u. die Rk. der Legierungen mit Wasserdampf. In einer gegossenen u. einer gewalzten Legierung mit 7% Mg bestand fast der gesamte Gasinhalt aus H₂. Die bei 500° bestimmte H₂-Löslichkeit bei atmosphär. Druck betrug ca. 0,05 cm³/100 g. Die Rk. der Legierung mit Wasserdampf wurde bei Tempp. zwischen den Solidus- u. Liquiduskurven untersucht. Das Metall wird hierbei in charakterist. Weise blasig u. schwarz, u. eine große Menge H₂ wird gebildet, von der ein Teil in das Metall eindringt. Eine Vorbehandlung mit Dämpfen aus HF verhindert diese Reaktion. HF-Dampf bildet einen undurchlässigen Film auf der fl. Phase. Infolge Bldg. eines Schutzfilms ist die Wasserdampfrk. bei 400° weniger stark. Die Menge des hierbei absorbierten H₂ beträgt in 2 Stdn. 0,7 cm³/100 g. Bleche mit einem Korrosionsfilm ergaben beim Erhitzen im Vakuum einen hohen Betrag an H₂ infolge der Rk. zwischen den Metallionen u. dem Wassergeh. der Filme. Diskussion. (J. Inst. Metals 71. 525—52. 1945. 72. 430—45. 1946. London, British Non-Ferrous Metals Res. Assoc.) **HOCHSTEIN. 6442**

François Hone, *Aluminium-Legierungen für Musikinstrumente*. Bericht über Bauart u. Wirkungsweise eines Instrumentes, bei dem zur Tonerzeugung gegossene Deckel aus der Al-Legierung „AC 123“ benutzt werden, die man mit Holzschlämmern anschlägt. (Modern Metals 2. 17—19. Juli 1946; Materials and Methods 24. 958. Okt. 1946.) **GEISSLER. 6442**

F. A. Fox, *Die Eigenschaften von einigen gegossenen Magnesium-Aluminium-Zink-Legierungen und der Einfluß der Mikroporosität*. Ermittelt wurden die Festigkeitseigg. von Mg-Al-Zn-Legierungen mit bis zu 10% Al u. 6% Zn. Eine gleichartige Versuchsreihe wurde geprüft auf ihre Neigung zur Bldg. von Mikroporosität, wie sie bei Röntgendurchstrahlung einer gegossenen Schiedsplattenprobe ermittelt wurde. Die Ergebnisse der Zugfestigkeitsprüfung zeigen, daß günstigste Bereiche der Zus. bestehen, die in Abhängigkeit von dem Zustand (gegossen, nach einer Lösungsbehandlung oder nach vollständiger Wärmebehandlung) der geprüften Werkstoffe unterschiedlich sind. Der Einfl. einer Rest- β -Phase ist für die mechan. Eigg. von Legierungen mit einer unvollkommenen Lösungsbehandlung schädlich, jedoch kann dieser Nachteil durch eine vollständige Wärmebehandlung behoben werden. Die Unters. auf Mikroporosität zeigen, daß Legierungen mit höheren Zn-Gehh. weniger zufriedenstellend sind als die mit niedrigeren Zn-Gehalten. Die Festigkeitseigg. aller Legierungen leiden mehr oder weniger stark durch die Anwesenheit von Mikroporosität. Diskussion. (J. Inst. Metals 71, 415—39. 630—54. 1945. Magnesium Electron, Ltd., Clifton Junction.) HOCHSTEIN. 6444

Climax Molybdenum Co., übert. von: **Arthur Linz**, New York, N. Y., V. St. A., *Einführung von Molybdän in Eisenlegierungen*. Dem Metallbad werden Brikette zugesetzt, die aus MoO₃ oder einem niedrigeren Mo-Oxyd, einem C-haltigen Bindemittel u. einem energischer als C wirkenden Reduktionsmittel, vorzugsweise Al, Si, Ca oder Mg, bestehen. Es wird eine rasche u. verlustfreie Red. des Mo-Oxyds erreicht. Bei Legierungen mit Gehh. an Cr oder V werden Verluste an diesen Elementen vermieden. Außerdem erübrigt sich eine besondere Behandlung mit Ferrosilicium. Geeignete Mischungen bestehen aus 100 (Gewichtsteilen) MoO₃ oder MoO₂, 5—10 Pech oder einem anderen C-haltigen Bindemittel, 3—15 Al oder 10—12 Si oder 15—18 Mg oder bis 25 Ca. Es können auch mehrere dieser Stoffe zugesetzt werden. Nach A. P. 2 300 944 kann man in gleicher Weise W in die Legierung einführen. Die Mengenverhältnisse betragen hierbei: 100 WO₃, 5—10 Pech. 2—8 Al, 5—6 Si, 8—9 Mg, bis 12 Ca. (A. PP. 2 300 943 u. 2 300 944 vom 7/4. 1941, ausg. 3/11. 1942.) GEISSLER. 6411

United States Steel Corp., Delaware, übert. von: **Richard F. Miller**, Summit, N. Y., V. St. A., *Wärmebehandlung ferritischer Stähle mit niedrigem oder mittlerem Mo-Gehalt zwecks Erhöhung ihrer Dauerstandfestigkeit*. Stähle mit 0,4—2,0% Mo u. bis 0,2% C werden bei 1650° F (900° C) durchgehend austenit. geglüht, unter Erhaltung ihres austenit. Gefüges abgeschreckt, auf 1300° F (705° C) erhitzt, 5 Stdn. auf dieser Temp. gehalten u. schließlich abgekühlt. In gleicher Weise können auch W-, Nb- u. Ti-haltige Stähle behandelt werden. (A. P. 2 376 073 vom 14/8. 1941, ausg. 15/5. 1945.) WÜRZ. 6411

National Steel Corp., Delaware, übert. von: **John D. Gold** und **Clarence D. Foulke**, Steubenville, Ohio, V. St. A., *Wärmebehandlung von kaltgehärteten dünnen Stahlwerkstücken*, bes. Stahlbändern, -blechen oder -rohren, die an ihrer Oberfläche enthärtet werden sollen. Die Werkstücke werden, vorzugsweise elektro-induktiv, erhitzt bis zum Beginn der Rekristallisation der Oberflächenzonen u. dann abgeschreckt. Das Verf. ist nur durchführbar bei durch Abschrecken nicht härtbaren Stählen. (A. P. 2 393 363 vom 15/3. 1943, ausg. 22/1. 1946.) WÜRZ. 6411

Electro-Metallurgical Co., West Virginia, übert. von: **Charles O. Burgess**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Verbesserung der Verschleißfestigkeit von Stählen*. Stähle mit 1—4 (%) C u. 10—40 Cr, gegebenenfalls mit 0,5—3 V, bis 3 Si u. bis 5 Mn, werden bei 1100—1300° C geglüht u. so schnell abgekühlt, daß sie bei Raumtemp. vorwiegend austenit. sind. (A. P. 2 353 688 vom 5/10. 1942, ausg. 18/7. 1944.) WÜRZ. 6411

Aktiebolaget Svenska Kullagerfabriken, übert. von: **Bengt Adam Kjerrman**, Goteborg, Schweden, *Härten von Stahlteilen für Wälzlager*, bes. von Laufringen aus einem Stahl mit z. B. je 1% C, Cr u. Mn. Der Laufring wird innerhalb 1 Stde. von Raumtemp. (+ 20°) auf die Härtetemp. von 850° gebracht u. 10—15 Min. auf dieser Temp. gehalten. Dann wird er 4—10 Min. in einem Ölbad von 50° abgeschreckt u. anschließend 2—20 Stdn. auf Raumtemp. abgekühlt u. gehalten. Hierauf folgt eine mehrstufige Tieftemperaturbehandlung, z. B. die erste ungefähr 10 Min. bei ca. —30° in einem Trichloräthylenbad, die zweite in einem ähnlichen Bad, ebenfalls 10 Min. bei —78°, u. die dritte wieder 10 Min. bei —30°. Danach wird der Laufring wieder langsam auf Raumtemp. gebracht u. 1—20 Stdn. gehalten, worauf er 60 Min. auf 200° angelassen u. schließlich in 2—4 Stdn. auf Raumtemp. abgekühlt wird. — Bei einer Brinellhärte von über 600 werden Makrospannungen erzeugt, die senkrecht gerichtet sind zu den gefährlichen, parallel zu den Ringflächen verlaufenden Zugspannungen, so daß diese wesentlich vermindert werden. Die Bldg. dieser Makrospannungen wird begünstigt durch während der Behandlung auf den Laufring ausgeübte mechan. Beanspruchungen, bes. durch elektromagnet. erzeugte Schwin-

gungen, zweckmäßig einer Frequenz, die der Tonfrequenz des Ringes entspricht. (A. P. 2 197 365 vom 5/2. 1937, ausg. 16/4. 1940. Schwed. Prior. 5/2. 1936.) WÜRZ. 6411

Fides Gesellschaft für die Verwaltung und Verwertung von gewerblichen Schutzrechten, mit beschränkter Haftung, Deutschland, *Erzielung einer konstanten und hohen Permeabilität* in schwachen magnet. Feldern. Fe-Legierungen mit je 0,5—6% Al u. Si werden durch einen Kaltwalzstich mit 40—90, vorzugsweise 50—70% Abnahme fertig gewalzt u. erhalten dann eine Schlußglühung bei 650—850°, vorzugsweise 750—850°. Die Fe-Al-Si-Legierungen enthalten vorzugsweise je 1—3% Al u. Si, z. B. 1% Al u. 2,5% Si. (F. P. 894 700 vom 14/5. 1943, ausg. 3/1. 1945. D. Prior. 16/2. 1942.) HABEL. 6411

Ford Motor Co., übert. von: **Russell Hudson McCarroll** und **Edgar Claudé Jeter**, Dearborn, Mich., V. St. A., *Blockform für Metallguß*. Die Form besteht aus einem Stahl mit 0,05—0,25 (%) C, 0,25—0,45 Mn u. 3—3,5 Mo. (A. P. 2 275 785 vom 3/8. 1940, ausg. 10/3. 1942.) WÜRZ. 6411

Bethlehem Steel Co., übert. von: **Louis H. Winkler**, Bethlehem, Pa., V. St. A., *Stahlwolle*. Der Stahl enthält weniger als 0,35 (%) C u. ca. 0,95—1,5 Mn. Es können auch Mo u. Cr zugesetzt werden, jedoch sollen die Gehh. an diesen Elementen zusammen mit dem von Mn nicht mehr als 2,5 betragen. Bei einem Mn-Geh. bis zu 1,5 kann der Stahl Mo oder Cr bis zu 0,5 enthalten. Die besten Ergebnisse werden erzielt, wenn der Stahl patentiert ist. (A. P. 2 361 672 vom 3/4. 1940, ausg. 31/10. 1944.) HAUG. 6411

Hellmut Bumm und **Horst Guido Müller**, Berlin-Charlottenburg, *Erhöhung der Temperatur der beginnenden Rekrystallisation von Metallen und Legierungen*. Bei Legierungen, deren Elemente ineinander völlig mischbar sind u. deren Rekrystallisationsbeginn unterhalb ihrer bei über 500° liegenden Gebrauchstemp. liegt, kann die Rekrystallisationstemp. auf über 500° dadurch erhöht werden, daß diesen Legierungen ein Element zugesetzt wird, welches in der Grundlegierung eine Mischungslücke bildet. Bes. wird Fe-Ni-Legierungen mit 60 (%) Fe u. 40 Ni, deren Temp. der beginnenden Rekrystallisation bei 490° liegt, Cu zugesetzt, wodurch der Rekrystallisationsbeginn bei 2,7 Cu auf 500° steigt, bei 6 Cu auf 580° u. bei 13,1 Cu auf 835°. Aus diesen Legierungen können Gegenstände hergestellt werden, die bei ihren über 500° liegenden Gebrauchstemp. hitzebeständig, bes. bzgl. der mechan. u. magnet. Härte, sein sollen. (A. P. 2 301 366 vom 12/4. 1939, ausg. 10/11. 1942. D. Prior. 14/4. 1938.) HABEL. 6411

Metall-Diffusions-Gesellschaft m. b. H. und **Deutsche Edelstahlwerke Aktiengesellschaft**, Deutschland, *Umwandlungsfreie, Schwefel enthaltende Stähle und ihre Verwendung*. In ferrit. oder vorwiegend ferrit. Stählen wird das beim längeren Erhitzen oder beim Schweißen eintretende Kornwachstum vermieden durch einen Geh. an 0,05—0,6, vorzugsweise 0,1—0,4% S. Diese Wrkg. des S-Geh. wird verstärkt durch Zusatz von Carbidbildnern wie Ta, Ti oder Nb. Zusätzliche Gehh. an Cr, Si, Al, P, Mn, Ni, Mo u./oder N stören den Einfl. des S-Geh. nicht. (F. P. 896 212 vom 7/7. 1943, ausg. 15/2. 1945. D. Prior. 1/5. 1942.) HABEL. 6411

Niralloy Corp., V. St. A., *Graphitische Stähle und nitririerte Werkstücke aus diesen Stählen*. Die Stücke bestehen aus Al-haltigen u. zum Graphitisieren geeigneten Stählen. Diese Stücke werden auf eine solche Temp. u. dort so lange erhitzt, bis so viel C als Graphit ausgeschieden ist, daß nur noch 0,2—0,8% C in gebundener Form vorhanden sind. Dann wird das Stück nitriri. Die verwendeten Stähle enthalten vorzugsweise 1—2 (%) C, 0,2—1 Mn, 0,5—1,75 Si u. 0,5—2,5 Al; ferner können vorhanden sein bis 0,6 Cr, bis 0,75 Mo, 0,25—1,5 Cu, 0,1—0,3 V, bis 0,3 Nb, bis 0,5 Zr u./oder geringe Mengen Ti. — Die Gegenstände sind selbstschmierend u. besitzen eine große Oberflächenhärte u. einen geringen Reibungskoeffizienten. (F. P. 910 513 vom 7/5. 1945, ausg. 11/6. 1946. A. Prior. 4/5. 1944.) HABEL. 6411

Deutsche Edelstahlwerke Aktiengesellschaft, Deutschland (Erfinder: **Gerhard Riedrich**), *Ersatz von Silber durch Stahl*. Die Verwendung eines Stahles mit bis 0,25 (%) C, 10—20 Cr, 18—30 Mn u. 0,05—0,5 N als Ersatz für Ag oder ähnliche Legierungen zur Herst. von Bestecken u. dgl. Gegenständen. Der Stahl kann auch noch bis 5 Ni enthalten. Bevorzugt wird ein Stahl mit 0,1 C, 15 Cr, 19 Mn, 1,5 Ni u. 0,15 N. — Im Farbton von Ag-Gegenständen nicht unterscheidbar, bes. im polierten Zustande. (F. P. 894 735 vom 14/5. 1943, ausg. 4/1. 1945. D. Prior. 15/5. 1942.) HABEL. 6411

American Steel and Wire Co. of New Jersey, übert. von: **Alvin R. Williams**, Cleveland, O., V. St. A., *Siliciumstahl*. Ein Stahl mit 2—5 (%) Si u. möglichst wenig C, z. B. etwa 0,06 wird zunächst warm u. anschließend kalt zu Streifen u. Blechen ausgewalzt. In dieser Form wird er dann nach dem Entfetten in einer entkohlenden Atmosphäre geglüht, um die Reckspannung aus den Werkstücken zu entfernen u. ihre Entkohlung herbeizuführen, wobei sich ein dünner, dicht anliegender Oxydfilm auf dem Streifen oder Blech bildet, der als Isolation der Lamellen dient. Die entkohlende Atmosphäre besteht aus 8—15% CO₂,

Rest in der Hauptsache N₂ u. Wasserdampf. Die Glühtemp. beträgt 1750—2200° F (955—1205° C), ihre Dauer 5—8 Min. Der C-Geh. beträgt weniger als 0,02%. Um zu verhüten, daß die magnet. Eigg. durch Alterung sich ändern, wird zur Stabilisierung eine Warmbehandlung von einigen Stunden bei etwa 1450° F (788° C) angeschlossen. — Geringe Wattverluste. (A. P. 2 304 518 vom 13/1. 1941, ausg. 8/12. 1942.) HAUG. 6411

* **Armco International Corp. und Walter P. Williams**, *Entkohlen von Siliciumstahl* geschieht durch Erhitzen auf 630—900° in einer H₂-Atmosphäre, in der 2—35% Wasserdampf enthalten sind. (E. P. 558 558, ausg. 11/1. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3781.) HAUSWALD. 6411

General Electric Co., übert. von **William E. Ruder**, Schenectady, N. Y., V. St. A., *Glühverfahren für Bänder aus Siliciumstahl*. Zwecks Verminderung der Wattverluste in kaltgewalzten Transformatoren, Blechen oder Bändern aus Stahl mit ca. 3% Si werden die Bleche oder Bänder in leicht oxydierender Atmosphäre bei 1100° ca. 2—4 Min. normalisiert u. danach in reduzierender Atmosphäre ca. 2 Std. bei 850—1050° geglüht. (A. P. 2 264 859 vom 23/2. 1939, ausg. 2/12. 1941.) WÜRZ. 6411

Westinghouse Electric & Mfg. Co., East Pittsburgh, übert. von: **Stephen L. Burgwin**, Wilkinsburg, Pa., V. St. A., *Behandlung von Si-Stählen zwecks Verminderung der Magnetostraktion*. Bes. für Kerne von Meßtransformatoren bestimmter Bandstahl mit bis 6% Si wird nach einer Wärmebehandlung zur Verbesserung seiner magnet. Eigg. mit einem bei ca. 200° getrockneten Na₂SiO₃-Überzug versehen, bis zu 3 Min. bei 900—1000° in Luft geglüht u. abgekühlt. Hierbei bildet sich auf der Stahloberfläche ein fester Oxyd-film, dessen linearer Wärmeausdehnungskoeff. kleiner ist als derjenige des Stahlandes u. der infolgedessen eine Verminderung der Magnetostraktion bewirkt. Als Überzugsmasse können an Stelle von Silicaten auch Lsgg. von Carbonaten oder Sulfaten, z. B. Strontiumcarbonat, verwendet werden. (A. P. 2 282 163 vom 18/2. 1941, ausg. 5/5. 1942.) WÜRZ. 6411

J. A. Henckels, Deutschland, *Messerklingen aus nichtrostendem perlitischen Stahl* werden nach ihrer Vorbearbeitung auf etwa 1200° erhitzt u. soweit abgeschreckt, daß sie austenit. bleiben. In diesem Zustand werden sie fertigbearbeitet u. schließlich durch Schlußhärtung in einem Abschreckbad von 50—70° martensit. gemacht. — Die Klingen sind sehr schneidhaltig u. rostbeständig. (F. P. 903 919 vom 3/5. 1944, ausg. 22/10. 1945. D. Prior. 17/5. 1939.) WÜRZ. 6411

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **John E. Gregory**, Lakewood, O., V. St. A., *Entzinken von verzinkten Eisenabfällen* mittels angesäuertes ZnCl₂-Lösung. Die Abfälle werden mit neutraler ZnCl₂-Lsg. bedeckt, der man dann so viel HCl zusetzt, daß am Schluß der Entzinkung eine neutrale Lsg. verbleibt, die höchstens ca. 1,25% Fe enthält. Ein Angriff der Lauge auf das Fe wird durch organ. Sparbeizzusätze weitgehend verhindert. Ein Teil der Lsg. wird zur Behandlung weiterer Abfallmengen benutzt. Der Rest wird in Ggw. frischer Abfälle gekocht, bis der Fe-Geh. der Lsg. ca. so groß ist wie der Fe-Geh. u. das 3wertige Fe als Fe(OH)₃ ausgefällt ist. Die Lauge enthält z. B. ca. 52 (%) ZnCl₂, 0,8 Fe u. 0,6 ZnO. Das Fe wird dann mit NaClO₂ oder einem anderen Oxydationsmittel in die 3wertige Form übergeführt, worauf es ebenfalls als Fe(OH)₃ ausfällt. Im Gegensatz zu bekannten Verff. wird die Hauptmenge der Abfälle nur einmal mit Lösungsm. behandelt, wodurch erhebliche Transporte erspart werden. (A. P. 2 307 625 vom 19/12. 1939, ausg. 5/1. 1943.) GEISSLER. 6413

—, *Herstellung von Ferrolegierungen mit niedrigem und mittlerem Kohlenstoffgehalt* aus den Oxyden der Legierungsmetalle im Induktionsofen, in dem die Schmelze durch niederfrequenten Strom umgerührt wird, dad. gek., daß die Metalloxyde zusammen mit metall. Reduktionsmitteln u. gegebenenfalls Schlackenbildnern in fester Form fortlaufend in das nach zeitweiligem Abstrich der gebildeten Schlacke u. des größeren Teils der erschmolzenen Ferrolegierung im Ofen verbleibende Metallbad eingebracht werden, wobei die Erhitzung durch hochfrequenten Strom erfolgt u. beide Stromarten unabhängig voneinander regelbar sind. Die Beschickung wird in vorgewärmtem Zustand in den Induktionsofen eingebracht. Als Schlackenbildner wird z. B. MgO zugesetzt. (D. R. P. 750 747 Kl. 18b vom 11/12. 1938, ausg. 29/1. 1945.) F. MÜLLER. 6419

Clinton E. Dolbear, Alameda, Calif., V. St. A., *Elektrolytische Herstellung von kohlenstofffreiem Ferrochrom* in einem Schmelzbad, das mindestens eines der Halogenide, vorzugsweise Chloride, von Na, K oder Ca enthält u. das durch ein poröses Diaphragma aus Periklas oder geschmolzener SiO₂ in Anolyt u. Katholyt getrennt ist. Die Anode wird aus einer losen Schicht aus Chromit gebildet, die auf einer dichten, elektr. leitenden Unterlage aus Chromitkonzentrat u. 2,5% Bentonit aufgeschüttet ist. Spannung u. Stromstärke werden so eingestellt, daß Cr u. Fe an der Anode gelöst u. an der Kathode aus Nichrome oder dgl. als schwammförmiges Ferrochrom niedergeschlagen werden. Die Temp. des Elektrolyten wird so tief gehalten, daß Cr-Verluste durch Verflüchtigung von Cr-Chloriden

nicht eintreten. Die anod. Stromdichte bemißt man so, daß an der Anode O₂ freigesetzt wird. Die Gangart sammelt sich im Anodenraum an u. kann dort leicht entfernt werden, ohne daß das Metall an der Kathode verunreinigt wird. (A. P. 2 302 604 vom 15/11. 1939 ausg. 17/11. 1942.) **GEISSLER. 6419**

Marvin J. Udy, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Ferrochrom* als Zusatz für fl. Eisen- oder Stahlbäder wird in gleichmäßiger Zus. hergestellt durch Abschrecken u. Granulieren. Zweckmäßig wird kaltes Gas oder Dampf oder Luft gegen das ausfließende Ferrochrom gerichtet, oder das fl. Ferrochrom wird in große Wasserbehälter gegossen. Man erhält feine Teilchen von im wesentlichen gleicher chem. Zus., die für den Zusatz zu Stahlbädern mit Hilfe eines Bindemittels, wie Na-Silicat, Portlandzement oder Na₂CO₃ zu Formlingen eingebunden werden. Es kann in dieser Weise auch ein exotherm. Reaktionsgemisch gebildet werden, das ein Oxydationsmittel enthält, wie NaNO₃, um das Si zu oxydieren. (A. P. 2 370 608 vom 8/1. 1942, ausg. 27/2. 1945.) **HAUG. 6419**

Percy H. Royster, Bethesda, Md., V. St. A., *Ferrochrom mit mehr als 30% Chrom* wird im Hochofen aus Erzen mit mehr als 10% Cr dadurch erblasen, daß die Temp. im Gestell durch Vorwärmung des Gebläsewinds so weit über den F. der Erzteilchen hinaus erhitzt wird, daß das geschmolzene Erz mit dem festen C in Rk. tritt u. red. wird. Die Windtemp. darf dabei 1800° F (982° C) nicht unterschreiten. Hierbei wird nach einem Diagramm eine Höchsttemp. von 3600° F (1982° C) in der Verbrennungzone erreicht. Weitere Diagramme zeigen den Einfl. der CaO-, MgO-, Cr₂O₃- u. Al₂O₃-Gehh. auf die FF. der Erze. — Diagramme. (A. P. 2 238 078 vom 23/1. 1939, ausg. 15/4. 1941.) **HAUG. 6419**

Vanadium Corp. of America, übert. von: **Jerome Strauss**, New York, N. Y., und **Holbert Earl Dunn**, Bridgeville, Pa., V. St. A., *Ferrotitan*. Die Legierung, die bes. zur Desoxydation von Stählen dient, enthält < 10(%) C, 10—50 Ti + Zr, wobei aber der Zr-Geh. den Ti-Geh. nicht übersteigen darf, 2—15 Mn, 0,5—30 Si, Spuren bis 10 Al, Rest Fe. Beispiel: 4 C, 3,5 Si, 6,5 Mn, 17,5 Ti, 5 Zr, u. Rest Fe. Bes. geeignet ist die Legierung als Zusatz zu unberuhigten Stählen, die eine Blockoberfläche von höchst erreichbarer Qualität erfordern. (A. P. 2 287 712 vom 15/2. 1940, ausg. 23/6. 1942.) **HAUG. 6419**

* **Gunnar Hergard**, *Elektrothermische Herstellung von Metallen mit niedrigem C-Gehalt*. Man red. die Oxyde der betreffenden Metalle, bes. Fe, in einem Hochfrequenz-Induktionsofen mit Hilfe von Si, Ca, Mg oder Na oder Gemischen davon. Zur Herst. von Legierungen kann auch ein Gemisch von Metalloxyden angewandt werden. Gleichzeitig wird ein niederfrequenter Strom zur Durchrührung des Reaktionsgemisches eingeschaltet. Die Komponenten werden fein pulverisiert dem vorgeheizten Ofen zugeführt, u. zwar so viel, daß sie nur $\frac{1}{3}$ — $\frac{2}{3}$ seines Raumes einnehmen. Auf diese Weise erzeugt man z. B. *Ferrochrom* mit 64,5% Cr u. 2% Si aus Chromeisenstein u. Ca + Si oder *Ferromangan* mit 64,1% Mn u. 4,93% Si aus einem Gemisch von Stahlbruch, Mn-Erz, Ferrosilicium u. CaO, fernerhin *Fe-Mo*-, *Fe-W*-, *Fe-V*- u. *Fe-Ti*-Legierungen. (N. P. 65 057, ausg. 26/5. 1945.) **KALIX. 6419**

Plastic Metals, Inc., New York, N. Y., übert. von: **John L. Young**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Aufarbeitung von NE-Metalle enthaltenden Fe-Erzen*. Die fein verteilten oder körnigen Erze werden unter Bedingungen reduzierend behandelt, daß die Fe-Oxyde ganz oder zum größten Teil in metall. Fe übergeführt werden, worauf das heiße Gut zu Anoden verpreßt wird. Zur leichteren Stromzuführung preßt man zweckmäßig einen blanken Metallkörper mit ein. Der Druck wird so bemessen, daß die Anode porös bleibt. Man arbeitet in einem FeSO₄-(NH₄)₂SO₄-Elektrolyten. Man kann aber auch einen Chloridelektrolyten benutzen. Aus dem die Gangart enthaltenden Elektrolytenschlamm gewinnt man die NE-Metalle (Cu) oder ihre Verb. (TiO₂). (A. P. 2 301 492 vom 10/11. 1938, ausg. 10/11. 1942.) **GEISSLER. 6421**

Clarkiron, Inc., übert. von: **Walter Gordon Clark**, Los Angeles, Calif., V. St. A., *Reduktion von oxydischen Erzen mittels Gasen*. KW-stoff-Gase werden über induktiv erhitzten C (Kohle, Graphit) geleitet u. auf das hoch erhitzte Erz zur Einw. gebracht. Zweckmäßig arbeitet man in einem schachtförmigen Ofenraum, in dem die Beschickung durch in einem den Schacht umgebenden ringförmigen Raum untergebrachte induktiv beheizte Kohle- oder Graphitstäbe auf Reaktionstemp. (800—1500°) erhitzt wird. Der ringförmige Raum wird von den zur Red. benötigten KW-stoff-Gasen durchströmt. In dem Raum abgeschiedener C wird durch zeitweiliges Einblasen von Luft zu CO verbrannt, das zur Red. mit verwendet wird. Das heiße red. Gut läßt man in einen unter dem Schacht befindlichen Tiegel fallen, in dem das Gut durch induktive Beheizung geschmolzen u. in Schlacke u. Metall getrennt wird. Das Verf. eignet sich bes. zur Behandlung von *Sn-Erzen*. In ähnlicher Weise lassen sich aber auch Oxyde von *Al*, *Mg* oder *Be* verarbeiten. (A. P. 2 297 747 vom 16/8. 1941, ausg. 6/10. 1942.) **GEISSLER. 6421**

Bo Michael Sture Kalling, Djursholm, und **Per Gustaf Lennart Brannstrom**, Skelleftehamn, Schweden, *Verarmen metallurgischer Schlacken*. Zur weitgehenden Entfernung von Au, Ag, Cu, Ni, Co u. dgl. aus fl. Schlacken werden diese mit einem Fe-Sulfid zur Rk. gebracht, in dem der Fe-Geh. höher ist, als der Verb. FeS entspricht. Das Fe-Sulfid, das auf 3 Fe-Atome nur ca. 1 S-Atom enthalten soll, kann durch Zusammenschmelzen von FeS oder FeS₂ mit Fe hergestellt werden, oder man kann der Schlacke ein Gemisch von FeS u. Fe zusetzen. Zur innigen Vermischung von Schlacke u. Zusatzmittel kann man die Schlacke in einen Kübel gießen, auf dessen Boden sich der Zusatz befindet, oder man kann die Mischung durch Einblasen eines inerten Gasstromes in die Schlacke herbeiführen. Beispiel: Zu einer Schlacke, die beim Schmelzen eines sulfid. Cu-Erzes angefallen war, wurden 5% Fe-haltiges FeS bei 1200—1300° zugesetzt. Von dem vorhandenen Cu wurden 81 (%), vom Co 67, vom Au 71 u. vom Ag 49 abgeschieden. (A. P. 2 295 219 vom 7/4. 1941, ausg. 8/9. 1942.)

GEISSLER. 6421

Robert C. Hopkins, Alliance, O., V. St. A., *Raffination von Metallen*, bes. Cu, Sn, Pb, Ni, Zn u. ihren Legierungen. Zur Entfernung von O- u. S-Verunreinigungen setzt man dem geschmolzenen Metall eine Legierung aus 20—40 (%) Cu, 50—80 Zn, 2—10 Mn, V, Ti, B u. Ca zu, die außerdem noch 0,25—2 Fe enthalten kann. Es kommt z. B. ein Zusatz von bis zu 10% einer Legierung aus 20—40 Cu, 50—80 Zn, 0,25—2 Fe, 0,5—3,5 Mn, 0,1—2 V, 0,5—3 Ti, 0,05—1 B, 0,4—4 Ca in Frage. Zur Raffination von Bronze oder Messingschmelzen benutzt man eine Legierung aus 30 Cu, 67 Zn, 0,5 Fe, 1,25 Mn, 0,25 V, 0,25 Ti, 0,1 B, 1 Cu. Man erhält ein Metall hoher D. mit feinkörnigem homogenem Gefüge u. verbesserten mechan. Eigg. u. guten Gleiteigenschaften. (A. P. 2 286 546 vom 17/11. 1941, ausg. 16/6. 1942.)

GEISSLER. 6421

St. Joseph Lead Co., New York, N. Y., übert. von: **Herand K. Najarian**, Beaver, Pa., V. St. A., *Gewinnung von Zink, Magnesium oder anderen flüchtigen Metallen* in einem kontinuierlichen elektr. Widerstandsschachtofen mit der Beschickung als Widerstand. Zur Vermeidung örtlicher Überhitzung u. Schlackenbildg. durch unregelmäßigen Stromdurchgang beschickt man die aus gesintertem, agglomeriertem oder brikettiertem Erz u. grobem Reduktionskoks bestehende Gattierung abwechselnd am Rand u. in der Mitte des Ofens. Die groben Teile rollen einmal vom Rand nach der Mitte zu, das andere Mal von der Mitte nach dem Rand zu ab, so daß die Beschickung in der Ofenmitte u. in den Randschichten aus feinem Gut besteht, die durch eine im Zick-Zack verlaufende Schicht aus grobem Gut getrennt ist. Der Weg des Stromes, der hauptsächlich durch das grobe Gut führt, wird auf diese Weise verlängert u. die Erhitzung gleichmäßiger. Außerdem werden die Ofenwände weniger beansprucht. (A. P. 2 358 024 vom 20/2. 1942, ausg. 12/9. 1944.)

GEISSLER. 6427

Nassau Smelting & Refining Co., Inc., New York, übert. von: **Bernard Mansfield**, Tottenville, N. Y., V. St. A., *Gewinnung von Zink* aus feinen Zn-haltigen Hüttenerzeugnissen, wie Aschen, Schäumen, Zn-Oxyden, mit verhältnismäßig geringem Zn-Geh. durch Dest. in schrägen Retorten, die an einem Ende beschickt u. am anderen entleert werden. Die Ausgangsstoffe werden mit Feinkohle u. Koks mit einer Korngröße von 2—6 in. (5—15 cm) gemischt. Eine geeignete Mischung besteht z. B. aus 70 (%) Zn-haltigem Gut, 25 Feinkohle u. 5 Koks. Der Koksatz bewirkt eine bessere Entbindung der Zn-Dämpfe, die sich in einer Verkürzung der Chargendauer auswirkt. Außerdem wird ein Anbacken der Beschickung an der Retortenwand verhütet. (A. P. 2 344 445 vom 22/12. 1942, ausg. 14/3. 1944.)

GEISSLER. 6427

Augustin Léon Jean Quenau, Peapack, N. J., V. St. A., *Gewinnung von Zink durch Reduktion des Oxyds in der Schwebe*. Zur Herst. von sehr reinem Oxyd wird die Zn-haltige Beschickung, gegebenenfalls nach Zuschlag von Cu zur Bindung der Edelmetalle in einem Stein, verwälzt u. das Wälzoxyd zwecks Entfernung von Pb u. Cd mit NaCl-Zuschlag auf einem Verblaseapp. gesintert. Das Sintergut vermischt man unter Kneten, z. B. in einer geheizten Kugelmühle, mit 20—25% Reduktionskohle (Koks oder Anthrazit mit niedrigem Aschegeh.) u. 15—20% heißem wasserfreiem Teer u. verpreßt die Mischung zu Briketten, die man bei 600—800° verkockt. Die Brikette werden gemahlen u. nach Vorerhitzung auf 700—800° in eine auf 1100—1250° erhitze senkrechte Retorte aus SiC einfallen gelassen, in der das ZnO während des freien Falls red. wird. Durch die innige Vermischung von ZnO u. C wird die bei der Red. freigesetzte CO₂ durch überschüssigen C zu CO red. u. eine Reoxydation des Zn u. Zinkstaubldg. vermieden. Die Zn-Dämpfe gelangen, gegebenenfalls nach Durchstreichen eines auf 1200—1300° erhitzten Koksбетtes in der Retorte, in einen Plattenkondensator, wo Zn ohne nennenswerte Zinkstaubldg. abgeschieden wird. Durch die Verwendung eines sehr reinen ZnO wird ein Angriff auf die Retortenwand vermieden. (A. P. 2 342 368 vom 17/5. 1941, ausg. 22/2. 1944.)

GEISSLER. 6427

American Smelting and Refining Co., New York, N. Y., übert. von: **Roland G. Crane**, Woodbridge, und **Melville F. Perkins**, Barber, N. J., V. St. A., *Kondensation von Zink-*

dämpfen, bes. bei der Red. von Zn-haltigem Gut im Lichtbogenofen. Zur Vermeidung einer Bldg. von Zinkstaub werden die Dämpfe in einer verhältnismäßig schnell umlaufenden Drehtrommel kondensiert, in der sich eine größere Menge geschmolzenes Zn befindet, das durch an der Trommelinnenwand befindliche Schaufeln hochgehoben u. dauernd durch das Trommelinnere gegossen wird. Es bildet sich ein Schleier von Zinktröpfchen, an denen sich die Dämpfe ohne Zinkstaubbldg. niederschlagen. (A. P. 2 348 194 vom 3/6. 1942, ausg. 9/5. 1944.) GEISSLER. 6427

St. Joseph Lead Co., New York, N. Y., übert. von: **Carleton C. Long** und **George E. Deeley**, Beaver, Pa., V. St. A., *Niederschlagen von Zinkstaub*. Aus den bei der Kondensation von Zn abströmenden Gasen wird die Hauptmenge des Zinkstaubs (90—95%) in üblicher Weise in einer Waschworr., in der die Gase durch Bebrausen mit kaltem W. abgeschreckt u. durch ein Wasserbad hindurchgeleitet werden, entfernt. Zur Beseitigung der restlichen Zinkstaubmengen führt man in die Gase einen kondensierbaren Dampf, z. B. Wasserdampf, ein, worauf man in das Gemisch eine Kühlfl., vorzugsweise W., einspritzt, um durch die energ. Bewegung u. die Kondensation des Wasserdampfes den Zinkstaub zur Abscheidung zu bringen. Zweckmäßig arbeitet man in engen Zickzackrohren, in die man bei jedem Richtungswechsel W. einspritzt. Die Trennung des Zinkstaub-W.-Gemisches von dem CO-Gas nimmt man in einem weiträumigen Gefäß vor, das zweckmäßig mit Prallplatten ausgestattet ist. Die abgeschiedene Zinkstaubmenge beträgt >99%. (A. P. 2 298 139 vom 12/12. 1939, ausg. 6/10. 1942.) GEISSLER. 6427

Superior Zinc Corp., Bristol, übert. von: **Thomas R. Janes**, Langhorne, Pa., V. St. A., *Raffination von Zink*. Die Zn-Schmelze wird in verhältnismäßig dünner Schicht in einem Muffelofen erhitzt, der eine getrennte Erhitzung der niedrigen rechteckigen Muffel vom Boden u. von der Decke aus zuläßt. Durch Bodenerhitzung wird zunächst das Cd verflüchtigt, worauf durch Erhitzung von der Decke her das Cd-freie Zn verdampft wird. Der zurückbleibende Pb-reiche Rückstand wird abgestochen. Durch die Bodenerhitzung erreicht man ein rasches Verdampfen des Cd. (A. P. 2 267 698 vom 11/10. 1939, ausg. 23/12. 1941.) GEISSLER. 6427

Hermann Wolf, Ernst Kuss, Hans Hohn und Fritz Stietzel, Duisburg, *Zinkelektrolyse* unter Benutzung einer Hg-Kathode ohne Verwendung eines Diaphragmas. Durch Arbeiten bei über 55° u. Beschränkung des Zn-Geh. wird ein dünnfl. Amalgam erzeugt. Man vermeidet auf diese Weise die Bldg. von schwammigem Zn, das auf dem Hg schwimmt, zu Kurzschlüssen führt u. sich außerdem nur schwierig einschl. läßt. Zur Steigerung der Stromausbeute sorgt man unter Vermeidung turbulenter Strömungen für eine ständige langsame Bewegung des Amalgams. Schwammige Ndd. im Amalgam werden durch Fernhalten oxydierender Einflüsse vermieden, z. B. indem man in einem geschlossenen Apparat arbeitet. In offenen Leitungen bedeckt man das Amalgam mit schwach angesäuertem Wasser. Die Stromdichte wird so eingestellt, daß die Amalgamoberfläche stets blank bleibt. Der Zn-Geh. des Elektrolyten soll nicht unter 15—20 g/Liter sinken. (A. P. 2 351 383 vom 21/6. 1938, ausg. 13/6. 1944. D. Prior. 21/6. 1937.) GEISSLER. 6427

Ernst Kuss, Hans Hohn und Fritz Stietzel, Duisburg, *Elektrolytische Gewinnung von Zink und Chlor*. Sulfid. Erze, z. B. Pyrite, werden chlorierend geröstet u. gelaugt, worauf man aus der Lauge den S u. die Hauptmenge an Fe, As, Sb, Co, Mn, Ni u. a. Verunreinigungen entfernt (z. B. Cu durch Zementieren, Na₂SO₄ durch Ausfrieren, Fe, Co, Mn, As, Sb durch Fälln. mit Ca(OH)₂ nach Oxydation mit Cl₂ bei einem p_H von >6). Die Lauge, die wegen ihres Geh. an Verunreinigungen für die Elektrolyse an festen Kathoden ungeeignet ist, wird ohne Benutzung eines Diaphragmas mit einer Kathode aus fl. Hg elektrolysiert. Aus dem Amalgam wird das Zn elektrolyt. oder therm. gewonnen. Bei nahezu theoret. Stromausbeute erhält man ein Zn hoher Reinheit (z. B. mit 99,98%). (A. P. 2 337 475 vom 16/12. 1938, ausg. 21/12. 1943. D. Prior. 24/12. 1937.) GEISSLER. 6427

Glidden Co., Cleveland, O., übert. von: **William Seguine, John Zweyer** und **Frank N. Hillis**, Baltimore, V. St. A., *Verarbeitung von zinkhaltigem Flugstaub*. Es handelt sich um die Vorbereitung von Konverterflugstaub oder anderen Zn-haltigen Prodd. mit Gehh. an Pb, Sn, Sb, As, Cu, Ni, Fe u. dgl. sowie Chloriden u. organ. Verbh. (von mitgerissenem Koks u. organ. Stoffen aus der Schmelzcharge herrührend) für die Laugung mit H₂SO₄. Das mit 15—25% W. angefeuchtete Gut wird gekörnt u. bei 500—900° geröstet. Dabei werden die Chloride verflüchtigt u. die organ. Verbh. verbrannt. Bei der Laugung erhält man eine chloridfreie Lsg., aus der das Auszementieren von Cu usw. infolge der Abwesenheit organ. Stoffe keine Schwierigkeiten macht. Außerdem ist der PbSO₄ u. SnO₂ enthaltende Rückstand leicht filtrierbar geworden. Dieser wird nach A. P. 2 264 338 mit C gemischt, gekörnt u. auf einem Saugzugverblaseapp. gesintert. Das PbO u. SnO₂ enthaltende Agglomerat verschmilzt man im Schachtofen auf ein Werkblei, das neben Sn noch Cu, Sb u. As enthält. Dieses wird in einem mit Rührwerk versehenen Kessel ein-

geschmolzen u. zur Abscheidung der Schlicker langsam abgekühlt, wobei man zur Erzielung trockener Schlicker Sägespäne oder dgl. einrührt. Durch stufenweises Abkühlen erhält man in der 1. Stufe einen Schlicker mit der Hauptmenge des Cu, den man beim Rösten des Zn-Flugstaubs zuschlägt, in der 2. Stufe einen As-reichen Schlicker, der auf dem Verblaseapp. gesintert wird. Dabei wird das als Arsenid vorliegende As verflüchtigt. Das Verf. ist auch auf andere Pb-haltige Erzeugnisse anwendbar. (A. PP. 2 264 337 u. 2 264 338 vom 2/8. 1940, ausg. 2/12. 1941.)

GEISSLER. 6427

Chicago Development Co., Chicago, Ill., übert. von: **Reginald S. Dean,** Salt Lake City, Utah, V. St. A., *Zinklegierung für Gußteile*, an deren mechan. Eig. nicht zu hohe Anforderungen gestellt werden. Die Legierung besteht aus 2—30 (%) Cu, 5—38 Mn u. 75—95 Zn. Das zur Herst. der Legierung verwendete Mn soll möglichst rein sein (Elektrolyt-Mn mit <0,1 Verunreinigungen). Die Legierung läßt sich zu verwickelt gestalteten Gußstücken vergießen. Sie hat ein gutes Aussehen, ist leicht bearbeitbar u. besitzt hohen Widerstand gegen korrodierende Einflüsse. (A. P. 2 267 299 vom 12/6. 1940, ausg. 23/12. 1941.)

GEISSLER. 6427

New Jersey Zinc Co., New York, N. Y., übert. von: **Edmund A. Anderson** und **Gerald Edmunds,** Palmerton, Pa., V. St. A., *Zinklegierung für Gußzwecke, besonders für Spritzgußteile*. Die Legierungen bestehen nach A. P. 2272390 aus 0,02—5 (%) Al, 0—26 Cu, 7,5—48,5 Mn, Rest Zn. Nach A. P. 2270392 sollen sie außerdem noch bis 6 Fe enthalten. Aus Diagrammen für die tern. Zn-Mg-Cu-Legierungen sind die Gehaltsgrenzen der beanspruchten Legierungen u. ihre Härte, Zug- u. Schlagfestigkeit in Abhängigkeit von den Gehh. zu entnehmen. Alle Legierungen besitzen eine Schlagfestigkeit von > 1 ft. lb.^{1/4} in. Vierkantstab (> 0,14 mkg/6,35 mm²), gemessen durch den CHARPY-Schlagvers. an ungekerbter Probe. Der Höchstwert von 18 ft. lb. (2,5 mkg) wird erreicht bei einer Legierung folgender Zus.: 0,17 Al, 15,4 Cu, 0,19 Fe, 24,7 Mn, Rest Zn. Die Festigkeit dieser Legierung beträgt 89,100 lbs/sq. in. (62,5 kg/mm²), die Dehnung 6%, die Brinellhärte 158. Außerdem zeichnen sich die Legierungen durch hohe Kriechfestigkeit, hohen Elastizitätsmodul, guten Widerstand gegen atmosphär. Korrosion u. dadurch aus, daß sie bei tiefen Temp. nicht verspröden. (A. PP. 2 272 390 u. 2 272 392 vom 16/1. 1940, ausg. 10/2. 1942.)

GEISSLER. 6427

New Jersey Zinc Co., New York, N. Y., übert. von: **Edmund A. Andersen** und **Gerald Edmunds,** Palmerton, Pa., V. St. A., *Zinklegierung für Guß-, besonders Spritzgußteile* besteht aus 0,02—5 (Gewichtsteile) Al, 33,3—48,5 Mn, 66,7—51,5 Zn. Die Legierungen nach A. P. 2272393 enthalten außerdem noch bis 6% Fe. Sie weisen eine Schlagfestigkeit von > 2 ft. lbs.^{1/4} in. Vierkantstab (> 0,28 mkg/6,35 mm²) auf. Ihre Zugfestigkeit beträgt 60,000 lbs/sq. in. (42,2 kg/mm²). Infolge ihres Al-Geh. sind die Legierungen bes. gut gießbar. Außerdem unterdrückt Al die Oxydation der heißen Gußstücke, so daß sie ohne Schaden an der Luft abgekühlt werden können. (A. PP. 2 272 391 vom 16/1. 1940 u. 2 272 393 vom 18/7. 1941, ausg. 10/2. 1942.)

GEISSLER. 6427

Nassau Smelting & Refining Co., Inc., New York, N. Y., übert. von: **Louis S. Deitz jr.,** Westfield, N. J., V. St. A., *Gewinnung von Zinn* aus Erzen im elektr. Widerstandsofen mit einer Schlackenschicht als elektr. Widerstand, die die Beschickung trägt u. in der das red. Sn untersinkt. Der elektr. Widerstand der Schlacke wird durch Zusatz von Na₂CO₃ oder K₂CO₃ geregelt. Im allg. arbeitet man mit Na₂O-Gehh. zwischen 5 u. 15%. Die Temp. soll 1250° nicht überschreiten. Zur Vermeidung einer Fe-Aufnahme durch das Sn soll das Verhältnis von Sn zu Fe in der Beschickung > 7:1 betragen. Durch dieses Verf. werden örtliche Überhitzungen durch Lichtbogenbildg. vermieden. (A. P. 2 355 515 vom 20/8. 1942, ausg. 8/8. 1944.)

GEISSLER. 6429

Phelps Dodge Corp., übert. von: **William H. Osborn,** New York, N. Y., *Gewinnung von Zinn*, bes. aus geringwertigen, Fe u. Silicate enthaltenden Erzen, wie bolivian. Erzen. Die gegebenenfalls gerösteten Erze werden ohne Rücksicht auf das Verh. des Sn derart red., daß der Fe-Geh. nur in die Ferroverb., nicht aber in metall. Fe übergeführt wird. Der Rückstand, der S enthalten kann, wird von dem gegebenenfalls vorhandenen Sn-Regulus getrennt (bei armen Sn-Erzen entsteht kein Metall) u. in einem Konverter verblasen, in dem durch die Düsen neben Luft ein Sulfid (Pyrit) u. ein C-haltiges Reduktionsmittel (Brennöl) eingeblasen werden. Das Sn wird als Oxyd verflüchtigt u. zu Oxyd verbrannt. Die Konverterschlacke enthält nur sehr geringe Sn-Mengen (< 0,5%). (A. P. 2 304 197 vom 7/2. 1941, ausg. 8/12. 1942.)

GEISSLER. 6429

American Smelting and Refining Co., New York, N. Y., übert. von: **Yurii E. Lebedeff,** Metuchen, N. J., V. St. A., *Hüttenmännische Verarbeitung von Zinnsulfidkonzentraten*. Sn-haltige Konzentrate, welche S u. Fe als Verunreinigungen enthalten, werden in Ggw. von Koks mit 10—30% Na₂CO₃ niedergeschmolzen. In die Schmelze wird Fe in solcher Menge eingetragen, daß sich einerseits ein Soda-Fe-Sulfidstein mit weniger als 1% Sn

u. anderseits eine Sn-haltige Schmelze mit weniger als 1% S u. weniger als 1% Fe bilden. Letztere enthält außerdem noch Cu, Sb, Pb, Bi, As u. Ag u. läßt sich nach den üblichen hüttenmänn. Verf. verarbeiten. Im Stein sind ferner noch Cu, Pb, As, Bi u. geringe Mengen Ag vorhanden. (A. P. 2 364 727 vom 29/2. 1944, ausg. 12/12. 1944.)

H. HOFFMANN. 6429

Pittsburgh Plate Glass Co., Allegheny County, Pa., übert. von: **Irving E. Muskat** und **Robert H. Taylor**, Akron, O., V. St. A., *Chlorierung von zinnhaltigem Gut*, bes. von Fe-Sn-Erzen mit >10 Sn u. >5 Fe. Um ein Verstopfen der Kondensatoranlage durch aus dem $FeCl_2$ - $SnCl_4$ -Dampfgemisch niedergeschlagenes $FeCl_3$ zu verhüten, kondensiert man die Hauptmenge des $FeCl_3$ zusammen mit einem Teil des $SnCl_4$ (15—20% der Gesamtmenge) kurz nach dem Austritt aus dem Chlorierungssofen. Das $SnCl_4$ wird aus dem Kondensat im Strom eines inerten Gases verflüchtigt (bei 100—230°). Als Inertgas kommt z. B. das nach dem Niederschlagen des $FeCl_3$ verbleibende Gas in Frage. (A. P. 2 316 275 vom 15/3. 1941, ausg. 13/4. 1943.)

GEISSLER. 6429

Thomas W. Benson und **Bertram F. Hoffman**, Philadelphia, Pa., *Gewinnung von Zinn* aus Weißblechabfällen oder anderen Sn-haltigen Abfällen. Auf die gereinigten u. zerkleinerten Abfälle wird ein Ätzalkaliüberzug aufgebracht, um das Sn in Stannat überzuführen, das dann gelöst wird. Die Abfälle werden zweckmäßig in ein konz. NaOH-Bad getaucht, das ein Oxydationsmittel (Nitrat, Chlorat, Bichromat oder dgl.) enthält, worauf man sie in einem Trommelofen bei Luftabschluß auf 300—400° erhitzt. In die durch Abspülen der Abfälle erhaltene Stannatlg. wird nach teilweisem Eindampfen CO_2 geleitet, um Sn als Hydroxyd zu fällen. Aus der Lsg. gewinnt man NaOH durch Umsetzen des gebildeten Carbonats mit $Ca(OH)_2$ zurück. Das Verf. ist auch anwendbar auf die Gewinnung von Pb, Al, Cr, V, W u. ähnlichen amphoteren Metallen aus Abfällen. (A. P. 2 355 777 vom 8/10. 1940, ausg. 15/8. 1944.)

GEISSLER. 6429

Barlow W. Hill, Chicago, Ill., V. St. A., *Aufarbeitung von Weißblechabfällen*. Die Abfälle werden ohne Zerkleinerung u. Pakettierung nach Abbrennen von Lack, Papier u. a. organ. Stoffen unter oxydierenden Bedingungen auf helle Rotglut erhitzt. Dabei wird das Sn, ohne abzuschmelzen oder sich mit dem Fe zu legieren, oxydiert, während das Fe unverändert bleibt. Die Abgase können geringe Mengen Sn enthalten, das in bekannter Weise niedergeschlagen wird. Das Gut wird dann zerschnitten, pakettiert u. unter Zuschlag von Alkali- oder Erdalkalioxyd oder -carbonat eingeschmolzen. Sn geht in die Schlacke u. wird aus ihr gewonnen. Durch Zusatz von Alkali- oder Erdalkalichlorid ($CaCl_2$) kann man das Sn als Chlorid verflüchtigen. (A. P. 2 268 484 vom 18/4. 1941, ausg. 30/12. 1941.)

GEISSLER. 6429

Roger T. Robinson, Huntington Park, Calif., V. St. A., *Zinnelektrolyse*. Um aus Fe-haltigen Sn-Chloridlgg. feinkörnige, gleichmäßige u. festhaftende Sn-Ndd. zu erzielen, sorgt man durch kräftige Rührung des Elektrolyten dafür, daß $SnCl_2$ zu $SnCl_4$ oxydiert wird, während Fe als Chlorür vorliegt. Gleichzeitig wird hierdurch die Badspannung herabgesetzt. Die Lsg. soll 0,006—0,24 Mol $SnCl_2$ u. 0,03—0,54 Mol $FeCl_2$ im Liter enthalten.) (A. P. 2 250 843 vom 4/1. 1938, ausg. 29/7. 1941.)

GEISSLER. 6429

American Smelting and Refining Co., New York, N. Y., übert. von: **Bernhard Blumenthal**, Perth Amboy, N. J., V. St. A., *Raffination von Blei, Zinn und ihren Legierungen*. Zur Abscheidung kleiner Mengen von Verunreinigungen, z. B. von S, Te, Al oder Zn aus Schriftmetall oder Ni aus Lötzinn, schm. man die Metalle ein u. hält sie bei möglichst tiefer Temp., um die unlösl. Verunreinigungen auszuscheiden. Dabei schäumt man die Schmelze ständig ab, damit stets eine blanke Oberfläche geschaffen wird. Eine Durchrührung des Bades soll vermieden werden. Man kann z. B. die Oberfläche mit einem sich um eine senkrechte Achse drehenden Schaber oder dgl. bestreichen, der die Krätze ständig an den Rand schiebt. Beispiel: 68 kg Schriftmetall mit 12(%) Sb, 4 Sn u. 0,0016 S wurde während 40 Min. bei 240—270° abgeschäumt. Die Oberfläche betrug 200 cm^2 . Der Schaber bestrich eine Kreisfläche mit einem Durchmesser von 18 cm bei einer Drehzahl von 25 in der Minute. Bei einem Krätzeanfall von ca. 1 war der S-Geh. auf 0,0005 gesunken. (A. P. 2 348 719 vom 1/11. 1941, ausg. 16/5. 1944.)

GEISSLER. 6429

American Metal Co., Ltd., New York, N. Y., übert. von: **Thomas R. Jones**, Woodbridge, N. J., V. St. A., *Entleeren von Zinn* durch Chlorieren des Pb-Geh. mit $SnCl_2$. Zur Verhinderung eines Rücklaufs der Rk.: $Pb + SnCl_2 = PbCl_2 + Sn$ entfernt man ständig die auf der Sn-Schmelze sich bildende Mischung aus beiden Chloriden, dest. aus der Mischung das $SnCl_2$ ab u. bringt es auf die Schmelze erneut zur Einwirkung. Das Verf. eignet sich in erster Linie für die Verarbeitung Pb-armer Zinnschmelzen. In diesen wird der Pb-Geh. auf $<0,05\%$ gesenkt. Man arbeitet zweckmäßig in einem luftdicht abgeschlossenen, mit einem kräftigen Rührer versehenen Schmelzkessel, aus dem die fl. Chloridmischung ständig in eine Retorte aus Cu oder Hasteloy abfließt. In dieser wird

das SnCl₂ bei 650—800° verflüchtigt. Die Dämpfe leitet man in den Kessel zurück, wo sie auf der bei 240—320° gehaltenen Schmelze niedergeschlagen u. von den durch das Rührwerk verursachten Trichtern in das Bad eingezogen werden. (A. P. 2 280 706 vom 20/3. 1941, ausg. 21/4. 1942.)

GEISSLER. 6429

René Perrin, Paris, Frankreich, *Entbleien von Zinn oder Zinnlegierungen*, bes. Lagermetallen, mit SnCl₂. Zur Erzielung einer gleichmäßigen u. vollkommenen Reinigungswrkg. werden unreines Metall u. Reinigungsmittel bei einer Temp., die über der optimalen Reaktionstemp. liegt, derart innig vermischt, daß in allen Teilen der Schmelze gleichmäßige Temp. herrscht, worauf man die M. langsam auf eine Temp. abkühlt, die nur wenig über dem F. liegt, bei der die Rk. die geringste rückläufige Tendenz zeigt. Beispiel: 26 kg SnCl₂ wurden bei 275° mit 200 kg Sn, das 1,62% Pb enthielt, in einer elekt. beheizten Drehtrommel vermischt. Nach 10 Min. war die Temp. auf 270° gesunken, bei der die Schmelze 2 Min. belassen wurde. Der Pb-Geh. des Sn war auf 0,35% abgefallen. Nach einer weiteren Behandlung mit 13% SnCl₂ bei 250° betrug der Pb-Geh. nur noch 0,08%. (A. P. 2 356 529 vom 7/6. 1940, ausg. 22/8. 1944. F. Prior. 19/6. 1939.)

GEISSLER. 6429

Nassau Smelting & Refining Co., Inc., New York, N. Y., übert. von: **Louis Scott Deitz jr.**, Westfield, N. J., V. St. A., *Aufarbeiten von nichtmetallischen antimonhaltigen Zinn-Blei-Rückständen*, die gegebenenfalls auch Cu enthalten können, z. B. Laugungsrückständen, die bei der Entzinkung von Verblaseoxyden mit H₂SO₄ erhalten wurden. Das bis ca. 5% Sb enthaltende Gut wird mit Alkalicarbonat geröstet u. aus dem Röstgut Sb mit Alkalicarbonatlg. ausgelaugt. Aus der Lauge fällt man Sb hydrolyt. u. verarbeitet den Nd. auf Sb. Bei Verarbeitung von Cu-haltigem Gut wird dieses zuerst ohne Carbonatzuschlag geröstet u. aus dem Röstgut Cu mit H₂SO₄ gelaugt. Das verbleibende Gut wird nach Zuschlag von ca. 50% Na₂CO₃ bei ca. 650° geröstet u. dann mit 10—15% ig. Na₂CO₃-Lsg. gelaugt. Den Rückstand verschmilzt man auf Pb-Sn-Lote oder Lagermetalle. (A. P. 2 325 176 vom 5/12. 1941, ausg. 27/7. 1943.)

GEISSLER. 6429

Bell Telephone Laboratories, Inc., New York, N. Y., übert. von: **Howard T. Reeve**, Millburn, N. J., V. St. A., *Legierung für Schmelzsicherungen* besteht aus 40—60, vorzugsweise 50—52 (%) Sn, 20—35, vorzugsweise 27—30 Cd, 15—25, vorzugsweise 17—18 Ag u. 2—5, vorzugsweise 2,6—3 Cu. Die Legierung zeichnet sich durch verhältnismäßig hohe Festigkeit aus u. ermöglicht die Herst. von dünnen Bändern oder dgl. Sie ist widerstandsfähig gegen Feuchtigkeit u. atmosphär. Korrosion. Ihr F. beträgt ca. 200°. Die aus den Legierungen hergestellten Sicherungen ertragen bestimmte Stromstärken u. schm. bei ihrer Steigerung nach gewisser Zeit durch. Beispiel: Eine Sicherung aus einem ca. 4 cm langen Band mit einem Querschnitt von 0,15 × 0,03 mm, das eine Belastung von 50 g aushielt, ertrug eine Stromstärke von 0,5 Amp länger als 3 Stdn., während sie bei 0,5 Amp in < 210 Sek. durchschmolz. (A. P. 2 293 762 vom 11/10. 1941, ausg. 25/8. 1942.)

GEISSLER. 6429

Joseph T. Terry, Rosemead, Calif., V. St. A., *Schwimmaufbereitung oxydischer Blei-Erze* (Sulfate, Carbonate), die Au u. Ag in feiner Verteilung enthalten. Die Erze werden mit einer wss. Cyanidlg. (0,1% NaCN), die gegebenenfalls zur Verhinderung einer Zers. des Cyanids ein Alkali, z. B. Na₂CO₃, enthält, zu einer Trübe vermahlen, aus der man die edelmetallhaltige Cyanidlg. entfernt. Aus dem Rückstand wird mit einer wss. Lsg. von Na₂S (0,1—0,25% bezogen auf die Erzmenge) eine neue Trübe hergestellt, die mit Kaliumäthylxanthat u. die Flotation beschleunigenden Mitteln (Kiefernöl oder Kresylsäure) flотиert wird. Es wird angenommen, daß sich auf den Pb-Verbb. bei der Cyanidbehandlung schwer lösl. Pb-Cyanid bildet, das durch das Na₂S in Pb-Sulfid übergeführt wird, wodurch das Aufschwimmen erleichtert wird. (A. P. 2 278 027 vom 1/5. 1940, ausg. 31/3. 1942.)

GEISSLER. 6431

American Smelting and Refining Co., New York, N. Y., übert. von: **Carl O. Hershey** und **Luther J. Buck**, Alton, Ill., V. St. A., *Bleigewinnung* durch Röst-Reaktionsschmelzen auf dem Schott. Herd. Die gegebenenfalls mit inertem Gas gemischte Luft dient, bevor sie auf die Beschickung zur Einw. gebracht wird, zur Kühlung der mit Kühlrippen versehenen Herdrückwand u. der Düsen. Durch die Vorerhitzung der Luft wird an Brennstoff gespart u. außerdem das Pb-Ausbringen erhöht u. die Menge an Pb-Rauch u. Schlacke vermindert. (A. P. 2 223 211 vom 13/7. 1939, ausg. 26/11. 1940.)

GEISSLER. 6431

American Metal Co., Ltd., New York, N. Y., übert. von: **Walter T. Monson**, Newark, **Harold L. Humes**, Princeton, und **Richard P. E. Hermsdorf**, Roselle, N. J., V. St. A., *Bleiraffination*. Zur Entfernung von Sb wird die Pb-Schmelze mit Bleiglätte oder PbO-haltiger Schlacke so lange innig vermischt, bis Gleichgewicht zwischen dem Sb-Geh. in Schlacke u. Metall eingetreten ist. Die Schlacke wird dann entfernt u. durch neue Glätte oder Schlacke ersetzt, die weitere Sb-Mengen aus dem an Sb entarmten Metall aufzunehmen vermag. Man benutzt die Schlacken so oft, bis ihr Sb-Geh. auf > 70% angestiegen ist.

Die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Metall u. Schlacke sind aus einem beigefügten Schaubild zu entnehmen. Bei intensiver Rührung ist das Gleichgewicht in 10—30 Min. zu erreichen. Beim Arbeiten bei ca. 590° in einem 40 t-Kessel mit einem Durchmesser von ca. 2,20 m u. einem Rührer mit ca. 25 cm Durchmesser, der 1700 Umdrehungen in der Min. machte, konnte man bei einer Herabsetzung des Sb-Geh. im Pb-Bad von 6 auf 1,9% ca. 1270 kg Sb in der Stde. entfernen. (A. P. 2 335 569 vom 18/3. 1942, ausg. 30/11. 1943.)

GEISSLER. 6431

Capper Pass & Son Ltd., Bristol, übert. von: **Paul Gottlieb Julius Gueterbock**, Abbots Leigh b. Bristol, und **Arthur Edward Baxter**, Bristol, England, *Elektrolytische Bleiraffination*. Werkblei, aus dem in üblicher Weise auf feuerflüssigem Wege Cu, Sn, Sb u. As entfernt worden sind u. das noch Au, Ag u. Bi enthält, wird in Anoden vergossen u. in eine wss. alkal. Lsg. einer 2wertigen Pb-Verb. (PbO, PbCO₃, PbSO₄) elektrolysiert, die einen mehrwertigen Alkohol, z. B. Glycerin oder Äthylenglykol, enthält. Durch den organ. Zusatz wird die Löslichkeit der Pb-Verb. gesteigert. Zur Erzielung von Ndd. höherer D. kann man dem Elektrolyten außerdem noch Alizarin oder Saponin zusetzen. (A. P. 2 352 625 vom 26/2. 1941, ausg. 4/7. 1944. E. Prior. 28/3. 1940.)

GEISSLER. 6431

American Metal Co., Ltd., New York, N. Y., übert. von: **Walter T. Manson**, Newark, N. J., V. St. A., *Entzinken von Blei*, das außer Zn keine weiteren Verunreinigungen enthält (PARKES-Blei). Die Schmelze wird bei 540—650° unter kräftigem Rühren mit Bleiglätte u. gegebenenfalls Luft behandelt. Beim ausschließlichen Arbeiten mit Glätte verwendet man eine nichtoxydierende Atmosphäre (CO₂). Beim Arbeiten mit Glätte u. Luft wird Glätte nur am Anfang zugesetzt. Die am Ende der Behandlung anfallende zinkarme Glätte dient als erste Glätte bei der nächsten Charge. Die Oxyde enthalten mindestens 25% Zn. (A. P. 2 344 629 vom 11/2. 1942, ausg. 21/3. 1944.)

GEISSLER. 6431

American Smelting and Refining Co., New York, übert. von: **Yurii E. Lebedeff**, Metuchen, N. J., V. St. A., *Entwismutieren von Blei*. Der Pb-Schmelze setzt man Zn in einer Menge von 0,015—0,2, vorzugsweise 0,03—0,1% zu, worauf man mit Ca u. Sb in üblicher Weise entwismutiert. Aus einem Pb mit 0,21% Bi wurde der Bi-Geh. bis auf 0,0019% entfernt. Bei der Entwismutierung von PARKES-Blei wird die Entsilberung so geleitet, daß die entsprechende Zn-Menge im Pb verbleibt. (A. P. 2 300 939 vom 30/9. 1941, ausg. 3/11. 1942.)

GEISSLER. 6431

National Lead Co., New York, übert. von: **Joseph C. Dittmer**, St. Albans, N. Y., V. St. A., *Entwismutieren von Blei oder Bleilegierungen*. Die Metallschmelze wird mit einem Alkali- oder Erdalkalimetall, vorzugsweise Na, in Ggw. eines NaOH-haltigen Flußmittels, das frei ist von KOH u. zur Herabsetzung seines F. NaCl oder Na₂CO₃ enthalten kann, innig verrührt. Das gebildete Wismutid wird von dem Flußmittel aufgenommen u. so aus dem Pb entfernt. Nach genügender Anreicherung an Bi kann man das NaOH aus dem Flußmittel auslaugen, wobei Bi pulverförmig zurückbleibt. Die NaOH-Lsg. bringt man auf fl. Pb zur Einw., um Na zu entfernen. Die dabei erhaltene NaOH-Schmelze dient zum Entwismutieren. Man kann auch das verbrauchte Flußmittel mit SiO₂ u. C auf Rohwismut u. Schlacke schmelzen. (A. P. 2 365 177 vom 19/3. 1942, ausg. 19/12. 1944.)

GEISSLER. 6431

National Lead Co., New York, N. Y., V. St. A., übert. von: **Carleton Henry Smith**, Montreal, Quebec, Kanada, *Entfernung von Cadmium aus Schrifmetall, Lötinn und ähnlichen Werkstoffen*. In die Legierungsschmelze wird S eingerührt. Dabei bildet sich eine Krätze, die das gesamte Cd aufnimmt. Eine Entfernung von etwa vorhandenem Cu kann man dadurch verhindern, daß man den S bei verhältnismäßig niedriger Temp. zusetzt u. dann die Temp. auf 450—500° steigert. Beispiel: In 2050 lbs (930 kg) einer Pb-Legierung mit 23(%) Sb, 13 Sn, 0,46 Cd u. 0,5 Cu wurden 3 lbs (1,36 kg) S (ca. 32% des Cd) eingerührt. Die Temp. wurde bis auf 500° gesteigert. Man erhielt 74 lbs Krätze (33,6 kg). Der Cu-Geh. in der Cd-freien Legierung war unverändert. Ihre Menge betrug 1975 lbs (900 kg = 97% der Ausgangslegierung). (A. P. 2 286 017 vom 26/2. 1941, ausg. 9/6. 1942.)

GEISSLER. 6431

American Smelting & Refining Co., New York, N. Y., übert. von: **Albert A. Smith jr.**, Metuchen, N. J., V. St. A., *Blei-Legierung* für Lötzwecke besteht aus 5—30(%) Sn, 0,5 bis 2,5 Ag, Rest Pb. Vor den bin. Ag-Pb-Loten zeichnet sich die Legierung durch tieferen F. u. höhere Kriechfestigkeit aus. Außerdem kann man mit der gleichen Lotmenge eine größere Fläche benetzen. (A. P. 2 306 667 vom 13/2. 1942, ausg. 29/12. 1942.)

GEISSLER. 6431

American Smelting and Refining Co., New York, N. Y., übert. von: **Samuel Turkus**, East Orange, N. J., V. St. A., *Blei-Legierung* für Lote besteht aus 5—40(%) Sn, 0,5—5 Ag, 1—10 Bi, Rest Pb. Ein geeignetes Lot besteht z. B. aus 15 Sn, 1,5 Ag, 78,5 Pb. Die Benetzungsfähigkeit der Legierung ist nicht so günstig wie bei einem 40—60-Sn-Pb-Lot,

doch besser als bei dem entsprechenden Pb-Ag-Lot. Sie dient als vollwertiger Ersatz für zinnreichere Lote. Nach A. P. 2 306 676 wird zur Verbesserung der Festigkeit Sb in Mengen von 0,25—3 zugesetzt. Der Bi-Geh. in diesen Legierungen liegt bei 0,3—5. (A. PP. 2 306 675 vom 13/2. 1942 u. 2 306 676 vom 6/6. 1942, beide ausg. 29/12. 1942.) GEISSLER. 6431

Anaconda Wire and Cable Co., New York, übert. von: **Gunnard E. Johnson**, Hammond, Ind., und **William H. Bassett jr.**, Searsdale, N. Y., V. St. A., *Blei-Legierung* für Kabelmäntel besteht aus 0,02—1 As, 0,02—1 Bi, Rest Pb. Cu darf bis auf die geringen Mengen, die in Handelsblei enthalten sind, nicht zugegen sein. Durch As werden Härte u. Festigkeit, durch Bi die Geschmeidigkeit erhöht. Die aus der Legierung hergestellten Kabelmäntel halten, ohne zu reißen, auch stärkere Belastungen durch die Ölfüllung aus. (A. P. 2 300 788 vom 13/12. 1940, ausg. 3/11. 1942.) GEISSLER. 6431

American Smelting and Refining Co., New York, N. Y., übert. von: **Albert J. Phillips**, Plainfield, und **Albert A. Smith jr.**, Metuchen, N. J., V. St. A., *Blei-Legierung* für Kabelmäntel u. Bedachungszwecke besteht aus 0,001—0,009 (%) Ca, 0,001—0,009 Mg, ≤ 3 Sn, Rest Pb. Die Legierung ist weich u. duktil. Sie besitzt dabei hohe Ermüdungs- u. Kriechfestigkeit. Zur Erhöhung der Steifigkeit kann man geringe Mengen Cu zusetzen. Bi bis 0,02 ist nicht schädlich. (A. P. 2 306 899 vom 28/2. 1942, ausg. 29/12. 1942.) GEISSLER. 6431

Bell Telephone Laboratories, Inc., New York, übert. von: **George M. Bouton**, Lynbrook, N. Y., und **Earle E. Schumacher**, Maplewood, N. J., V. St. A., *Blei-Legierung* für Kabelmäntel besteht aus 0,25(%) Sb, Rest Pb. Im Gegensatz zu den üblichen vergüteten Pb-Legierungen für Kabelmäntel mit ca. 1 Sb liegt bei den neuen Legierungen das Sb nur in fester Lsg. vor. Infolgedessen finden bei diesen Legierungen im Laufe der Zeit keine Änderungen der Festigkeitswerte statt. Außerdem treten bei ihnen Rekrystallisationserscheinungen bei Verformungen des Kabelmantels im Gebrauch nicht auf u. damit auch kein Abfall der Festigkeit an den verformten Stellen. Die Festigkeit der Legierungen ist bedeutend höher als die von Pb (2200—2400 gegenüber 1600—1900 lbs./sq. in., entsprechend 1,55—1,69 bzw. 1,12—1,34 kg/mm²). Die Werte für Legierungen mit ca. 1% Sb liegen bei 2600—3000 lbs./sq. in. (1,83—2,10 kg/mm²). Zur Herst. der Legierung kann man Werkblei mit <0,25 Bi, <0,1 Sn, <0,1 Cu u. <0,02 Ag verwenden. Die Menge dieser Elemente darf jedoch nicht so groß sein, daß die Löslichkeitsgrenze des Sb überschritten wird. (A. P. 2 277 627 vom 2/7. 1938, ausg. 24/3. 1942.) GEISSLER. 6431

Robert J. Shoemaker, Chigaco, Ill., V. St. A., *Bleilegierung für Lager* besteht aus 0,05—2(%) Ca, 2,2—10 Sn, Rest Pb. Nach A. P. 2 264 252 können außerdem noch 0,5 bis 5 Cd zugegen sein. Die Legierungen sind, bedingt durch den Geh. an Sn, widerstandsfähig gegen den Angriff von Oxydationsprodd. des Schmieröls. Ca erhöht die Verschleiß- u. Schlagfestigkeit. Falls es auf bes. hohe Härte ankommt, kann man 0,1—1 Hg oder Ag, Ba, Sr, Cu oder Mn in etwa den gleichen Mengen zusetzen. Durch Zusatz von 0,02 bis 0,15 Al vermeidet man eine Oxydation des Ca beim Schmelzen der Legierung. Cd verhindert, bes. bei im Schleuderguß hergestellten Lagern, ein Ausseigern des Ca. Außerdem wird eine Erweichung der Legierung beim Erhitzen auf höhere Temp. vermieden. Bei Lagerauskleidungen, deren Sn-Geh. an der unteren Grenze der angegebenen Spanne liegt, kann man die Lagerfläche verzinnen. (A. PP. 2 264 251 vom 24/7. 1940 u. 2 264 252 vom 23/5. 1941, ausg. 25/11. 1941.) GEISSLER. 6431

Indium Corp. of America, übert. von: **William S. Murray**, Utica, N. Y., V. St. A., *Lager* besteht aus einer Stützschaale aus Stahl oder dgl., auf die eine < 2,5 mm dicke Schicht aus einer Pb-In-Legierung mit 0,05—10% In dadurch aufgebracht ist, daß man die Schale mit dem fein verteilten Legierungspulver oder Pb-Teilchen mit einem In-Überzug bedeckt u. sie dann, gegebenenfalls unter Druck, in nichtoxydierender Atmosphäre erhitzt, bis eine feste Verb. zwischen den Teilchen u. der Stützschaale eingetreten ist. Zur Härtesteigerung kann die Legierung Zusätze von Cd, Cu, Ag, Sn, Zn oder Zn erhalten. Je nach der Art der Zusätze liegt die Erhitzungstemp. bei 150—900°. Die Auskleidung zeichnet sich durch hohe Ermüdungsfestigkeit u. hohen Korrosionswiderstand aus. Auf die gleiche Weise kann man auch Überzüge auf Drucktypen oder -platten, Führungsstangen oder andere Gegenstände aufbringen, die hohen Widerstand gegen Verschleiß u. a. mechan. u. chem. Beanspruchungen besitzen müssen. (A. P. 2 325 071 vom 30/11. 1940, ausg. 27/7. 1943.) GEISSLER. 6431

American Smelting and Refining Co., New York, N. Y., übert. von: **Albert A. Smith jr.** und **Paul A. Beck**, Metuchen, N. J., V. St. A., *Blei-Legierung* besteht aus 0,2—3 (%) Sb, 0,2—5 Zn, 2—7 Sn, Rest Pb. Die Summe der Geh. an Zn u. Sn soll 3 übersteigen. Die Legierung dient für Überzüge, bes. auf Fe-Blechen, als Ersatz für Pb-Sn-Legierungen mit hohem Sn-Geh. (70%; terne plate). Sie ist, wie diese, korrosionsbeständig. Die bes. für Bedachungszwecke geeigneten Bleche sind tiefziehfähig. (A. P. 2 298 237 vom 7/3. 1941, ausg. 6/10. 1942.) GEISSLER. 6431

E. I. du Pont de Nemours & Co., übers. von: **Alfred Parmelee, Joseph L. Stecher**, Wilmington, Del., und **Harry H. Fisher**, Baton Rouge, La., V. St. A., *Herstellung einer Blei-Natrium-Legierung mit 90% Pb und 10 Na* (entsprechend der Formel PbNa) für die Darst. von Tetraalkylbleiverbb., die als Antiklopfmittel in Motorbrennstoffen Verwendung finden. Von der für die Legierungsherst. benötigten Pb-Menge werden 15–60% in ein mit einem Rührwerk versehenes Reaktionsgefäß gegossen, das eine genaue Temperaturregelung der Schmelze ermöglicht. In diese Schmelze gießt man den Rest des Pb gleichzeitig mit dem Na allmählich unter ständigem Rühren ein. Auf 1 Teil Na sollen 7,65 bis 3,6 Teile Pb eingegossen werden. Die Temp. wird zwischen 367 u. 425° gehalten. Das Verf. ermöglicht eine schnelle Legierungsbldg., ohne daß Pb-Na-Verbb. mit höherem F. entstehen (Na₄Pb, Na₃Pb₂, Na₂Pb), die erstarren u. nur mit Schwierigkeiten wieder aufgeschmolzen werden können. Außerdem vermeidet man eine Na-Verflüchtigung. (A. P. 2 276 031 vom 13/6. 1941, ausg. 10/3. 1942.) **GEISSLER. 6431**

American Lurgi Corp., New York, N. Y., V. St. A., übers. von: **Johann Siegens, Goslar, und Oskar Roder**, Langelsheim, Deutschland, *Herstellung von Erdalkalimetalle enthaltenden Blei-Legierungen*. Das Erdalkalimetall wird dem mit einem halogenidhaltigen Flußmittel bedeckten Pb-Bad in Form eines Carbides zugesetzt. Zur Beschleunigung der Rk. führt man in das Flußmittel zusammen mit dem Carbid oder vor diesem metall. Al, vorzugsweise in Granalienform, in Mengen von < 1% ein. Beispiel: 10–12 t Pb-Schmelze wurden mit 1700 kg eines aus 88(%) CaCl₂ u. 12 CaF₂ bestehenden Flußmittels bedeckt, worauf man 25–30 kg Al-Granalien u. 1250 kg CaC₂ einführte. Nach 3–4 Stdn. war die Rk. vollendet. Das Pb enthielt 6 Ca. Bei einer Charge ohne Al-Zusatz dauerte die Rk. 8–9 Stunden. Der Ca-Geh. im Pb betrug nur 4–5. (A. P. 2 290 296 vom 10/2. 1940, ausg. 21/7. 1942. D. Prior. 20/2. 1939.) **GEISSLER. 6431**

William E. Greenawalt, Denver, Colo., V. St. A., *Verhüttung fein verteilter Erze*, bes. sulfid. Cu-Erze oder Fe-Erze. Cu-Konzentrate werden getrocknet u. auf ca. 204–316° vorerhitzt, worauf man sie durch einen schachtförmigen Ofenraum fallen läßt, in dem sie während des freien Falls geröstet werden. Das Röstgut führt man bei einer Temp. von 650–750° in einen Flammofen über, in dem es geschmolzen wird. Die Abgase des Flammofens leitet man in den Röstschaftofen, nachdem ihnen gegebenenfalls ein Teil ihrer Wärme zur Lufterhitzung oder Dampferzeugung entzogen wurde. Der Wärmebedarf für die Trocknung u. Vorerhitzung der Konzentrate wird durch die Abgase des Röstofens gedeckt, indem man die Konzentrate in dünner Schicht über die Decke der langgestreckten Staubkammer des Ofens führt. Das in der Staubkammer abgeschiedene feine Röstgut wird auf die Seitenwände des Flammofens beschickt, während man das gröbere Gut aus dem Röstschaftofen am Beschickungsende in den Flammofen fallen läßt. Bei feinen Fe-Erzen wird in dem Schachtofen eine weitere Erhitzung u. teilweise Red. des getrockneten u. vorerhitzten Gutes vorgenommen, indem man ihm vor oder nach dem Trocknen Koks pulver zusetzt. Man kann auch KW-stoffe (Gas oder Öl) in den Erzstrom einführen, der den Ofen bei 1100–1370° verlassen soll. Bei einer bedeutenden Einsparung von Brennstoff werden die Verstaubungsverluste auf ein Minimum herabgesetzt. (A. P. 2 307 459 vom 8/2. 1941, ausg. 5/1. 1943.) **GEISSLER. 6433**

National Carbon Co., Inc., N. Y., übers. von: **George W. Heise**, Rocky River, und **Erwin A. Schumacher**, Lakewood, O., V. St. A., *Elektrolytische Gewinnung von Eisen oder Kupfer aus ihren Chlorürlösungen*. Sulfid. Fe- oder Fe-Cu-Erze oder Fe-Abfälle werden mit FeCl₃-Lsg. gelaugt. Die gebildete FeCl₂-Lsg. wird bei einem pH von nicht > 1 unter Benutzung einer hohlen Anode aus einem porösen C-haltigen Stoff mit einer Porigkeit von 40–70% (errechnet aus dem Verhältnis von scheinbarer zu wirklicher D.) elektrolysiert. Außerdem wird für den Anodenwerkstoff eine Mindestmenge an Luftdurchlässigkeit gefordert. Die an der Anode gebildete FeCl₃-Lsg. wird durch die Anodenwand hindurch abgelaugt u. auf frisches Gut zur Einw. gebracht. Zur Herst. der Anode benutzt man zerkleinerten Koks, Graphit oder Holzkohle u. ein Bindemittel, z. B. Pech, das bei der Verfestigung einen Stoff mit gleichmäßig verteilten feinen Poren ergibt. In ähnlicher Weise arbeitet man bei Cu-haltigen Erzen, die mit CuCl₂-NaCl-Lsgg. gelaugt werden. Außer Chloriden kommen auch noch andere Salze in Betracht, z. B. Ferrisulfat. Man erreicht hohe Stromausbeuten. (A. P. 2 273 036 vom 17/12. 1938, ausg. 17/2. 1942.) **GEISSLER. 6433**

American Smelting and Refining Co., New York, N. Y., übers. von: **Karl A. Lindner**, Plainfield, N. J., V. St. A., *Kupferelektrolyse*. Zur Regelung des As- u. Sb-Geh. des Elektrolyten wird in üblicher Weise ein Teil desselben abgezweigt u. aus ihm in einer Reinigungszelle mit unlösl. Anoden ein schlammförmiges Kathodenmetall niedergeschlagen, das neben Cu erhebliche Mengen an As u. Sb enthält. Um aus dem unreinen Metall As- u. Sb-freie Anoden herzustellen, röstet man das Gut unter oxydierenden Bedingungen bei Temp., bei denen ein Sintern noch nicht eintritt (260–620°). Hierbei werden die Haupt-

menge des Sb (90%) u. ein beträchtlicher Teil des As (40%) verflüchtigt. Der Rückstand wird dann mit einer Ätzalkalilauge, die auch Alkalisulfide enthalten kann, gelaugt, wobei das gesamte As entfernt wird. Das gereinigte Gut wird in üblicher Weise auf Anoden verschmolzen. (A. P. 2 329 775 vom 19/3. 1940, ausg. 21/9. 1943.) GEISSLER. 6433

General Electric Co., übert. von: **Richards A. Harrington**, Schenectady, N. Y., V. St. A., *Vergütung von Kupfer-Legierungen* aus 0,2–3% Zr, Rest Cu. In den ausgehärteten Legierungen werden durch eine Wärmebehandlung (Abschrecken von der Anlaßtemp. in W. oder Öl) oder durch eine mechan. Behandlung (Kaltverformung) Spannungen erzeugt, worauf man ein zweites Mal bei einer Temp. anläßt, die unterhalb der liegt, die bei der 1. Anlaßbehandlung angewendet wurde u. die die Rekrystallisationstemp. nicht überschreitet. Während Härte u. Festigkeit durch die 2. Anlaßbehandlung nur wenig verändert werden, tritt eine beträchtliche Steigerung der Elastizitäts- u. Proportionalitätsgrenze, Dehnung, elektr. Leitfähigkeit u. der Schlag- u. Ermüdungsfestigkeit ein. Nach der Beschreibung werden durch das doppelte Anlassen Verbesserungen auch bei anderen Cu-Legierungen, sowie bei Al-Legierungen erreicht. (A. P. 2 275 188 vom 1/8. 1940, ausg. 3/3. 1942.) GEISSLER. 6433

Westinghouse Electric & Mfg. Co., East Pittsburgh, übert. von: **James M. Kelly**, Trafford, Pa., V. St. A., *Herstellung vergübarer Kupfer-Legierungen*. Um einen unkontrollierbaren Verlust an Vergütungsmetall durch Oxydation durch im Cu enthaltenen O zu verhüten, desoxydiert man die Cu-Schmelze vor Zugabe der Vergütungszusätze mit W, vorzugsweise elementar in Pulverform oder als Vorlegierung (Ferrowolfram). Das W sinkt im Cu unter u. läßt sich leicht in der Schmelze verteilen. Weder W noch sein Oxyd werden vom Cu gelöst. Das gebildete WO₃ steigt als gelbes Pulver an die Badoberfläche u. verdampft. Nach dem Einschmelzen des Cu in leicht oxydierender Atmosphäre u. Zusatz von CuO zur Oxydation von aufgenommenem H setzt man bis zu 1% W-Pulver mit einer Feinheit von nicht über 100 Maschen zu. (A. P. 2 307 512 vom 5/11. 1941, ausg. 5/1. 1943.)

GEISSLER. 6433

Oskar Summa, Hettstedt, Südharz, *Blankglühen von Gegenständen aus Kupfer-Silicium-Legierungen* in nichtoxydierender Atmosphäre. Zum Schutz der Gegenstände vor Oxydation durch die Ofengase werden sie mit einer pulverförmigen Cu-Si-Legierung bedeckt. Legierungen mit > 20% Si besitzen die zur Zerkleinerung erforderliche Sprödigkeit. Auch Einpacken in Al-Si-Legierungspulver bietet ausreichenden Schutz. Der durch Diffusion gebildete Al-Überzug schützt die Legierung auch bei späteren Angriffen. Die Gegenstände können in die Pulver eingepackt werden oder mit einer Paste bedeckt werden, die aus den Pulvern u. Öl, Fett oder anderen reduzierenden Mitteln hergestellt wurde. (A. P. 2 305 831 vom 9/2. 1940, ausg. 22/2. 1942. D. Prior. 6/2. 1939.) GEISSLER. 6433

Electro Metallurgical Co., übert. von: **Felix B. Litton** und **Alan U. Seybolt**, Columbus, O., V. St. A., *Kupfer-Legierung* besteht aus 10–20(%) Ni, 30–45 Zn, 2–4 P, Rest Cu. Das Verhältnis von Ni:P soll zwischen 3:1 u. 5:1 liegen. Die einen niedrigen F. (ca. 800°) aufweisenden Legierungen dienen als Härtlote u. zur Herst. von Schweißstäben. Man kann sie auch als Spritzgußlegierungen verwenden. Sie ergeben feste, geschmeidige Verb., benetzen Stahl u. Cu-Legierungen u. besitzen gutes Ausbreitungsvermögen (spreading properties). Von der Unterlage platzen sie auch beim Biegen nicht ab. Durch Zusatz kleiner Mengen Ag (< 3) u. Sn (< 1) kann man den F. der Legierung noch weiter herabsetzen. (A. P. 2 307 051 vom 1/11. 1941, ausg. 5/1. 1943.)

GEISSLER. 6433

IX. Organische Industrie.

Frant Cuta, Böhmen-Mähren, *Herstellung von wasserfreiem Alkohol*. Das Verf. nach BARBET zur Entwässerung von 95,6%ig. A. im Vakuum wird dadurch verbessert, daß man mit einer Siphonapp. arbeitet u. das Vakuum durch eine an den Siphon angeschlossene Pumpe streng konstant hält. Außerdem wird das abdestillierende W. benutzt, um den wasserhaltigen A. vorzuwärmen. Der nach dem Verf. gewonnene A. ist so rein, daß er als Brennstoff für Explosionsmotoren verwendet werden kann. Das Verf. ist auch zur Entfernung geringer Spuren von W. aus KW-stoffen geeignet. (F. P. 896 556 vom 16/7. 1943, ausg. 26/2. 1945.)

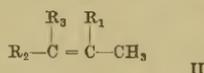
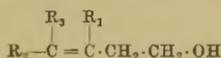
KALIX. 444

Standard Alcohol Co. und **John A. Patterson**, V. St. A., *Reinigung von organischen Flüssigkeiten*, bes. Entfernung von Verunreinigungen aus Rückständen der azotropen Entwässerung von einwertigen Alkoholen mit bis zu 5 C-Atomen. Wenn man zu den Rückständen eine konz. Lsg. der niedriger sd. Verunreinigungen gibt, kann man die höher sd. Stoffe durch Extraktion mit Lösungsmitteln leicht abtrennen. So kann man z. B., falls die ersten Destillate sich in 2 Phasen scheiden, die ziemlich wasserfreie Phase den Rückständen zufügen u. das Gemisch mit einem gegenüber der organ. Fl. oder den Verunreinigungen selektiven Lösungsm. extrahieren. Im Falle der niedrigen einwertigen

Alkohole ist das bevorzugte selektive Lösungsm. Wasser. — Beispiel für die Reinigung des Destillationsrückstandes von sek. Butylalkohol: Vorr. für die kontinuierliche Gestaltung des Verfahrens. (F. P. 917 263 vom 13/11. 1945, ausg. 31/12. 1946. A. Prior. 17/12. 1941.) DONLE. 446

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Abtrennung höherer Alkohole aus ihren Gemischen mit Kohlenwasserstoffen*. Solche Gemische entstehen z. B. bei der Herst. von Alkoholen durch partielle Chlorierung von KW-stoffen u. Hydrolyse der sich bildenden Chloride; oder bei der Umsetzung höherer Olefine mit CO u. H₂ in Ggw. von Katalysatoren u. gegebenenfalls Hydrierung der Reaktionsprodd.; oder bei der Oxydation von KW-stoffen mit Luft u. dgl. u. Behandlung der Oxydationsprodd. mit H₂ (Red. von nicht alkoh. Verb., wie Ketonen, Säuren, Estern usw.). Man extrahiert zunächst mittels wss. Lsgg. von organ. Oxyverb., z. B. mindestens 20% W. enthaltendem Methanol, wäscht dann in einer 2. Stufe den nicht gelösten Anteil der Gemische mit dem gleichen Lösungsm. oder einem anderen Lösungsm. der gleichen Art, das aber nun weniger W., z. B. 5%, enthält, u. führt den so extrahierten Teil, gegebenenfalls zusammen mit dem Lösungsm., der 1. Stufe zu. — Beispiel für die Zerlegung einer Gasölfraction aus der CO-Hydrierung im kontinuierlichen Gegenstromverfahren. (F. P. 906 233 vom 2/8. 1944, ausg. 27/12. 1945. D. Prior. 16/4. 1943.) DONLE. 449

Standard Oil Development Co., V. St. A., *Ungesättigte Alkohole* von der allg. Formel I worin R₁ Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkaryl-, R₂ u. R₃ eins der gleichen Radikale oder H bedeuten kann, lassen sich aus den entsprechenden tert. Olefinen mit 4–16 C-Atomen der Formel II durch Umsetzen mit CH₂O in Ggw. von wasserfreiem Metall-



halogenid (SnCl₂, ZnCl₂) oder eines Metallsalzes einer Halogen enthaltenden organ. Säure (Zn-Dichloracetat) als Katalysator in einem inerten Lösungsm. (Ac., Chf.) erhalten. — Aus *Isobutylene* u. Trioxymethylen erhält man so nach 7½std. Rühren bei Raumtemp. den *Isopropenyläthylalkohol*, Kp. 129–130°. (F. P. 887 731 vom 29/1. 1941, ausg. 22/11. 1943. A. Prior. 31/10. 1939.) GANZLIN. 471

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Umwandlung flüssiger oder gelöster Substanzen, die fest angeordnete Katalysatorschichten von oben nach unten durchströmen*. Man verd. die Menge des fl. Ausgangsstoffs oder seiner Lsg., die unter den gegebenen Bedingungen die maximale Ausbeute liefert, mit einer solchen Menge an aus dem Reaktionsbehälter entnommener Fl., daß sich gerade kein Rückstand im Katalysatorraum bildet, u. bringt den Geh. des Gemisches an fl. oder gelöstem Reaktionsbestandteil auf einen solchen, in Vorvers. zu bestimmenden Wert, daß unter den herrschenden Bedingungen maximale Ausbeuten anfallen. — Beispiel für die Umwandlung von *Formaldehyd* in *Butindiol*. (F. P. 906 116 vom 27/7. 1944, ausg. 24/12. 1945. D. Prior. 24/6. 1942.) DONLE. 481

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **James E. Lufkin**, Woodbury, N. J., V. St. A., *Nitrierung von Alkoholen*. Sek. oder tert. aliph. oder cycloaliph. Alkohole werden mit HNO₃ in Ggw. von *Essigsäureanhydrid* bei wenig erhöhter Temp. behandelt. Der Vorteil dieses Verf. gegenüber der üblichen Arbeitsweise mit HNO₃ + H₂SO₄ besteht darin, daß Nebenrkk. weitgehend ausgeschlossen werden. Man läßt z. B. in 908 g sek. Amylalkohol unter starkem Rühren gleichzeitig, aber getrennt voneinander, 796 g 98%ig. HNO₃ u. 1290 g I einfließen, wobei die Temp. auf 22–28° gehalten wird. Das Reaktionsgemisch wird in W. gegossen, das *Amylnitrat* abgetrennt u. gewaschen; Ausbeute 93%, bezogen auf HNO₃, Kp. 144–150°, D. 0,99. In gleicher Weise lassen sich tert. Amylalkohol, sek. Butylalkohol, Diäthylcarbinol u. Methylisobutylcarbinol nitrieren. (A. P. 2 396 330 vom 27/2. 1945, ausg. 12/3. 1946.) KALIX. 523

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Ungesättigte Amine* erhält man durch Einwirkenlassen von NH₃ oder von prim. oder sek. Aminen auf Verb. der Acetylenreihe, die einen ungesätt. aliph. Rest oder arom. Rest in α-Stellung zur Acetylenbindung enthalten. Ausgangsverb. zur Durchführung der Rk. sind: Diacetylen (I) u. seine Derivv., Diacetylamine, Vinylacetylen oder Phenylacetylen oder ihre organ. Substitutionsprodukte. — Behandelt man ein Gemisch von 292 g Diäthylamin, 200 cm³ Bzl. u. 1 g feinverteiltes Ag im Verlauf von 1½–2 Stdn. bei 45° mit 200 g gasförmigem I, so wird 150 g I absorbiert. Man dest. das Bzl. u. nicht umgesetzte Amin ab u. erhält ein rotbraunes Öl, aus dem man durch Dest. 106 g *Diäthylaminovinylacetylen*, Kp.₃ 42–45°, gewinnen kann. (F. P. 906 118 vom 27/7. 1944, ausg. 24/12. 1945. D. Prior. 7/11. 1942.) ROICK. 526

—, *Herstellung von Aminohalogenpropanolen* durch Einw. von unterchloriger oder unterbromiger Säure auf Allylamin oder seine Salze. — Leitet man z. B. in eine Lsg. von

20 (Teilen) salzsaurem Allylamin in 200 W. unter Kühlung 16 Chlor ein u. dampft unter vermindertem Druck ein, so erhält man 30 salzsaures Aminochlorpropanol = 96% der berechneten Menge, F. 117°. (D. R. P. 747 816 Kl. 12q vom 22/9. 1939, ausg. 16/10. 1944.)

GANZLIN. 528

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Dehydrierungsprodukten primärer oder sekundärer Alkohole mit mehr als 2 C-Atomen*, dad. gek., daß man ihre Dämpfe bei 200—450° über Katalysatoren leitet, die aus ZnO u. mineralischen Salzen von Alkali- u./oder Erdalkalimetallen durch Erhitzen auf Temp. >400° unter Zusatz von schwer reduzierbaren Metalloxyden (z. B. von Be, Mg, Al, Ti, V, Cr, Zr, Mo, Th, U, seltenen Erden) hergestellt werden. Geeignete Alkali- u. Erdalkalisalze sind die Chromate, Phosphate, Sulfate, Borate, Silicate; ferner die Salze von Heteropolysäuren, wie Phosphomolybdänsäure. Am besten bewähren sich die K-Salze. — Die Reaktionsprodd. bestehen aus Aldehyden, Ketonen, Äthern u. Estern u. enthalten nur geringe Mengen an sauerstofffreien oder teerigen Bestandteilen. — Z. B. behandelt man ZnO mit 4% K₃PO₄ in wss. Lsg., formt die M., trocknet sie bei 120°, calciniert sie 5 Stdn. bei 550° u. leitet über 365 g des so gewonnenen Katalysators bei 361° 120 g *n*-Butanol pro Stunde. Es bilden sich dabei *Butyraldehyd*, *Buttersäureäthylester*, *Butyläther* u. geringe Mengen an teerigen Prodd., CO₂ u. Butylen. — Weitere Beispiele für die Umsetzung von *sek. Butanol* zu *Methyläthylketon* (I) usw.; von *Isopropylalkohol* zu *Aceton*; von *2-Äthylhexanol*-(I) über einem aus ZnO, Al₂O₃, CaO, K-Chromat, -Sulfat u. -Hydroxyd hergestellten Katalysator zu *2-Äthylhexanal*-(I) u. einem Gemisch von Äthern u. Estern; von *Isobutanol* zu *Isobutyraldehyd* usw.; von *2-Äthylbutanol*-(I) zu *2-Äthylbutanal*-(I) usw.; von *sek. Butanol* zu I; von *Cyclohexanol* zu *Cyclohexanon*. (F. P. 906 148 vom 28/7. 1944, ausg. 24/12. 1945. D. Prior. 22/2. 1943.)

DONLE. 583

* **Pennsylvania Salt Mfg. Co.,** *Halogenierung ungesättigter Aldehyde*. Eine Verb. der Zus. RCHX·CXX·CHO, worin R H oder Alkyl (1—4 C-Atome) u. X Cl oder Br bedeutet, erhält man durch Behandlung einer Verb. der Zus. RCHX·CHX·CHO in Ggw. von W. bei ca. 50° mit Cl₂ oder Br₂. Man kann auch durch Einw. von Br₂ oder Cl₂ auf einen ungesätt. Aldehyd der Zus. RCH:CHCHO ein Dihalogenid des Aldehyds darstellen u. dieses dann bei 50° u. in Ggw. von W. mit Cl₂ oder Br₂ in das Trihalogenid des gesätt. Aldehyds überführen. — So ergibt Crotonaldehyd mit Cl₂ *2,2,3-Trichlorbutanalmonohydrat*, F. 78°, u. Acrolein mit Cl₂ *2,2,3-Trichlorpropanalhydrat*, F. 58—59°. (E. P. 576 435, ausg. 3/4. 1946.)

ROICK. 583

* **Pennsylvania Salt Mfg. Co.,** *2,2,3-Trihalogen-1-alkanalverbindungen*. Ein Prod. der Zus. RCHXCX₂CHO, worin R H oder Alkyl (1—4 C-Atome) u. X Cl oder Br bedeutet, erhält man durch Behandlung eines Aldehyds der Zus. RCHXCH₂CHO mit Cl oder Br bei 50—85° in Ggw. von 2—5% W., das die Rk. katalyt. beeinflußt. (E. P. 576 805, ausg. 18/4. 1946.)

ROICK. 583

* **E. I. du Pont de Nemours & Co.,** V. St. A., *Aldehydonitrile* mit mindestens einer 2-Cyanäthylgruppe erhält man dadurch, daß man bei 50—100° u. in Ggw. eines alkal. Kondensationsmittels CH₂:CHCN (I) mit einem Aldehyd der Zus. RR'CHCHO behandelt, wobei R u. R' H, Alkyl, Aryl, Aralkyl oder cycloaliph. Reste bedeuten. — Aus I u. CH₃CHO erhält man 2 Verbb.: *γ-Cyanbutyraldehyd*, Kp.₃ 86—95°, u. *γ-Formylpimelonitril*, Kp.₃ 145—149°. (CH₃)₂CHCHO u. I ergibt *Isobutyraldol*, Kp.₃ 100—115°, u. *α,α-Dimethyl-γ-cyanbutyraldehyd*, Kp.₃ 125—135°. Aus I u. C₂H₅CHO erhält man schließlich ein *α-Methyl-γ-cyanbutyraldehyd*, Kp.₃ 92—94°, u. *γ-Methyl-γ-formylpimelonitril*. (E. P. 576 427, ausg. 3/4. 1946.)

ROICK. 583

Soc. Française d'Exploitation des Brevets d'Hydrolyse de Matières Cellulosiques „Hydrocel“ (Erfinder: **Frans Bloemen**), Frankreich, *Umwandlung von Ca-Salzen organischer Säuren in Ketone*, dad. gek., daß die Ca-Salze der Zersetzungstemp. in sehr dünner Schicht ausgesetzt werden. Man erhitzt sie z. B. bis zu ihrem F. u. bringt die Schmelze dann, gegebenenfalls kontinuierlich, mit auf Zersetzungstemp. geheizten Oberflächen (in Walzvorrichtungen u. dgl.) in Berührung. Druckverminderung begünstigt die Zers. der Salze; diese können auch mit porösen Stoffen, wie Kieselgur, Sand, Tonerde, oder mit ihren F. bzw. ihre Zersetzungstemp. erniedrigenden Substanzen, z. B. Kalk, vermischt werden. (F. P. 909 011 vom 7/9. 1944, ausg. 25/4. 1946.)

DONLE. 603

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Gewinnung von reinem Methyläthylketon*. Man gewinnt reines Methyläthylketon aus ketonhaltigen Crackgemischen der Kohle-, Torf- oder Holzzers., indem man diese Gemische unter Anwendung einer Hilfsfl., die ein halogenierter oder nicht halogenierter KW-stoff sein kann, fraktioniert destilliert. Als solche Hilfsfl. dient z. B. CCl₄. (F. P. 900 290 vom 2/12. 1943, ausg. 25/6. 1945. D. Prior. 22/10. 1942.)

PROBST. 603

* **Charles Weizmann,** *Gesättigte Ketone* erhält man durch Red. von *α,β*-ungesätt. Ketonen. Man red. die ungesätt. Bindung mit H₂ bei gewöhnlichem oder einem 2 at nicht

übersteigenden Druck unter Verwendung von RANEY-Ni als Katalysator unter neutralen oder sauren Bedingungen. So hydriert man 98 g Mesityloxyd unter gewöhnlichem Druck bei Raumtemp. in Ggw. von 1 g frisch hergestelltem RANEY-Ni. Die Absorption der theoret. Menge H₂ dauert 2 Stunden. Die überstehende Fl. wird dest. u. ergibt in theoret. Ausbeute Iso-C₄H₈COCH₃. Kp. 116°. (E. P. 574 446, ausg. 7/1. 1946.) ROICK. 603

* Charles Weizmann, *Behandlung von Olefinkohlenwasserstoffen für die Herstellung von Alkoholen, Ketonen und anderen Substanzen*. Fraktionen von Steinkohlenteerölen, die zum größten Teil aus 7—11 C-Atome enthaltenden Olefin-KW-stoffen bestehen, können dadurch in Alkohole u. Ketone mit derselben C-Zahl umgewandelt werden, daß man das Öl in Ggw. von Cu- oder Ag-Salzen mit 85—95%ig. H₂SO₄ behandelt. Das Reaktionsprod. wird mit W. verd., die wss. Schicht von dem unlösl. öligen Teil abgetrennt u. die sek. u. tert. Alkohole aus dem wss. Teil durch Dampfdest. freigemacht. Die entstandenen Alkohole können katalyt. dehydriert werden, wobei die sek. Alkohole zu Ketonen oxydiert u. die tert. Alkohole zu den entsprechenden Olefinen dehydratisiert werden. Aus dem Gemisch von Ketonen u. tert. Olefinen trennt man die tert. Olefine dadurch ab, daß man sie in 60—80%ig. H₂SO₄ löst. (E. P. 575 571, ausg. 25/2. 1946.) ROICK. 608

Ernst Schliemanns Export-Ceresin-Fabrik, Deutschland, *Hochmolekulare Säuren durch Oxydation von Paraffinen*. Man oxydiert das aus der FISCHER-TROPSCH-Synth. stammende hochmol. Hartparaffin mit Luft, bis die SZ. ca. 35—40 erreicht u. das Unverseifbare 40—65% beträgt, u. unterwirft dann das erhaltene Oxydationsprod. einer weiteren Oxydation mit Chromsäure (I), bis der unverseifbare Rückstand unter 10% liegt. Zur Oxydation mit I verwendet man zweckmäßig die doppelte Menge der zur Oxydation erforderlichen Menge I. — Oxydiert man 1000 g hellgelbes FISCHER-TROPSCH-Hartparaffin, E. 92°, in an sich bekannter Weise mit Luft, so erreicht nach 15 Stdn. die SZ. einen Wert von mindestens 30, das Unverseifbare beträgt dann weniger als 40%. Man erhält 910 g einer bräunlichen, fettigen M., stark nach niederen Fettsäuren riechend, SZ. 35, EZ. 15, VS. 50, JZ. 13, Hydroxylzahl 80, E. 84°. Die 910 g dieses mit Luft oxydierten Prod. oxydiert man erneut unter Rühren bei ca. 105° mit einem aus K-Bichromat u. 50%ig. H₂SO₄ erhaltenen I-Gemisch, das 2900 g Chromsäureanhydrid enthält. Die Temp. steigt dabei allmählich auf 120°. Nach 20std. Behandlung ist der Anteil des Unverseifbaren auf ca. 3% gefallen. Nach dem Erkalten wäscht man die erstarrte M. zuerst mit warmer, stark verd. H₂SO₄ u. dann mit warmem Wasser. Man erhält 715 g einer weißen, festen, wachsartigen, nicht nach niederen Fettsäuren riechenden Substanz, SZ. 162, EZ. 1, VZ. 163, JZ. 3,8, Hydroxylzahl 11, E. 70°. — Die erhaltenen Prodd. können für *Anstrichzwecke*, zur *Lederpflege*, zur Herst. von *Schmiermitteln* usw. Verwendung finden. (F. P. 906 256 vom 3/8. 1944, ausg. 28/12. 1945. D. Prior. 30/6. 1943.) ROICK. 640

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Arthur G. Weber und Clement H. Hamblet, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von Metallseifen aliphatischer Säuren*, bes. von Schwermetallseifen, durch Einleiten eines Gemisches von aliphat. Säure u. Luft in eine Reaktionskammer, welche mit einem Schwermetall, z. B. *Blei* oder *Zink*, beschickt ist, bei 50—200°. Das Schwermetallsalz u. die nicht umgesetzte Säure werden aus der Reaktionszone entfernt u. gegebenenfalls bis zur gewünschten Konz. in die Reaktionskammer zurückgeleitet. Man verwendet einen Turm aus Nirostastahl mit einem inneren Durchmesser von 3¹/₈ in. u. einer Höhe von 10 ft. Dieser Turm wird mit Bleistückchen gefüllt, welche erhalten wurden beim Durchleiten von geschmolzenem Blei durch ein ³/₁₆zölliges, mit W. gefülltes Rohr. Der Turm wird mit *Cocosölfettsäure* beschickt u. Luft von unten eingeblasen. Am oberen Teil des Turmes entweichen die Bleisalze, die unveränderte organ. Säure zusammen mit der verbrauchten Luft u. Wasserdampf. Letztere werden in die Atmosphäre gelassen. Die unveränderte Säure u. die Pb-Salze werden vom Boden her in den Turm zurückgeleitet. Die Reaktionstemp. in dem Turm beträgt ca. 115°. Nach 3—4 Stdn. Reaktionsdauer wird der Reaktionsturm vollständig entleert u. liefert ein Prod., welches zu 85% Pb-Salze enthält. Durch Zusatz von 0,1% Hydrochinon (berechnet auf die Säuremenge) wird die Umwandlung auf 90% erhöht. — Aus *Ölsäure* u. *Blei* entsteht Pb-Oleat. Reaktionsdauer 4,2 Stunden. Ausbeute 55% *Pb-Oleat*. — Die Umsetzung kann auch mit einer wss. Säure, z. B. mit einer 80%ig. *Propionsäure* (II) stattfinden. Aus Zn u. II entsteht *Zn-Propionat*. Andere zur Salzbdg. vorgesehene Säuren sind z. B. *Essigsäure*, *Propionsäure*, *Buttersäure*, *Capronsäure*, *Laurinsäure*, *Palmitinsäure*, *Stearinsäure*, *Ricinolsäure*, *Baumwollsaatfettsäure*, *Glykolsäure*, *Milchsäure*, *Weinsäure*, *Oxalsäure*, *Glutarsäure*, *Adipinsäure*, *Acrylsäure*, *Benzoesäure* u. *Naphthensäure*. (A. P. 2 395 307 vom 6/10. 1943, ausg. 19/2. 1946.) F. MÜLLER. 640

* Wingfoot Corp., *Halogensäurehalogenide*. Ein Trihalogenpropionylhalogenid, z. B. CH₂ClCCl₂COCl, erhält man durch Behandlung einer halogensubstituierten Propionsäure,

wie $\text{CH}_2\text{ClCCl}_2\text{CO}_2\text{H}$, mit einem S-Halogenid, z. B. S_2Cl_2 , u. einem Metallhalogenid-katalysator, wie ZnCl_2 , in Ggw. von Halogen, z. B. Cl_2 . (E. P. 574 057, ausg. 19/12. 1945.)

ROICK. 646

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Umwandlung ungesättigter aliphatischer Nitrokohlenwasserstoffe*. Wenn man Halogenwasserstoff auf α,β -ungesätt. Nitro-KW-stoffe einwirken läßt, wandeln sie sich in α -Halogenhydroxamsäuren (gemäß: $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{NO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{R}-\text{CHCl}-\text{C}-\text{OH}$) u. in Ggw. oder nach Zufügung von W. oder einer



wss. Mineralsäure in Halogenfettsäuren u. entsprechende Hydroxylaminsalze um:
 $\text{R}-\text{CHCl}-\text{C}-\text{OH} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R}-\text{CHCl}-\text{COOH} + \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$. Arbeitet man in



Ggw. von Alkoholen, so erfolgt gleichzeitig Veresterung der Hydroxamsäuren oder Halogenfettsäuren. — Z. B. trägt man 26 (Teile) *1-Nitropropylen-(I)* (I) langsam in 115 mit HCl gesätt. A. ein, wobei die Temp. auf 75° steigt. Man rührt 1 Stde., filtriert nach Abkühlung $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ab, gießt das Filtrat in W., dest. den sich abscheidenden α -Chlorpropionsäure-äthylester. Ersetzt man I durch die entsprechende Menge *1-Nitrooctylen-(I)*, so entsteht α -Chlorcaprylsäure-äthylester. — Durch Eintragen von *1-Nitrobutylen-(I)* in 150 mit HCl gesätt. A. u. 8std. Behandlung bei 70—75° wird *Chlorbutyrylhydroxamsäure-äthylester*, F. 87°, gewonnen. (F. P. 906 146 vom 28/7. 1944, ausg. 24/12. 1945. D. Prior. 2/3. 1943.). DONLE. 646

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Acylmercaptocarbonsäuren und ihre funktionellen Derivate* erhält man durch Umsetzen von ungesätt. Carbonsäuren u. funktionellen Derivv. dieser Säuren, wie Ester, Nitrile, Anhydride, in denen die Carbonsäuregruppe von der Doppelbindung mindestens durch 3 Atome der die Kette bildenden Atome getrennt ist, mit Thiocarbonylsäuren (I), bes. der Thioessigsäure (Ia), in Ggw. von Peroxyden. Die die Rk. auslösenden Peroxyde werden zweckmäßig in kleinen Anteilen zugegeben, gegebenenfalls abwechselnd zusammen mit der einen oder anderen an der Rk. teilnehmenden Verbindung. Ausgangsverbb., die mit I umgesetzt werden können, sind z. B.: Undecylensäure (II), der Äthylester, das Nitril oder das Anhydrid von II, Styrol-carbonsäure, 5-Allylmercaptovaleriansäure, Oleinsäure (III) u. ihre Ester, Ricinsäure, Eläostearinsäure, Abietinsäure, die Veresterungsprodd. der Fettsäuren von Soja- oder Leinöl mit Pentaerythrit oder Mannit, die ungesätt. fetten Öle selbst, wie Soja-, Holz-, Ricinus- oder Leinöl usw.; Peroxyde können sein: Peressigsäure, Acetylperoxyd, Benzoylperoxyd (IV), Peroxyde des Tetralins, Peroxyde von Äthern, wie Diisopropyläther, Tetrahydrofuran, 1,3-Dioxan oder 1,4-Dioxan usw.; Die Umsetzung kann mit oder ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. — Die durch Umsetzung von III u. ähnlichen Säuren oder fetten Ölen mit I erhaltenen Prodd. sind Ausgangserzeugnisse zur Herst. von *Textil-* u. *Gerbereihilfsmitteln* u. können zur *Herst. von Lacken* verwendet werden. — 9,2 (g) einer II, die durch langes Lagern (die Zers. begünstigende) Peroxyde enthält, mischt man mit 4,75 (125% der Theorie) Ia. Das Reaktionsgemisch erhitzt sich schnell, u. nach $\frac{1}{4}$ Stde. erhält man durch Kühlen mit W. eine krystalline M., die man nach 3tägigem Stehen aus PAe. umkrystallisiert. Man erhält 11,85 (85% der Theorie) *11-[Acetylmercapto]-undecansäure* (V), F. 57,5—58,5°, nach nochmaliger Krystallisation aus Petroläther. Dieselbe Ausbeute erhält man mit einer peroxydfreien II, die man im Verlauf der Rk. mit 1% (bezogen auf das Reaktionsgemisch) IV versetzt. — Durch Umsetzen von 5,6 einer III u. 1,8 Ia unter aufeinanderfolgender Zugabe von zweimal 0,05 IV erhält man die Acetylmercaptoverb. in Form eines Öls. — Mischt man 4,24 des Äthylesters von II mit 1,9 Ia bei Raumtemp., so steigt die Temp. in 20 Min. nur um 4%. Bei Zugabe jedoch von 0,05 IV zum Ester vor der Zugabe von Ia steigt sie in 3 Min. um 60°. Nach 12std. Stehen an der Luft tritt bei weiterer Zugabe von 0,05 IV keine Erhöhung der Temp. ein. Nach dem Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile erhält man als Rückstand den Äthylester der V, ein fast farbloses Öl. — 2,9 Leinöl, das durch Lagern Peroxyd absorbiert enthält, mischt man mit 2,2 cm^3 Ia bei 20°, worauf die Temp. in 20 Min. um 22° steigt. Zu einem zweiten Ansatz gibt man sofort 0,05 IV hinzu, worauf die Temp. in nur 3 Min. um 43° ansteigt. Man läßt die beiden Reaktionsgemische 12 Stdn. stehen u. beobachtet in beiden Fällen bei Zugabe von weiteren 0,05 IV keine Erhöhung der Temp. mehr. Man wäscht nun das erhaltene Reaktionsprod. wiederholt mit W. u. einer Ca-Carbonat-Lsg., um die überschüssigen Reaktionsteilnehmer zu entfernen. (F. P. 905 976 vom 26/1. 1943, ausg. 19/12. 1945. D. Prior. 30/1. 1942.)

ROICK. 649

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Carbonsäurenitrile*. Säureamide werden mit Chlorameisensäuretrichlormethylester (I) umgesetzt. Z. B. erwärmt man 283 g Stearinsäureamid u. 110 g I in Ggw. von 1 kg Bzl. auf 25—40° u. erhitzt, wenn die Gas-

entw. nachgelassen hat, kurze Zeit zum Sieden. Es entsteht *Stearinsäurenitril* (Kp._{1,5} 150 bis 156°) in 95%ig. Ausbeute. In ähnlicher Weise wird *Benzamid* in *Benzonitril* bzw. *Phthalsäurediamid* in *1,2-Dicyanbenzol* übergeführt. Zwischenprodd. zur Herst. von Textilhilfsmitteln u. Farbstoffen. (F. P. 899 687 vom 11/11. 1943, ausg. 7/6. 1945. D. Prior. 1/11. 1938.)

NOUVEL 650

National Oil Products Co., Harrison, N. J., übert. von: **Donald Price**, New York, N. Y., und **Richard Griffith**, Fairhaven, N. J., V. St. A., *Weichmacher und Schmiermittel* stellen die Halogenalkoxyderiv. von Fettsäuren mit mindestens 3 C-Atomen dar. Hierzu wird bei n. Temp. in die Lsg. von ungesätt. aliph. Säuren in nichttr. Alkoholen in Ggw. eines Veresterungskatalysators Cl oder Br (nicht F oder J) eingeleitet. Dabei lagern sich das Halogen u. die Alkoxygruppe aus dem Alkohol an die Doppelbindung an. In eine Lsg. von 1 Mol Ölsäure in 2800 g Methanol leitet man z. B. innerhalb 1 Stde. bei 10° ein Mol Cl₂ in Ggw. von einer Spur p-Toluolsulfonsäure ein u. rührt dann noch 2 Stunden. Hierbei entsteht *Chlormethoxystearinsäuremethylester* in 94%ig. Ausbeute. In analoger Weise werden *Chlorbutoxystearinsäurebutylester*, *Chloroctyloxystearinsäureoctylester*, *Brommethoxystearinsäuremethylester*, *Chlor-sek.-butoxystearinsäure-* u. *Chlordodecyloxystearinsäure-* aus Ölsäure, *Dichlordimethoxystearinsäuremethylester* aus Leinölsäure, *2-Oxylchlormethoxystearinsäuremethylester* (aus Ricinusölsäure) u. *Chlormethoxybuttersäuremethylester* (Kp.₁₃ 68 bis 71°) hergestellt. Die Eigg. dieser Verbb. können durch Bldg. von Metallseifen u. Verbb. wie *Chlormethoxystearinsäure-N-butylamid* modifiziert werden. Als Ausgangsprodd. sind statt der freien Säuren auch ihre Alkylester oder Amide verwendbar, ebenso Gemische von ungesätt. aliph. Säuren aus Naturprodukten. (A. P. 2 392 100 vom 3/6. 1943, ausg. 1/1. 1946.)

KALIX. 685

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Monoestern von Dicarbonsäuren*. Ein Dicarbonsäurediester wird mit der Dicarbonsäure selbst in Ggw. von im Reaktionsgemisch unlösl., festen mineral. oder organ. Säuren, wie B(OH)₃, H₃PO₄, oder den Kondensationsprodd., die als freie Säuren vorliegen u. aus Phenolen mit einem Alkalisulfit u. mit Formaldehyd (I) oder aus Phenolen mit Aldehyddisulfonsäuren u. I gebildet werden, umgesetzt. Das Verf. eignet sich für beliebige, aliph. oder cycl. Dicarbonsäuren, die synthet. hergestellt oder durch Zers. von Naturstoffen, wie Fetten u. Ölen gewonnen sein können. Der alkohol. Bestandteil der Diester kann sich von prim. oder sek., aliph. oder arom. Alkoholen ableiten. Die Rk. erfolgt bei 100—250°, bes. bei ca. 200°. Die freie Dicarbonsäure soll in 1—1½ fachem Überschuß vorhanden sein. Zweckmäßig arbeitet man in fl. Phase u. läßt das Gemisch durch ein geheiztes Rohr fließen, in dem sich die Säure in Stücken befindet. — Z. B. erhitzt man 348 (Teile) *Adipinsäuredimethylester* mit 730 *Adipinsäure* u. 50 saurem, zuvor mit verd. HCl behandeltem Kondensationsprod. aus Phenol, NaHSO₃ u. I 30 Min. bei 200°, dekantiert u. destilliert unter vermindertem Druck. Ausbeute: 473 *Adipinsäuremonomethylester*. — Aus *Bernsteinsäure* u. dem *Dimethylester* der *Monomethylester*; aus *Phthalsäure* u. *Dimethylester* der *Monoester*. (F. P. 903 858 vom 28/4. 1944, ausg. 19/10. 1945. D. Prior. 19/12. 1942.)

DONLE 692

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Dinitrilen* aus Gemischen von NH₃ u. Dicarbonsäuren oder ihren funktionellen N-Deriv. in Ggw. von O-Verbb. von Metallen der 6. Gruppe des Period. Syst. als Katalysatoren, dad. gek., daß man in Dampfphase arbeitet u. die Katalysatoren zuvor einer intensiven mechan. Bearbeitung, wie Kneten, Rühren usw., in Ggw. von W. oder wss. Fl. u. dann einer Trocknung unterwirft. Die Katalysatoren können mit Kaolin u. dgl. gestreckt werden. Während der Herst. der Nitrile kann man W. oder Wasserdampf, zweckmäßig zusammen mit den Ausgangsstoffen, einführen. Bes. geeignete Katalysatoren sind die O-Verbb. von Mo u. W. — Z. B. mischt man 205 (Teile) WO₃ gründlich mit 50 Kaolin u. 235 W., trocknet die M. 16 Stdn. bei 100°, erhitzt sie 24 Stdn. auf 180°, gibt 2,5% Leim, 2% Graphit zu, verformt zu Pillen. Über 150 Volumenteile dieses Katalysators leitet man in 5¼ Stdn. bei 300° 220 Teile eines Gemisches aus 75,5% *Adipinsäure*, 19,9% W. u. 4,6% NH₃, außerdem zusätzlich pro Stde. 63 Teile NH₃-Gas. Das Reaktionsgemisch ergibt insgesamt 95,8% *Adipinsäurenitril*. (F. P. 898 554 vom 2/10. 1943, ausg. 26/4. 1945. D. Prior. 18/3. 1941.)

DONLE 698

F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., Schweiz, *Herstellung eines Derivats von α,γ-Dioxy-β,β-dimethylbuttersäure*. Man kondensiert d(—)-α-Oxy-β,β-dimethyl-γ-butyrolacton (I) mit 3,4-Dioxybutylamin (II) oder seinem Dimethylmethylenderiv., 3,4-(Dimethylmethylenedioxy)-butylamin (III), u. unterwirft gegebenenfalls das Kondensationsprod. zur Abspaltung des Acetonrestes einer milden Hydrolyse in saurem Medium. — Z. B. wird eine unter Ausschluß von W. u. CO₂ hergestellte Lsg. von 10,5 (Gewichtsteilen) II in 20 Volumenteilen Methanol mit 13 I versetzt, das Gemisch 24 Stdn. im geschlossenen Gefäß stehen gelassen oder 1 Stde. am Rückfluß erhitzt, dann eingedampft u. der Rückstand

bei 120° im Vakuum getrocknet. (3'-4'-Dioxybutyl)-amid der d(+)-2.4-Dioxy-3.3-dimethylbuttersäure (V), dickes, fast farbloses, in W. leicht lösl. Öl. — d,l-Dimethylmethylen-3.4-dioxybutylamin wird mit I kondensiert, das Prod., ein 3.4-(Dimethylmethylenedioxy)-butylamid IV von α,γ -Dioxy- β,β -dimethylbuttersäure (farbloses Öl vom Kp._{0,1} 130°) mit n/10 H₂SO₄ bei 18° zu V verseift. — Herst. von III: δ -Oxy- γ -valerolacton wird durch zweitägige Behandlung mit der 6fachen Menge an gesätt., methylalkoh. NH₃-Lsg. bei 0° in 4.5-Dioxy-valeriansäureamid, ein dickes, farbloses Öl, übergeführt, dieses in Aceton gelöst, mit gasförmiger HCl bis zur kongosauen Rk. behandelt, mit KOH verrührt, filtriert, eingedampft, das anfallende 3.4-(Dimethylmethylenedioxy)-valeriansäureamid, Kp._{0,1} 125°, F. 92°, nach HOFMANN zu III (Kp.₁₁ 74—75°; Pikrat, F. 157—158°) abgebaut. (F. P. 905 522 vom 21/4. 1944, ausg. 6/12. 1945. Schwz. Prior. 6/9. 1943.) DONLE. 718

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, Umlagerung von Oximen cyclischer Ketone in Lactame. Die Umlagerung von Cyclohexanonoxim, seinen Homologen oder Substitutionsprodd. in Lactame wird mit Hilfe von, vorzugsweise 20%ig., Oleum vorgenommen; außerdem kann als Lösungsm. Perchloräthylen verwendet werden. — Z. B. führt man unter ständigem Rühren u. Kühlen in 2 (Gewichtsteile) Oleum 1 Cyclohexanonoxim ein, wobei die Temp. nicht über 65° steigen u. zweckmäßig zwischen 30 u. 45° gehalten werden soll. Dann gießt man auf Eis, verdünnt mit W., neutralisiert mit NaOH u. isoliert im Vakuum Caprolactam. Ausbeute 80—90%. — In ähnlicher Weise kann man Methylcyclohexanonoxim, Cyclopentanoxim usw. umlagern. (F. P. 894 102 vom 19/4. 1943, ausg. 14/12. 1944, D. Prior. 4/4. 1942 u. 20/2. 1943.) DONLE. 836

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Lactamen durch Umlagerung von Oximen von cycl. Ketonen mit sauren Katalysatoren, dad. gek., daß die Oxime im Dampfzustand bei 130—600° zusammen mit inerten Gasen über nichtflüchtige saure Katalysatoren, wie K₂S₂O₇, Phosphor-, Kiesel-, Borsäure, geleitet werden. Das inerte Gas, z. B. N₂, H₂, CO₂, soll in einer Menge, die ein Mehrfaches des Vol. des Oximdampfes beträgt, vorhanden sein. — Beispiele für die Umlagerung von Cyclohexanonoxim in ϵ -Caprolactam. (F. P. 895 509 vom 15/6. 1943, ausg. 26/1. 1945. D. Prior. 25/6. 1942.) DONLE. 836

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von ϵ -Caprolactam und seinen Homologen mit Seitenketten. Man erhitzt Amide von ϵ -Aminocarbonsäuren oder ihre niedrigen Acylderivv. in Ggw. von Alkalien oder alkal. wirkenden Stoffen, vorzugsweise im Vakuum u. in Anwesenheit von neutralen Lösungsm. oder Verdünnungsmitteln. z. B. auf 180—320°, bes. auf 200—300°, u. entfernt die sich bildenden Lactame kontinuierlich durch Destillation. Als Ausgangsstoffe eignen sich z. B. ϵ -Aminocapronsäureamid (I), -methylamid, -dimethylamid, ϵ -Amino- ϵ -methylcapronsäureamid, β -Methyl- ϵ -aminocapronsäureamid, N-Formyl-, N-Acetyl-, N-Carbomethoxy- ϵ -aminocapronsäureamid. Die Amide können auch im naszierenden Zustand verwendet werden, indem man etwa Aminonitrile, Iminoäther usw. in Ggw. von W. (überschüssigem Wasserdampf) mit den alkal. Mitteln in Berührung bringt. Brauchbare alkal. Beschleuniger sind NaOH, KOH, NaNH₂, CH₃ONa, KCN, K-Acetat, NaSH, Mg-Methylat, Na-tert.-Butylphenolat usw.; O₂ soll nicht anwesend sein. Die Ausgangsstoffe werden ohne Verwendung von Phenol hergestellt, z. B. durch Halbhhydrierung von Adipinsäuredinitrilen, die aus 1.4-Dichlorbutanen u. Alkalicyanid gewonnen werden, u. Hydrolyse der noch übrigen Nitrilgruppe zur Amidgruppe mit starken Säuren. Das Verf. läßt sich kontinuierlich gestalten. — Z. B. wird durch Verseifung von Aminocapronsäurenitril (II) mit kalter starker H₂SO₄ gewonnenes I im N₂-Strom zusammen mit $\frac{1}{25}$ Mol KOH in eine Schmelze aus K- u. Na-Acetat, die bei 290° u. 15 mm Hg kräftig gerührt wird, eingetragen. Das unter lebhafter NH₃-Entw. entstehende Lactam findet sich mit 90%ig. Ausbeute im Destillat. — Weitere Beispiele für die Umwandlung von II. (F. P. 902 384 vom 3/3. 1944, ausg. 29/8. 1945. D. Prior. 4/3. 1943.) DONLE. 836

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. Main, Herstellung von CS₂. Ausbeute u. Reaktionsgeschwindigkeit bei der Herst. von CS₂ aus C u. S-Dämpfen werden bedeutend erhöht, wenn die Rk. bei derselben Temp. verläuft, auf die die S-Dämpfe in der üblichen Weise überhitzt worden sind. Dies wird prakt. in der Weise durchgeführt, daß die (meist zylindr.) Reaktionskammer auf ihrer ganzen Länge mantelförmig von dem Raum umgeben wird, in dem die Überhitzung der S-Dämpfe erfolgt. Überhitzungs- u. Reaktionsraum stehen an ihren unteren Enden miteinander in Verbindung. Der erstere ist von einem Heizmantel umgeben, der seine Temp. elektr. oder durch Gas auf ca. 900° bringt. — 1 Abbildung. (F. P. 898 663 vom 8/10. 1943, ausg. 3/5. 1945. D. Prior. 7/10. 1941.) KALLX. 1043

* Wingfoot Corp., Gewinnung und Polymerisation von Estern von Dicarbaminsäuren. Dialylester von Dicarbaminsäuren, die polymerisiert werden können, erhält man dadurch, daß man CH₂:CHCH₂OH (I) oder ein substituiertes I, das einen nicht umsetzungsfähigen

Substituenten in der 1- u. bzw. oder 2-Stellung enthält, mit einem organ. Diisocyanat behandelt. — Aus 29 (g) I u. 21 Hexamethyldiisocyanat (II) erhält man eine weiße, feste M., F. 69°. $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ mit II ergibt Hexamethylenbis-(2-methylallylcarbammat), I mit *m*-Phenylendiisocyanat, *o*-Phenylenbis-(allylcarbammat) u. I mit Cyclohexylen-1,2-diisocyanat, 1,2-Cyclohexylenbis-(allylcarbammat). (E. P. 575 652, ausg. 27/2. 1946.)

ROICK. 1051

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Halbarmachen der wässerigen Pasten von Methylolverbindungen von Harnstoff, Thioharnstoff, Amino-triazinen* durch Zusatz von Netz- u./oder Dispergiemitteln, wie den Reaktionsprodd. von Äthylenoxyd (I) u. höheren Alkoholen (z. B. von 8 Mol I u. 1 Mol Dodecylalkohol); Aminoalkylsulfonsäuren, wie Taurin; Salzen von tert. Aminen, wie fettsauren Salzen von Triäthylamin; Sulfonsäuren von alkylierten aromat. KW-stoffen; Schwefelsäureestern oder Sulfonsäuren von höheren Alkoholen; Verseifungsprodd. der Sulfochlorierungsprodd. von höheren aliphat. KW-stoffen; fettsauren Salzen; Sulfidlauge, in Mengen von einigen %, bezogen auf Methylolverbindung. — Beispiele. (F. P. 903 948 vom 4/5. 1944, ausg. 22/10. 1945. D. Prior. 16/2. 1943.)

DONLE. 1054

American Cyanamid Co., Joseph Hayes Paden, Leslie Clute Eane jr. und Alexander Fiske MacLean, V. St. A., *Herstellung von Guanidinsalzen*. Man setzt Cyanamid (I), ein NH_4 -Salz u. freies NH_3 zwischen 75 u. 180° unter solchen Bedingungen um, daß während der gesamten Rk. ein wesentlicher Überschuß an nicht umgesetztem NH_4 -Salz gegenüber nicht umgesetztem I in Ggw. von freiem NH_3 besteht. Auf 1 Mol I sollen mindestens 2 Mol NH_4 -Salz treffen; das p_H soll durch das freie NH_3 auf mindestens 8 gehalten werden. Der Reaktionsverlauf wird wie folgt angenommen: a) $\text{H}_2\text{N-CN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{N-CN})^+ + \text{OH}^-$; b) $(\text{H}_2\text{N-CN})^+ + \text{NH}_3 \rightarrow (\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}(=\text{NH}) \cdot \text{NH}_3)^+$; c) $(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}(=\text{NH}) \cdot \text{NH}_3)^+ + \text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}(=\text{NH}) \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HNO}_3 + (\text{NH}_4)^+$; d) $(\text{NH}_4)^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. — Es entstehen prakt. keine Nebenprodd., wie Dicyandiamid. — Z. B. werden 976 g (12,2 Mol) NH_4NO_3 u. 729 g 28%ig. NH_4OH in einen Autoklaven gegeben, mit 256 g (6,1 Mol) I in Form einer 20–25%ig. Lsg. versetzt, das Gemisch auf 160° erhitzt, nach 1 Stde. abgekühlt u. filtriert. 635 g Guanidinnitrat (85%ig. Ausbeute). — Weitere Beispiele für die Herst. von Guanidinacetat, -phosphat, -carbonat. — Vorr. für kontinuierlichen Betrieb. Zeichnungen. (F. P. 913 908 vom 3/9. 1945, ausg. 24/9. 1946. A. Prior. 3/7. 1943.)

DONLE. 1061

* **Shell Development Co.**, übert. von: Daniel B. Luten jr. und Aldo De Benedictis, *Abtrennen von m-substituierten Alkylphenolen aus Gemischen aus m- und p-substituierten Alkylphenolen*. Man alkyliert das Gemisch der beiden Isomeren, die einen annähernd gleichen Kp. besitzen, mit einem Alkylierungsmittel in einer Menge, die ca. n Mol auf ein Mol des p-Isomeren u. x Mol auf ein Mol des m-Isomeren entspricht, wobei n die Zahl der in dem p-Isomeren noch verfügbaren, leicht zu veresternden Stellen u. x die Zahl der in dem m-Isomeren noch verfügbaren, leicht veresterbaren Stellen bedeutet, u. kann dann durch fraktionierte Dest. die beiden Isomeren trennen. (E. P. 557 519, ausg. 24/11. 1943.)

ROICK. 1268

* **Institute of Paper Chemistry**, übert. von: I. A. Pearl, *Säuren und Alkohole aus aromatischen Aldehyden*. Die CANNIZZAROSCHE Rk. von aromat. Oxyaldehyden, wie Vanillin oder Syringaaldehyd, mittels Alkali wird in Ggw. von akt. Ag-Metall ausgeführt. (Schwed. P. 117 591, ausg. 12/9. 1946.)

NOUVEL. 1638

* **Società Italiana Celluloide a Castiglione Olona**, übert. von: Camillo Braga, Leopoldo Michelotti und Mario Intronio, *Herstellung von Estern einwertiger Alkohole und mono- oder polybasischer Säuren unter Anwendung von Druck*. Das Verf. ist bes. zur Herst. von Methylphthalat geeignet. Durch die Anwendung von Druck wird die Ausbeute beträchtlich erhöht u. 98–99% des Phthalsäureanhydrids in neutralen oder sauren Ester umgewandelt. — Man erhitzt 150 (Teile) Phthalsäureanhydrid mit 1500 CH_3OH u. 50 H_2SO_4 in einem Autoklaven 6 Stdn. bei 140° u. einem Druck von 7–8 at, kühlt auf 35°, entfernt den CH_3OH im Vakuum, wäscht den Rückstand mit Na_2CO_3 enthaltendem W. u. trennt die Schicht des neutralen Methylphthalats ab. Der freie saure Ester wird durch Zugabe von H_2SO_4 erhalten. (It. P. 413 589, ausg. 20/5. 1946.)

ROICK. 1660

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Kondensationsprodukten*. Man läßt auf diazotierte aromat. Aminoverbb., wie Anilin, Toluidine, Chloraniline, Nitr-aniline, Aminobenzolcarbonsäuren, Aminobenzolsulfonsäuren, Naphthylamine, Benzidin, Phenylendiamine, Diaminodiphenylmethan u. Aminochinolin, halogensubstituierte Butadiene, z. B. Chlor-1- u. Chlor-2-butadien, in Ggw. von Cu oder Cu-Salzen einwirken, was bei Temp. zwischen 30 u. 50° geschieht. Die gebildeten Reaktionsprodd. sind Zwischenprodd. für die Herst. von *synthet. Stoffen, Farbstoffen u. pharmazeut. Produkten*. Man löst z. B. in der Hitze 162 g Dichlor-2,5-anilin in verd. HCl (aus 500 g konz. HCl

u. 1 Liter W.), fügt nach Abkühlung 500 g Eis zu u. diazotiert zwischen 0 u. 5° mit 68 g NaNO_2 in 500 ccm W.; zu dem Diazoniumsalz setzt man 3 Liter Aceton, in denen 100 g Chlorbutadien gelöst sind. Nach Zusatz einer kleinen Menge Cu-Chlorid tritt zwischen 25 u. 26° eine stürm. N_2 -Entw. ein, gleichzeitig scheidet sich ein dunkelfarbiges Öl ab. Im ganzen sind 40 g Cu-Chlorid erforderlich. Im Verlaufe der Ölbidg. wird die Temp. unter 30° gehalten. Nach Beendigung der Rk. vertreibt man geringe Mengen Trichlorbenzol, die sich gebildet haben, mit Wasserdampf u. dest. das zurückbleibende Öl, nachdem man es mit Ae. gewaschen hat; Kp. 160—166°. Ein rotes Öl mit Kp.₂ 155—160° entsteht z. B. aus Nitro-2-anilin u. Chlor-2-butadien. (F. P. 890 764 vom 5/2. 1943, ausg. 17/2. 1944. D. Prior. 20/1. 1942.)

PROBST. 1801

Wolf Flaig, Deutschland, *Herstellung von Additionsverbindungen aus Dienen und Stoffen, wie Maleinsäureanhydrid*. Aus substituierten Dienen mit konjugierter Doppelbindung erhält man bei Einw. auf Stoffe, wie Maleinsäureanhydrid, Derivv. von cycl. Verb. mit 6 C-Atomen, wenn man sie in Ggw. von im Reaktionsgemisch lösl. Katalysatoren zusammenführt. Solche Reaktionsbeschleuniger sind: Alizharin, Indogitin, Indigodisulfonat, -trisulfonat, -tetrasulfonat, Methylenblau, Thymolindophenol, 2,6-Dichlorphenolindophenol, Toluylenblau, Neutralrot, Safranin, Fluorescein, Indanthrenblau BCS, Bismarckbraun R, Indanthrenkhaki, Krystallviolett (Carbinolbase), Chinon u. seine Homologen u. Derivv., wie Anthrachinon u. Phenanthrenchinon, α,β -Naphthochinon u. Dimethylnaphthochinon, Hydrochinon, Pyrogallol, Diäthylsulfid, Methylmercaptan, Di-n-propylsulfid, Thioharnstoff u. Sulfocarbonilid. (F. P. 902 526 vom 9/3. 1944, ausg. 3/9. 1945. D. Prior. 30/1. 1943.)

PROBST. 1966

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von o-Diaminen des Cyclohexans*. Andere o-Dicarbonsäuren des Cyclohexans als Cyclohexan-1,2-diessigsäure, die aus Naphthalin oder seinen Derivv. durch Öffnung des Ringsyst. u. vorhergehende oder anschließende Hydrierung erhältlich sind, z. B. *Cyclohexancarbonsäure-(1)-essigsäure-(2)*, -propionsäure-(2) (II), -buttersäure-(2), *Cyclohexanessigsäure-(1)-propionsäure-(2)* (I), *Cyclohexandipropionsäure-(1,2)*, oder ihre NH_4 -Salze oder Amide werden in Ggw. von NH_3 oder von NH_3 entwickelnden Stoffen auf oberhalb 130° liegende Temp. bis zur beendeten Nitrilbildung erhitzt, gegebenenfalls in Ggw. von wasserabspaltenden Katalysatoren, u. die entstehenden Dinitrile hydriert. Geht man von den Diamiden aus, so kann man auch in Abwesenheit von NH_3 arbeiten. — Z. B. mischt man 410 (Teile) I [durch Behandlung von 2-Oxynaphthalin-1- oder 3-carbonsäure mit Na u. Amylalkohol u. Kernhydrierung der entstehenden *Benzolessigsäure-(1)-propionsäure-(2)* erhalten] mit 100 W. u. 1200 (NH_4)₂CO₃, leitet in die konz. Lsg. des NH_4 -Salzes NH_3 ein u. erhitzt sie bis auf 220°, bis die Wasserabspaltung beendet ist. Zum rohen *Diamid* gibt man 5% (NH_4)₃PO₄ u. erhitzt im NH_3 -Strom weiter. Das bis 300° unter Zers. übergehende Prod. wird über eine kurze Schicht von auf Rotglut erhitztem, (NH_4)₃PO₄ enthaltendem Silicagel geleitet u. kondensiert, die wss. Schicht des Destillats von W. befreit, erneut über das Silicagel geführt; dann werden die vereinigten oberen wss. Schichten destilliert. Man erhält 260 (Teile) *Cyclohexanessigsäure-(1)-propionsäure-(2)-dinitril* als ölige Flüssigkeit. 200 des Dinitrils werden mit 80 fl. NH_3 u. 20 Cr-Co-Katalysator bei 200 at H_2 u. 135° 15 Min. hydriert u. das Prod. nach Abtrennung des Katalysators destilliert. 145 Teile *1-(\beta*-Aminoäthyl)-2-(\gamma-aminopropyl)-cyclohexan, farbloses Öl. — Aus II über das *Diamid* das *Dinitril* u. durch Hydrierung *1-Aminomethyl-2-(\gamma-aminopropyl)-cyclohexan*, gelbliches Öl. — Verwendung für die *Herst. von wachartigen Prodd.* durch Kondensation mit höhermol. Fettsäuren oder Säuren der Wachreihe; außerdem für die *Herst. von Lackharzen*. (F. P. 903 837 vom 27/4. 1944, ausg. 18/10. 1945. D. Prior. 9/3. 1943.)

DONLE. 2014

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Carbonsäuren der hydroaromatischen Reihe*. Cycloolefine werden in Ggw. von Katalysatoren bei 100—200° mit CO u. H_2 behandelt u. die entstehenden prim. Alkohole einer alkal. Oxydation unterworfen. Als Ausgangsstoffe eignen sich Cyclohexen (I), Cyclohexadien-(1,3), Methylcyclohexene, mehrkernige Olefine, wie Oktalin, 1,4-Dialin, 1,2-Dialin; zweekernige Diolefine, die man durch Wasserabspaltung aus den Perhydrierungsprodd. von Dioxidiarylen oder Dioxidiarylalkanen, wie 4,4'-Dioxydiphenylmethan, 4,4'-Dioxydiphenylmono- oder -dimethylmethan, 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyldiphenylmethan usw., gewinnt. CO u. H_2 können als Wassergas oder als Synthesegas, wie es in der Benzinsynth. verwendet wird, benützt werden. Das Verf. kann in fl. oder Gasphase kontinuierlich oder diskontinuierlich, zweckmäßig unter erhöhtem Druck, durchgeführt werden. Die Temp. sollen zwischen 100 u. 200°, bes. 150 u. 180°, liegen. Das Mengenverhältnis von CO u. H_2 beträgt z. B. 1 : 3 bis 3 : 1. Bei der Anlagerung entsteht zunächst eine Aldehydgruppe, die durch überschüssigen H_2 ohne weiteres oder auch durch anschließende Hydrierung zur Alkoholgruppe red. wird. Als Katalysatoren für die Anlagerung bewähren sich bes. die Hydrierungs-

katalysatoren der 8. Gruppe des Period. Syst., wie Co, Fe, Ni, ferner Cu, Mn usw.; man wendet sie zweckmäßig zusammen mit Aktivatoren, wie Oxiden von Th u. Mg, u. Trägern an. — Die in guter Ausbeute entstehenden prim., hydroaromat. Alkohole [Hexahydrobenzylalkohol (II) u. dgl.] werden durch Behandlung mit Ätzalkalien u./oder Erdalkalien in Anwesenheit von möglichst wenig W. unter Druck von den Carbonsäuren oxydiert, die u. a. für die Herst. von Kunstharzen verwendet werden. — Z. B. behandelt man in einem Rührautoklaven 200 (Teile) I in Ggw. von 50 eines Co-Th-Mg-Katalysators mit einem Gemisch von CO u. H₂, indem man in der Kälte jedes der beiden Gase bis auf 80—85 at komprimiert. Nachdem die Anlagerung während 4 Std. bei 160° durchgeführt worden ist, behandelt man das Prod. mit H₂ bei 200° u. einem Initialdruck von 210 at. Das Prod. wird filtriert u. dest. u. besteht neben einem Vorlauf u. einem sich hauptsächlich aus bimol. Kondensationsprod. zusammensetzenden Rückstand überwiegend aus II. 200 II werden im Rührautoklaven mit 48 KOH, 45 NaOH u. 10 W. auf 280° erhitzt, wobei man von Zeit zu Zeit H₂ entweichen läßt. Dann wird die M. mit 400 W. verd., filtriert, das Filtrat angesäuert, das sich abscheidende Öl in Ae. aufgenommen, getrocknet u. destilliert. Hexahydrobenzoesäure in 77%ig. Ausbeute. (F. P. 902 011 vom 16/2. 1944, ausg. 16/8. 1945. D. Prior. 19/2. 1943.) DONLE 2074

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Dekahydronaphtholen durch katalytische Hydrierung von Naphtholen oder partiell hydrierten Naphtholen in der Gasphase. Man hält bei der Hydrierung mit stark akt. Katalysatoren den Geh. des Wasserstoffs an dampfförmigem Ausgangsmaterial unterhalb 100 g/cbm u. zweckmäßig zwischen 60 u. 20 g/cbm; die Reaktionstemp. liegen zwischen ca. 130 u. 200°. Die Durchsatzgeschwindigkeit an H₂ soll, wenn der Katalysator frisch ist, ca. 1 cbm (oder mehr) pro Stde. u. Liter Reaktionsraum betragen u. wird später z. B. auf 0,2—0,5 cbm gesenkt. Bes. geeignete Katalysatoren sind Ni, Cu, Co usw., die aktivierende Zusätze enthalten können. Der Geh. der Ausgangsstoffe an S soll möglichst gering sein u. wird z. B. durch eine Vorbehandlung mit einem Hydrierungskatalysator, in dem Ni ganz oder teilweise durch Cu, Zn, Co ersetzt ist u. der außerdem Erdalkalcarbonate u. dgl. enthalten kann, bei 140—160° auf 0,0005% gesenkt. Hierbei wird der Naphthalinkern noch nicht hydriert. Aus α - oder β -Naphthol bzw. α - oder β -Tetrahydronaphthol gelangt man zu Prodd., die fast frei von Tetrahydronaphtholen sind u. kaum Dekahydronaphthalin sowie α - oder β -Oxodekahydronaphthalin enthalten. — Z. B. gibt man zu einer Suspension von 450 g NiCO₃ in W. eine Lsg. von 60 g CrO₃ in W., zerkleinert die Paste, bringt sie auf Bimsstein auf, füllt mit dem noch feuchten Katalysator ein senkrechtes Eisenrohr (1 m Länge, 6 cm Durchmesser), das im Inneren eines zweiten Rohres (8 cm Durchmesser) angebracht ist. Dieses zweite Rohr wird mit einem Gemisch von geschmolzenem KNO₃ u. NaNO₂ umgeben. Dann red. man den Katalysator bei 320°, hält die Temp. des Bades bei 150 bis 155° u. leitet pro Stde. 600 Liter H₂, der mit dem Dampf von 50 g β -Naphthol (0,02% S) beladen ist, von oben nach unten zwischen den beiden Rohren hindurch u. dann von unten nach oben durch das mit Katalysator gefüllte Rohr. Das aus den Reaktionsgasen erhaltliche Kondensat setzt sich während der beiden ersten Wochen hauptsächlich aus *trans*- β -Dekahydronaphthol zusammen, enthält aber nach 4 Wochen überwiegende Mengen an *cis*- β -Dekahydronaphthol. — Aus α -Naphthol α -Dekahydronaphthol, Kp.₂ 75—84°, F. 60 bis 62°. (F. P. 898 042 vom 14/9. 1943, ausg. 9/4. 1945. D. Prior. 24/4. 1941.) DONLE 2726

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Umlagerung von cis- β -Dekahydronaphtholen in ihre *trans*-Isomeren durch Überleiten der dampfförmigen *cis*-Verb. zusammen mit H₂ über einen Hydrierungskatalysator bei 100—250°, bes. bei 130—190°. Als Katalysatoren verwendet man z. B. die Stoffe, die bei der Hydrierung von aromat. Kernen benützt werden, d. h. Edelmetallkatalysatoren, die außerdem Ni oder Co enthalten sollen. Der Geh. an Dekahydronaphtholdampf in H₂ wird auf höchstens 500 g/m³, vorzugsweise auf 25—250 g, bemessen. — Z. B. leitet man durch einen Reaktionsbehälter von 1 m Länge u. 3,6 cm Durchmesser, der 1 Liter durch Cr aktivierten u. auf Bimsstein niedergeschlagenen Ni-Katalysator enthält, bei 140° pro Stde. 80 Liter eines H₂-Stromes, der pro m³ 100 g *cis*- β -Dekahydronaphthole vom F. 17° enthält. Das Prod. hat einen F. von 62—70° u. besteht demnach hauptsächlich aus der *trans*-Form vom F. 75°. — Ein weiteres Beispiel für die Umlagerung der *cis*-Form vom F. 104° in die *trans*-Form, F. 75°. (F. P. 898 332 vom 28/9. 1943, ausg. 19/4. 1945. D. Prior. 17/1. 1941.) DONLE 2726

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Dekahydronaphthylaminen durch katalyt. Hydrierung von Naphthylaminen in Gasphase u. gegebenenfalls in Ggw. kleiner Mengen an NH₃, dad. gek., daß Naphthylamine, die partiell hydriert sein können, mit H₂ über stark wirksame Katalysatoren derart geleitet werden, daß der Wasserstoff pro cbm mindestens 100 g an dampfförmigen Ausgangsstoffen enthält. Die Katalysatoren umfassen als wesentliche hydrierende Bestandteile Ni u./oder Co; außer-

dem können Zn, Cu, Cr-Oxyd usw. vorhanden sein. Die bevorzugten Temp. liegen zwischen 130 u. 200°. Es entstehen hauptsächlich prim. Amine. Anstatt von Naphthylaminen kann man von Nitronaphthalinen ausgehen u. diese zunächst zu den Naphthylaminen oder direkt zu den Dekahydronaphthylaminen reduzieren. Der Geh. der Ausgangsstoffe an S soll so gering wie möglich (unterhalb 0,02%) sein; sie werden daher erforderlichenfalls vor der Hydrierung entschwefelt. — Z. B. werden 150 g NiCO₃ mit W. angerührt, mit einer wss. Lsg. von 17 g Chromsäure u. mit 20 g Wasserglas verrührt, die M. auf 1 Liter körnigem Bimsstein auf 100° erwärmt, noch feucht in ein Eisenrohr von 1 m Länge u. 4 cm Durchmesser gefüllt u. mit H₂-N₂-Gemisch reduziert. Über diesen Katalysator leitet man stündlich einen Strom von 100-Liter H₂ mit einem Geh. von 30 g dampfförmigem α -Naphthylamin pro cbm; Temp. beim Eintritt der Gase: 140°; Maximaltemp.: 170°. Die Reaktionsgase werden kondensiert u. liefern bei der Vakuumdest. eine Hauptfraktion, Kp.₃₋₄ 70—75°, die aus isomeren Dekahydronaphthylaminen besteht. — Aus β -Naphthylamin ein Gemisch isomerer Dekahydro- β -naphthylamine. (F. P. 903 646 vom 25/4. 1944, ausg. 10/10. 1945. D. Prior. 22/7. 1941.) DONLE. 2726

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

Claude Zuber, *Das Wesentliche über den Gewebedruck. Allgemeines und Geschichtliches*. Einleitend spricht Vf. über die Anfänge des Gewebedrucks im fernen Osten, dessen Weiterentw. u. Einführung in Europa, bes. in Mülhausen/Els. Eingegangen wird dann auf die Unterschiede hinsichtlich der verschied. Druckverfahren. Behandelt werden der Handdruck mit Holzformen (Modelldruck), mit Kupferplatten, der Filmdruck usw. sowie der Maschinendruck, wobei vor allem der Rouleaudruck Erwähnung findet. Im weiteren Verlauf der Ausführungen werden die Arbeitsvorgänge besprochen. Beschrieben werden ferner das Bleichen, die Vorbehandlung u. die Ausrüstung der Gewebe. Hinweise bzgl. der Farbstoffe u. Bindemittel werden gegeben. — 6 Abbildungen. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 120. 38—51. 1946.) P. ECKERT. 7000

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Egalisierungs- und Reservierungsmittel für die Küpenfärbung*. Um ein zu schnelles Aufziehen des Farbstoffs auf das Gewebe zu verhindern, versetzt man die Färbebäder mit Gemischen aus wasserlös. Erdalkalisalzen, bes. Mg- u. Ca-Salzen, u. Alkalisalzen von Anhydrophosphaten, z. B. den polymeren Alkalimetaphosphaten, bes. Na-Hexametaphosphat (I), den Alkalipyrophosphaten oder Alkalipolyphosphaten. Als Egalisierungs- u. Reservierungsmittel wirksam sind dann die entstehenden Alkali-Erdalkali-Komplexsalze der Anhydrophosphorsäuren, Salze, die in W. lösl. u. gegen Alkali beständig sind. Die Menge des zugesetzten Mittels richtet sich nach der Art des Farbstoffs u. der gewünschten Stärke des Farbtons. So genügt es schon, zu einem mit 1% Brillantgrün Indanthren G (SCHULTZ-JULIUS, 7. Ausgabe, Nr. 1269) hergestellten Färbbad 1 g eines Gemisches aus 55,25 (%) I, 38 wasserfreiem MgSO₄ u. 5,25 wasserfreiem Na₂CO₃ pro 1 Liter Färbbad zuzusetzen, um das Aufziehen des Farbstoffs auf Mischgarn aus Baumwolle u. Zellwolle wesentlich zu verlängern u. damit Färbungen größerer Egalität herzustellen. (F. P. 895 725 vom 18/6. 1943, ausg. 1/2. 1945. D. Prior. 22/7. 1942.) ROICK. 7021

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Verfahren zum Färben von tierischen Fasern*, die mit pflanzlichen Fasern oder mit Fasern aus regenerierter Cellulose gemischt sein können. Man verwendet in neutralem Bade Metallkomplexverb. von Azo- oder Azomethinfarbstoffen, die keine Sulfon- u. Sulfonamidgruppen enthalten. Man taucht z. B. 100 (Teile) Schafwolle in ein 40—50° warmes Bad, welches aus 5000 W., 10 Na₂SO₄ u. einer Lsg. von 0,8 der Chromkomplexverb. des Azofarbstoffes aus diazotiertem 1-Amino-2-oxy-4-nitrobenzol u. 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon besteht, bringt das Bad in einer ½ Stde. auf Kochtemp. u. färbt ca. 1 Stde. bei dieser Temp.; nach Spülung u. Trocknung erhält man eine reib- u. lichtechte Färbung in einem roten Ton. Die entsprechende Al-Komplexverb. gibt in neutralem Bade eine nach Gelb hinzielende Rotfärbung. (F. P. 52 817 vom 1/4. 1943, ausg. 10/8. 1945. D. Prior. 2/4. 1942. Zusatz zu F. P. 885 736; C. 1944. I. 1039.) PROBST. 7021

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Schweiz, *Azofarbstoffe*. Kuppelt man diazotierte halogenierte o-Aminophenole oder ihre Sulfonsäuren mit 2-Oxynaphthalin-4-sulfonsäure, so erhält man o-Oxyazofarbstoffe, Beizenfarbstoffe, die, auf der Faser oder in Substanz mit metallabgebenden Mitteln behandelt, in ihren Echtheiten verbesserte metallhaltige Farbstoffe ergeben. Findet die Nachbehandlung in Substanz statt, so erhält man metallhaltige Verb., die als saure Farbstoffe verwendet werden können. — Behandelt man die Farbstoffe mit Cyaniden, so wird die Sulfonsäuregruppe in 4-Stellung durch CN ersetzt, u. diese CN-Gruppe kann durch Verseifen in eine Carbonsäuregruppe

umgewandelt werden. Man kann so Farbstoffe erhalten, die sich von der 2-Oxynaphthalin-4-carbonsäure ableiten. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: *1-Oxy-2-amino-4-chlorbenzol-6-sulfonsäure* (I) → *2-Oxynaphthalin-4-sulfonsäure* (II), schwarzbraunes Pulver, färbt Wolle (B) aus saurem Bade in bordeauxroten, nachchromiert in rotstichig blauen, echten Tönen; *3,4,6-Trichlor-2-amino-1-oxybenzol* → I, dunkles Pulver, färbt B in rotbraunen, nachchromiert in rotstichig blauen, ausgezeichnet naßechten Tönen. — Ein Beispiel erläutert das Färben von B mit dem aus I u. II erhältlichen Farbstoff. (F. P. 908 797 vom 16/1. 1945, ausg. 18/4. 1946. Schwz. Prior. 26/1. 1944u. 4/7. 1944.) ROICK. 7053

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Schweiz, Azofarbstoffe. Man kuppelt o-Oxydiazoverbb., wie diazotierte 2-Amino-1-phenole, die z. B. mit Halogen, Alkylgruppen, NO₂ sowie Sulfonsäuregruppen substituiert sein können, mit 2-Aminonaphthalinen, die in 1-Stellung zu kuppeln vermögen u. mindestens eine verätherte Oxygruppe enthalten, u. behandelt die erhaltenen Farbstoffe gegebenenfalls mit metallabgebenden Mitteln, bes. chromierenden Mitteln. — Die erhaltenen Farbstoffe sind zum Färben u. Drucken der verschiedensten Substanzen, z. B. plast. MM., Lacken, Textilfasern usw. geeignet. Saure Wollfarbstoffe erhält man, wenn mindestens einer der Umsetzungsteilnehmer eine saure, löslichmachende Gruppe, z. B. eine Sulfonsäuregruppe, enthält. Zur Herst. saurer metallisierter Farbstoffe für Wolle (B), Leder oder Seide behandelt man die erhaltenen Farbstoffe in an sich bekannter Weise bes. mit Verb. des dreiwertigen Cr (Cr-Formiat), die keine schädliche oxydierende Wrkg. ausüben. Man erhält so Farbstoffe, die in ausgezeichneten u. lebhaften, bes. auch gelbgrünen Tönen färben. Die Färbungen besitzen eine gute Abendfarbe. — Die Herst. der folgenden chromierten Farbstoffe ist beschrieben: *6-Nitro-2-amino-1-phenol-4-sulfonsäure* (I) → *2-Amino-6-methoxynaphthalin* (II); grünschwarzes Pulver, in W. u. verd. Na-Carbonat-Lsg. graugrün, in konz. H₂SO₄ rotbraun lösl., färbt B aus schwefelsaurem Bade sehr egal, lebhaft licht u. walkecht gelbstichig grün; I → *Monoglycerinäther, von 2-Amino-6-oxynaphthalin*, ähnlicher Farbstoff wie I → II; *4-Nitro-2-amino-1-phenol-6-sulfonsäure* → II, schwärzliches Pulver, in W. u. verd. Na-Carbonat-Lsg. graugrün, in konz. H₂SO₄ bordeauxrot lösl., färbt B gleichmäßig licht- u. walkecht grün; *2-Amino-1-phenol-4,6-disulfonsäure* (III) → II, grünschwarzes Pulver, in W. u. verd. Na-Carbonat- oder Na-Hydroxyd-Lsg. blaugrün, in konz. H₂SO₄ bordeauxrot lösl., färbt B sehr egal, lebhaft licht- u. walkecht gelbstichig grün; III → *2-Amino-6-äthoxynaphthalin*, Farbstoff mit ähnlichen Eigg. wie III → II; *5-Nitro-6-amino-1-phenol-4-sulfonsäure* → II, grünschwarzes Pulver, in W. u. verd. Na-Carbonat-Lsg. grün, in verd. NaOH-Lsg. blaugrün u. konz. H₂SO₄ braunstichig bordeauxrot lösl., färbt B in sehr egal lebhaften licht- u. walkechten grünen Tönen. — 1 Färbebeispiel. (F. P. 908 655 vom 9/1. 1945, ausg. 16/4. 1946. Schwz. Prior. 2/12. 1943.) ROICK. 7053

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Schweiz, Azofarbstoffe. Man kuppelt 1-Oxy-4-alkoxynaphthaline mit Diazoverbb. von aromat. Aminen, die in o-Stellung zur Aminogruppe eine Atomgruppierung tragen, die zur Bldg. metallhaltiger Komplexverb. beizutragen fähig ist, wie o-Aminophenole oder o-Aminonaphthole sowie o-Aminocarbonsäuren der Benzol- oder Naphthalinreihe. — Die erhaltenen Farbstoffe sind Beizenfarbstoffe, die die tier. Faser aus saurem Bade in roten bis blauen Tönen färben, die, nachchromiert, in sehr echte bordeauxrote bis violettblaue, blaue u. grüne Töne übergeführt werden können. Mehrere der erhaltenen Farbstoffe können in einem Bad zusammen mit den Chromsalzen gefärbt werden. In Substanz chromierte Farbstoffe, die keine wasserlösl. machenden Gruppen enthalten, können als Farbstoffe für Lacke u. als Farbpigmente verwendet werden. — Die Herst. der folgenden Farbstoffe ist beschrieben: *2-Amino-1-oxy-6-nitrobenzol-4-sulfonsäure* (I) → *1-Oxy-4-äthoxynaphthalin* (II), dunkles Pulver, in W. blauviolett lösl., färbt Wolle (B) violettblau, nachchromiert licht- u. wasserecht grün, das Färben u. Chromieren kann ebenso wie bei den im folgenden beschriebenen Farbstoffen in einem einzigen Bad vorgenommen werden; I → *1-Oxy-4-methoxynaphthalin* (III), weist ähnliche Eigg. wie der Farbstoff I → II auf; *2-Amino-1-oxy-4-nitrobenzol-6-sulfonsäure* → II, in W. blau lösl., färbt B in lebhaften Blautönen, die durch Nachchromieren licht- u. wasserecht blaugrün werden; *4-Chlor-2-amino-1-oxybenzol-6-sulfonsäure* → II, in W. rotviolett lösl., färbt B blautichig rot, nachchromiert licht- u. wasserecht grünstichig grau. — 2 Beispiele erläutern das Färben von B mit den Farbstoffen I → II u. I → III. (F. P. 908 769 vom 11/1. 1945, ausg. 18/4. 1946. Schwz. Prior. 12/1. 1944.)

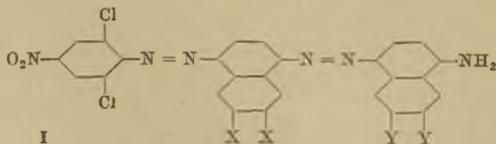
ROICK. 7053

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Schweiz, Azofarbstoffe. Man kuppelt Diazoverbb., die Gruppen enthalten, die Farblacke zu bilden vermögen, mit Dioxynaphthalinverb., in denen die Hydroxylgruppen sich in β-Stellung befinden, die eine der Hydroxylgruppen veräthert ist u. die beiden o-Stellungen zur freien Hydroxylgruppe unbesetzt sind, u. behandelt die erhaltenen Farbstoffe gegebenenfalls mit metallabgebenden Mitteln. — Die erhaltenen Farbstoffe können bes. zum Färben von Wolle (B) ver-

wendet u. die gefärbte **B** dann nachchromiert werden. Das Färben u. Chromieren kann mit vielen der Farbstoffe gleichzeitig aus einem Bad vorgenommen werden. In Substanz mit metallabgebenden Mitteln behandelt, erhält man Farbstoffpigmente. — Die Herst. der folgenden Farbstoffe ist beschrieben: *4-Nitro-2-amino-1-phenol-6-sulfonsäure* (I) → *2-Oxy-6-methoxynaphthalin* (II), violettschwarzes Pulver, in W. violettblau, in verd. NaOH-Lsg. brauntichig bordeauxrot u. in konz. H₂SO₄ violettrot lösl., färbt **B** aus saurem Bade in gleichmäßig violettbraunen, nachchromiert in ausgezeichnet walk-, potting- u. lichtechten olivgrünen Tönen; Färben u. Chromieren in einem Bad möglich; *6-Nitro-2-amino-1-phenol-4-sulfonsäure* (IIa) → II, färbt **B** nachchromiert in blaustichigen oliven Tönen; *4,6-Dinitro-2-amino-1-phenol* (III) → II, schwarzbraunes Pulver, in warmem W. u. in warmer verd. Na-Carbonat-Lsg. schmutzigviolettrot, in konz. H₂SO₄ violett lösl., färbt **B** violettbraun, nachchromiert in walk-, potting- u. lichtechten oliven Tönen; III → *Mono-glycerinätheroxyd* (a) des *2,6-Dioxynaphthalins* (IV) (erhältlich aus IV u. Glycerinmonochlorhydrin), färbt **B** nachchromiert in sehr echten oliven Tönen; *1-Amino-2-oxynaphthalin-4-sulfonsäure* (IVa) → II, violettschwarzes Pulver, in W., verd. Na-Carbonat-Lsg. u. konz. H₂SO₄ blau lösl., färbt **B** blaustichig bordeauxrot, nachchromiert in sehr walk-echten grauen Tönen; *6-Nitro-1-amino-2-oxynaphthalin-4-sulfonsäure* → II, färbt **B** nachchromiert grünstichig grau; *5-Nitro-2-amino-1-phenol* (V) → a des IV, violettschwarzes Pulver, in W. u. verd. NaOH-Lsg. rotblau, in konz. H₂SO₄ blauviolett lösl., färbt **B** gleichmäßig violettrot, chromiert walk-, potting- u. lichtecht blaugrün; *6-Nitro-4-chlor-2-amino-1-phenol* (VI) → a des IV, violettschwarzes Pulver, in W. u. verd. Na-Carbonat-Lsg. blau, in konz. H₂SO₄ violett lösl., färbt **B** blau, chromiert in sehr echten, grünstichig grauen Tönen; I → a des IV, schwarzes Pulver, in W. u. verd. Na-Carbonat-Lsg. violettbraun, in konz. H₂SO₄ violettrot lösl., färbt **B** violettbraun, nachchromiert sehr echt olivgrün; IIa → a des IV, färbt **B** nachchromiert leicht blaustichig oliv; *4-Chlor-2-amino-1-phenol-6-sulfonsäure* (VII) → a des IV, violettschwarzes Pulver, in W. u. verd. Na-Carbonat-Lsg. blau, in konz. H₂SO₄ violettrot lösl., färbt **B** bordeauxrot, nachchromiert walk- u. lichteht grau; V → *2-Oxynaphthalin-6-oxoessigsäure* (VIII) (erhältlich durch allmähliche Zugabe einer neutralen 25%ig. Lsg. von chloressigsäurem K, die ca. 110 (Teile) neutralisierte Monochloressigsäure enthält, zu 160 2,6-Dioxynaphthalin u. 1000 W., das 56 100%ig. KOH enthält, bei 80–85° in inerter Atmosphäre, 4–5std. Erhitzen auf 90 bis 95°, Aussalzen u. schwaches Ansäuern), violettschwarzes Pulver, in W. u. verd. Na-Carbonat-Lsg. blau, in konz. H₂SO₄ violett lösl., färbt **B** gleichmäßig blaustichig bordeauxrot, nachchromiert blaugrün; VI → VIII, violettschwarzes Pulver, in W. u. verd. Na-Carbonat-Lsg. rotstichig blau, in konz. H₂SO₄ violettrot lösl., färbt **B** blau, nachchromiert sehr echt grünstichig grau; VII → II, violettschwarzes Pulver, in W. rotblau, in verd. NaOH-Lsg. violett u. in konz. H₂SO₄ violettrot lösl., färbt **B** bordeauxrot, chromiert sehr walk- u. lichteht blaugrau. — Erhitzt man 43 des Farbstoffes VII → II mehrere Stdn. unter Rückfluß mit 1250 W. u. 200 einer Cr-Fluorid-Lsg., die eine 4,2% Cr₂O₃ entsprechende Cr-Menge enthält, so erhält man nach dem Trocknen eine Cr-Verb. in Form eines violettbraunen Pulvers, die in einer sd. verd. Na-Carbonat-Lsg. grauviolett u. in konz. H₂SO₄ grau lösl. ist u. **B** aus schwefelsaurem Bade in sehr egalten echten grauen Tönen färbt. In ähnlicher Weise erhält man mit dem Farbstoff I → II eine Cr-Verb., ein in sd. W. mit graugrüner u. in konz. H₂SO₄ mit grauvioletter Farbe lösl. violettbraunes Pulver, das **B** aus schwefelsaurem Bade in egalten graugrünen Tönen färbt, u. mit dem Farbstoff IVa → II eine Cr-Verb., ein in warmem W. mit blauer u. in konz. H₂SO₄ mit graugrüner Farbe lösl. blauviolett Pulver, das **B** in echten blauen Tönen färbt. — In zwei weiteren Beispielen wird das Färben von **B** mit den neuen Farbstoffen beschrieben. (F. P. 901 032 vom 7/1. 1944, ausg. 16/7. 1945. Schw. Priorr. 22/12. 1942 u. 4/11. 1943.)

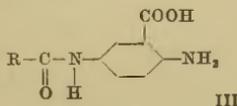
ROICK. 7053

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Schweiz, Azofarbstoffe, die in grauen Tönen färben u. eine bemerkenswerte Kochechtheit besitzen, erhält man durch Kuppeln von diazotierten Disazofarbstoffen der allg. nebenst. Zus. I, worin ein X u. ein Y in jeder der Naphthalingruppen ein H-Atom u. das andere X u. Y entweder H oder eine Sulfonsäuregruppe bedeuten, mit einem sulfonierten Aminonaphthalinderivat. An Stelle eines Disazofarbstoffes kann man auch einen Monoazofarbstoff verwenden, den man durch Kuppeln von diazotiertem 1-Amino-2,6-dichlor-4-nitrobenzol (II) mit 1 Mol. eines sulfonierten Aminonaphthalinderiv. erhält. — Die Herst. der folgenden in grauen Tönen färbenden Farbstoffe ist beschrieben: II → 1-Aminonaphthalin-7-sulfonsäure (III) oder 1-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure (IV) → III, IV oder 1-Aminonaphthalin → 2-Amino-



5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure, 2-Phenylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure, 1-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure, 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure oder 2-Phenylamino-7-8-oxynaphthalin-sulfonsäure; II → III → III → Kondensationsprod. aus je 1 Mol. Cyanurchlorid, 1.8-Aminooxynaphthalin-3.6-disulfonsäure u. Anilin. Ersetzt man den Disazofarbstoff II → III → III durch den Monoazofarbstoff II → III, so erhält man ebenfalls einen in kochenden grauen Tönen färbenden Farbstoff. — 2 Beispiele erläutern das Färben von Baumwolle mit den neuen Farbstoffen. (F. P. 909 579 vom 5/3. 1945, ausg. 13/5. 1946. Schwz. Priorr. 15/3. 1944 u. 23/1. 1945.) ROICK. 7053

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Schweiz, Farbstoffe, die nach dem Färben mit Metallsalzen entwickelt werden können, erhält man durch Kuppeln von 1 Mol, 5.5'-Di-oxo-2.2'-dinaphthylamin-7.7'-disulfonsäure (I) mit 2 Mol. diazotierter Amine, von denen das eine dieser Amine (II) neben einer in o-Stellung zur Diazogruppe befindlichen Carbonsäuregruppe eine am Kern gebundene Acylaminogruppe trägt u. das andere Amin in o-Stellung zur Diazogruppe eine Carboxyl- oder Hydroxylgruppe enthält. Bes. wertvolle Farbstoffe erhält man durch Kuppeln von 1 Mol I mit 2 Mol eines diazotierten II der allg. nebenst. Zus. III, worin R einen gegebenenfalls halogenierten Benzolrest bedeutet. — Die erhaltenen Farbstoffe färben die pflanzliche Faser, Fasern aus regenerierter Cellulose, aber auch Mischgewebe aus den genannten Fasern u. tier. in violetten Tönen, die nach der Behandlung mit Cu-Salzen ebenfalls violette, gegebenenfalls etwas rotstichigere Töne, ergeben, die sich neben einer ausgezeichneten Lichtechtheit auch durch sehr gute Waschechtheit auszeichnen. — Die Herst. der folgenden Farbstoffe ist beschrieben: 2 Mol 1-Amino-4-(2'.4'-dichlor)-benzoylaminobenzol-2-carbonsäure (IV) → I; 2 Mol 1-Amino-4-(2'.4'-dichlor)-benzoylaminobenzol-2-carbonsäure (V) → I;



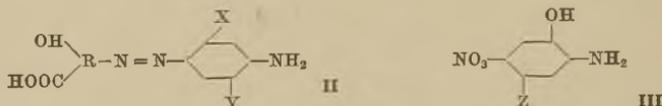
V → I ← 4-Brom-1-aminobenzol-2-carbonsäure; V → I ← 2.4-Dichlor-1-aminobenzol-6-carbonsäure; V → I ← 2.4-Dibrom-1-aminobenzol-6-carbonsäure (VI); V → I ← 1-Aminobenzol-2-carbonsäure; V → I ← 2-Oxy-5-chlor-1-aminobenzol; V → I ← 2-Oxy-3.5-dichlor-1-aminobenzol; V → I ← 2-Oxy-3.5.6-trichlor-1-aminobenzol; V → I ← 2-Oxy-3.4.5.6-tetrachlor-1-aminobenzol (VII); IV → I ← VI; IV → I ← VII. — 1 Färbebeispiel. (F. P. 904 633 vom 26/5. 1944, ausg. 12/11. 1945. Schwz. Priorr. 29/6. 1943 u. 29/3. 1944.) ROICK. 7053

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Metallhaltige Azofarbstoffe*. Komplexe Farbstoffgemische erhält man dadurch, daß man ein Gemisch von zwei verschied. sulfonsäuregruppenhaltigen Azofarbstoffen, die Metallkomplexverb. zu bilden vermögen, in Ggw. von metallabgebenden Mitteln erhitzt. Diese komplexen Farbstoffgemische entsprechen im Ton u. in der Lichtechtheit Gemischen derselben Farbstoffe, die getrennt mit metallabgebenden Mitteln behandelt u. dann erst vermischt werden, zeichnen sich aber durch eine verbesserte Löslichkeit in organ. Lösungsmitteln aus. Sie sind daher bes. zur Herst. von gefärbten organ. Lsgg., plast. MM., Zaponlacken u. Celluloseestern oder -äthern, z. B. Acetatkunstseide, geeignet. — Man mischt sorgfältig 32 (Teile) des Azofarbstoffs 1-Aminobenzol-2-carbonsäure (I) → 1 Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (II) u. 34 des Azofarbstoffs 1-Amino-2-oxo-5-nitrobenzol (III) → III u. trägt dann das Gemisch bei 110° in eine Lsg. von 250 Ameisensäureamid u. einer Cr-Formiatlsg., die 10 Cr-Oxyd entspricht, ein. Man rührt 5 Stdn. bei 110°, gießt in W. u. trocknet den Cr-haltigen Farbstoff. Er löst sich leicht orange in organ. Lösungsmitteln u. in Zaponlack. In ähnlicher Weise erhält man aus dem Gemisch der Farbstoffe I → II u. III → Acetoacetylaminobenzol einen chromhaltigen Farbstoff, der sich orangegelb löst. Mit Co-Acetat erhält man aus den obigen Farbstoffgemischen in organ. Lösungsmitteln gelb lösl. Farbstoffe. Ferner ist die Herst. von komplexen Farbstoffgemischen aus den folgenden Farbstoffgemischen beschrieben: 1-Amino-2-oxo-4-nitrobenzol (IV) → II u. III → III, die Co-Komplexverb. löst sich rotstichig orange, die Cr-Komplexverb. gelbstichig rot in Lösungsmitteln; 1-Amino-2-oxo-5-chlorbenzol (V) → 2-Oxynaphthalin (VI) u. IV → II, die Cr-Komplexverb. löst sich rotstichig violett in Zaponlack; V → VI u. IV → VI, die Cr-Verb. löst sich rotstichig blau, die Co-Verb. violett u. die Fe-Verb. braunschwarz; IV → II u. 1-Amino-2-oxo-5-sulfonamid → VI, die Co-Verb. löst sich rot in Lösungsmitteln u. Celluloseesterlacken; I → II u. IV → VI, die Cr-Verb. löst sich olivgrün in organ. Lösungsmitteln; III → II u. IV → VI, die Cr-Verb. löst sich braun. (F. P. 894 039 vom 16/4. 1943, ausg. 12/12. 1944. D. Prior. 27/12. 1938.) ROICK. 7053

* Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: Arthur H. Knight und Wm. E. Stephen, *Disazofarbstoffe*, die Wolle aus saurem Bade in blauen u. schwarzen Tönen färben, erhält man dadurch, daß man ein prim. Arylamin der Benzol- oder Naphthalinreihe, das mindestens eine Sulfonsäure- oder Aminosulfonylgruppe, in denen das OH der Sulfonsäuregruppe u. das H der Aminosulfonylgruppe durch gegebenenfalls substituierte KW-stoff-Reste ersetzt sein kann, enthält u. außer Nitro- oder Acylaminogruppen noch weitere

Substituenten enthalten kann, diazotiert u. zur Herst. einer Monoazo-Verb. (I) die erhaltene Diazoverb. in saurem Medium mit 1-Amino-8-naphthol-3.6- oder -4.6-disulfonsäure kuppelt. Man diazotiert dann ein Arylamin der Zus. X-CO-NJ-R-NH₂ (II) u. kuppelt die erhaltene Diazoverb. in alkal. Medium mit I. In II bedeutet R einen m- oder p-Phenylrest, der einfache Azofarbstoffsubstituenten, z. B. Methyl-, Methoxy- oder (außer in p-Stellung zur NH₂-Gruppe) Sulfonsäuregruppen, aber keine Aryloxysubstituenten enthält, X einen Monochlor- oder Monobromalkylrest mit nicht mehr als 3 C-Atomen u. J H, Alkyl (C₁ bis C₆), Cycloalkyl, Aralkyl, Alkoxyalkyl oder Aryl. (E. P. 570 972, ausg. 31/7. 1945.) ROICK. 7055

Sandoz Akt. Ges., Schweiz, *Trisazofarbstoffe*. Man kuppelt 1 Mol. 5.5'-Dioxy-2.2'-dinaphthylamin-7.7'-disulfonsäure (I) mit der Diazoverb. eines Aminoazofarbstoffs der Zus. II (worin R einen Benzolrest darstellt, in dem die Oxy- u. Carbonsäuregruppen in o-Stellung zueinander stehen u. der Benzolkern Alkylreste tragen kann, X eine Alkyl- oder Alkoxy- u. Y eine Alkoxygruppe bedeuten) u. mit einem Mol. einer Diazoverb. eines



o-Aminophenols der Zus. III (worin Z H, Alkyl oder Halogen bedeutet). — Die erhaltenen Trisazofarbstoffe, die ein ausgezeichnetes Ziehvermögen besitzen, färben cellulosehaltige Fasern, wie Baumwolle (A), Leinen u. Fasern aus regenerierter Cellulose (D), in reinen blauen Tönen, die durch Nachbehandlung mit Cu-abgebenden Verb. in der Lichtechtheit u. den NaBechtheiten verbessert werden. Die Herst. des Farbstoffs 4-Amino-2-methyl-5-methoxy-4'-oxy-3'-carboxy-1.1'-azobenzol (IV) → I ← 5-Nitro-2-amino-1-oxylbenzol (V), der A u. D in klaren rotstichigblauen Tönen färbt u. dessen Echtheiten durch Nachkupfern verbessert werden, wird beschrieben. Wenn man an Stelle von IV 4-Amino-2.5-dimethoxy-4'-oxy-3'-carboxy-1.1'-azobenzol oder 4-Amino-2.5-dimethyl-5-methoxy-4'-oxy-3'-carboxy-1.1'-azobenzol oder an Stelle von V 5-Nitro-4-chlor-2-amino-1-oxylbenzol oder 5-Nitro-4-methyl-2-amino-1-oxylbenzol verwendet, so erhält man Farbstoffe mit ähnlichen Eigenschaften. (F. P. 910 544 vom 30/4. 1945, ausg. 11/6. 1946. Schwz. Prior. 17/5. 1944.)

ROICK. 7055

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

A. L. Roberts, *Anwendung von Infrarotstrahlung beim Trocknen*. Überblick über die Anwendbarkeit u. die Wrkg. beim Trocknen von Farb- u. Lackanstrichen. (Steel Process. 31. 649—51. Okt. 1945. Leeds, Univ.) HABBEL. 7092

—, *Die Herstellung von Leuchtfarbenanstrichen. Rezepte und Verfahren*. Es werden mehrere Rezepte angegeben für die Herst. verschied. Leuchtfarben, einerseits solcher, die Sonnenlichtbestrahlung erfordern u. deren Lumineszenz im Dunkeln abklingt, u. andererseits solcher, die infolge Beimengung radioakt. Bestandteile dauernd Licht ausstrahlen. Dabei wird hingewiesen auf die Wichtigkeit reiner Ausgangsstoffe, den schädlichen Einfl. zu feiner Körnung u. den des Bindemittels, durch das die darin suspendierte Leuchtfarbe auf möglichst verschiedenartigen Unterlagen haften soll oder mittels dessen fluoreszierende Objekte plast. sollen gebildet werden können. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 16. 231—32. Aug. 1940.) METZENER. 7092

Pál Rom, *Die Gewinnung von Fichtenharz und seine Unterscheidung vom Kunstharz*. Beschreibung von Methoden u. Geräten zur Harzgewinnung aus Nadelholz. Die Harzsorten enthielten 22—26% Terpentinöl, die Nebenprodd. 8,6—12,8%. Bei der Best. des Terpentinölgeh. des Harzes werden 100 g Harz im Wasserdampfstrom dest., die Best. des Öles erfolgt im Florenzerkolben. — Auf glühender Platte erhitzt, entwickelt natürliches Harz arom., terpentinartige Dämpfe, Kunstharz jedoch den charakterist. Acroleingeruch. 5%ig. KOH, Borax-, Ammoniak- oder Sodalsg. lösen natürliches wie künstliches Harz in der Wärme, beim Erkalten der Lsg. fällt Kunstharz als weißer Nd. aus. Beim Schütteln von 0,5 g Harz mit 5 cm³ 5%ig. kalter Sodalsg. wird echtes Harz gelöst, Kunstharz nicht. (Kisérletügyi Közlemények [Mitt. landwirtsch. Versuchsstat. Ung.] 45. 90—96. 1942. Budapest, Kgl. ung. Heilpflanzen-Vers.-Anstalt. — Orig.: ung.; Ausz. dtsh.)

BARZ. 7170

Heuck, J. G. Callomon und G. M. Kline, *Sauerstoff als Aktivator und Desaktivator der Polymerisation*. Eine Zusammenstellung aller bisherigen Beobachtungen läßt folgende Regeln erkennen: 1. atomarer O aus Peroxyden begünstigt die Polymerisation; 2. mol. O₂ erschwert sie u. verlängert die Induktionszeit. Dies gilt nicht nur für den im Reaktionsgefäß vorhandenen Luftsauerstoff, sondern ebenso für die im W. vorhandenen

Mengen. Hierauf sind die meisten sonst unerklärlichen Unregelmäßigkeiten im Verlauf von Polymerisationen u. in den Eigg. der Reaktionsprodd. zurückzuführen. — 59 Literaturzitate. (Mod. Plastics 24. 158—162. 208. 210. 212. Dez. 1946. I. G. Farbenindustrie u. Nat. Bur. of Stand.)

KALIX. 7176

Etablissements Prouvost-Dalle & Co., Frankreich, *Soc. Huiles, Goudrons et Dérivés et Triproxyde*, Frankreich, *Bindemittel*. Das bisher als Bindemittel für Anstrichmassen verwendete „résigum“, ein fl. Cumaronharz, ist in seiner Zus. veränderlich, da es verschied. Mengen an Naphthalin u. W. enthalten kann. Das Naphthalin verursacht in den fertigen Anstrichmitteln bei tieferer Temp. durch Auskristallisieren Klumpenbildung., die durch das anwesende W. noch beschleunigt wird. Bei höherer Temp. wird die Anstrichmasse zu fl. u. schließlich wird der Anstrichfilm an der Sonne durch zu schnelles Verdunsten der im „résigum“ enthaltenen leichten Öle u. durch Sublimation des Naphthalins rissig. Alle diese Übelstände vermeidet man dadurch, daß man als Bindemittel ein Gemisch von „résigum“, Na-Alginat-Gel (I) u. Bentonit (II) verwendet, wobei die zugesetzten Mengen an I u. II davon abhängen, wie groß der Geh. an Naphthalin u. W. im „résigum“ ist. (F. P. 900 961 vom 5/1. 1944, ausg. 13/7. 1945.) ROICK. 7093

Chemische Werke Albert, Deutschland, *Neue industrielle Überzugs- und Anstrichmassen*, die gegebenenfalls feuerfest machende, fungicide u. insekticide Eigg. besitzen, bestehen aus ammoniakal. Lsgg. von Metallverbb., die mit Ammoniak komplexe Salze zu bilden vermögen. Sie geben beim Trocknen amorphe, koll., in W. unlösl. Filme u. können Pigmente, Füll- u. Netzmittel enthalten. Geeignete Lsgg. sind ammoniakal. Lsgg. von Zn-Citrat, -Chromat, -Arsenat, Cu-Phosphat Cd-Phosphat, bes. aber ammoniakal. Lsgg. von Zn-Phosphat, die man durch Lösen von ZnO in techn. ammoniakal. gemachter Phosphorsäure erhalten kann. Die erhaltenen Überzugs- u. Anstrichmassen sind für Oberflächen aller Art, auf Grund ihres guten Eindringungs- u. Imprägnierungsvermögens, aber bes. für Holz, Papier, Zement u. ähnliche Materialien geeignet. Dichte, Glanz u. wasserabweisende Eigg. der Überzüge u. Anstriche können wesentlich verbessert werden, wenn man die Lsgg. mit Emulsionen, z. B. Harz- oder Asphalt emulsionen, vermischt. — 76 (Teile) einer ammoniakal. Zn-Phosphat-Lsg. aus Zn-Oxyd, Ammoniumbiphosphat u. Ammoniak, 16 eines Pigments u. 8 eines Füllmittels sind für Innenanstriche, bes. auf Holz, geeignet. Durch Zusatz von 15—20 einer 40%ig. Harzemulsion kann das Anstrichmittel auch für Außenanstriche verwendet werden. — Weitere Beispiele. (F. P. 907 151 vom 13/10. 1943, ausg. 5/3. 1946. D. Prior. 14/10. 1942.) ROICK. 7093

M. Georges Roger, Frankreich, *Schutzanstrich*. Einen auf Holz, Metall, Zement usw. gut haftenden Schutzanstrich, der bes. auch als innere Schutzschicht für KW-stoffe enthaltende Gefäße dienen kann, erhält man dadurch, daß man eine wss. Emulsion eines natürlichen oder synthet. Latex oder Kautschukersatzmittels, vorzugsweise die wss. Emulsion des aus mol. Mengen von symm. Dichloräthan u. dem Polysulfid Na₂S₄ erhaltenen Kondensationsprod., in einem geeigneten Verteilungsmittel dispergiert, mit dem Pinsel oder der Spritzpistole in dünner Schicht aufträgt u. das Auftragen mehrere Male immer dann wiederholt, wenn die vorher aufgetragene Schicht bereits trocken ist. Um den dann in gewünschter Dicke erhaltenen Anstrich (aus C₂H₄Cl₂ u. Na₂S₄) widerstandsfähiger zu machen, führt man die C₂H₄S₄Na-Gruppen des Anstrichs, z. B. durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure, in Mercaptangruppen (C₂H₄SH) über. (F. P. 900 477 vom 9/12. 1943, ausg. 29/6. 1945. It. Prior. 10/12. 1942.) ROICK. 7093

Wilhelmus Jacobus van den Brink, Niederlande, *Anstrichfarbe auf Zementbasis*. Als wetterfesten Außenanstrich auf Ziegelstein, Putz, Zement, Metall oder Holz verwendet man ein Gemisch aus 45 (Gewichtsteilen) Zement, 2 gebranntem Kalk, 1 wasserfreiem Na₂SO₄, 1/4 Petroleum u. 6 pulverisiertem Casein, dem noch ca. 0,1% Na-o-Phenylphenolat u. gegebenenfalls 5—10% farbige Pigmente zugesetzt werden können. Zum Gebrauch werden 2 (Gewichtsteile) des Gemisches mit 1 W. angerührt. Nach Bedarf kann auch stärker verd. werden, bes. bei der Verwendung in Spritzpistolen. (F. P. 899 366 vom 2/11. 1943, ausg. 29/5. 1945.) KALIX. 7093

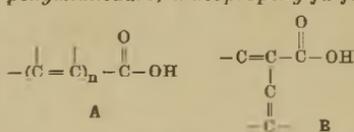
Felix Bethoux, Frankreich, *Elastisches Überzugsmittel und Anstrichmittel für Gebäude und Außenanstrich*, bestehend aus 2 (kg) Mineralweiß (Blanc de Provence), 1 Bentonit, 0,05 Klebmittel (Industrieleim), 0,35 Cellulosematerial, z. B. Holzschnitzel, u. 1,6 Wasser. Das Anstrichmittel hat eine gute Deckwrkg., bes. gegenüber alten Ölfarbenanstrichen. (F. P. 899 085 vom 18/10. 1943, ausg. 18/5. 1945.) F. MÜLLER. 7093

Agap Bautenschütz, Gnacke & Co., A. G., Deutschland, *Anstrichmittel*. Die Brüchigkeit von Außenanstrichen auf Kieselsäurebasis, die auf Holz oder anderem elast. Material angebracht sind, wird durch Zusatz von Fasern aus organ. Material, z. B. Baumwolle, Werg u. Papier, beseitigt. Außerdem wird die Widerstandsfähigkeit gegen W. durch Bei-

mischung von Erdalkali- oder Al-Oxyd erhöht, wobei eine langsame Umsetzung zu den entsprechenden Silicaten eintritt. Dem Anstrich können außerdem noch farbige Pigmente oder Füllmittel, wie Kaolin, Kreide u. Quarzmehl, zugesetzt werden. Zur Herst. einer Anstrichfarbe verrührt man zunächst 5—10 kg 1—2 mm lange *Baumwollfasern* in 160 kg *Kaliwasserglas* von 2° Bé u. setzt dann ein Gemisch von 2—5 (Teilen) Erdalkali- oder Al-Oxyd, 10 Pigment u. 40 Kreide oder Quarzmehl bis zur gewünschten Konsistenz zum Auftragen mit dem Pinsel oder der Spritzpistole zu. (F. P. 899 681 vom 11/11. 1943, ausg. 7/6. 1945. D. Prior. 29/9. 1942.) KALIX. 7093

Lobositzer A. G. zur Erzeugung Vegetabilischer Öle, Deutschland, *Herstellung von trocknenden Ölen*. Die bei der Herst. von trocknenden Ölen eintretende Polymerisation an den Doppelbindungen nach dem Prinzip der Diensynth. von DIELS-ALDER u. die damit verbundene starke Viscositätszunahme, die bei der prakt. Verwendung den Zusatz einer großen Menge von Verdünnungsmitteln erfordert, wird vermieden, wenn man die Ausgangsprod. nicht mehr wie bisher auf ca. 270° erhitzt, sondern nur auf 170—220°, vorzugsweise auf 180°. Man erhält dann Öle von mindestens ebenso gutem Trocknungsvermögen wie bisher, wenn die Erhitzung in Ggw. von S-haltigen Ni-Katalysatoren ausgeführt wird, z. B. mit einem Gemisch von Ni u. NiS u. in Ggw. eines inerten Gases, z. B. CO₂. Man rührt z. B. 100 kg Leinöl bei 180° mit 6 kg eines Katalysators, der aus 37% Kieselgur, 60% Ni u. 3% S in Form von NiS besteht. Der Brechungsindex ist nach 1 Stde. von 0,3068 auf 0,3114, nach 2 Stdn. auf 0,3118 gestiegen, die Dienzahl beträgt 26, die Viscosität 1,2 Poises. Damit wird die Behandlung beendet, da sonst die Viscosität zu sehr ansteigt. (F. P. 896 564 vom 16/7. 1943, ausg. 26/2. 1945. D. Prior. 22/7. 1942.) KALIX. 7097

Bakelite Corp., Victor Howard Turkington, Léon Sheeter und John Michael Whelan jr., V. St. A., Herstellung von Estern mit den Eigenschaften von verbesserten trocknenden Ölen. Man setzt ein trocknendes Öl, eine Fettsäure eines solchen Öls oder einen partiellen Ester einer solchen Säure mit einem mehrwertigen Alkohol u. einer einbas. Säure um, die eine offene Kette u., unabhängig von einer Endgruppe, 2—4 konjugierte Doppelbindungen enthält, deren eine mit der Carbonylbindung der Carboxylgruppe konjugiert ist. Unter diesen Säuren, die das Strukturschema **A** oder **B** aufweisen, sind zu nennen: *Sorbin-, Vinylacryl-, β-Styrylacrylsäure, Octatrien-(2.4.6)-, Decatetraen-(2.4.6.8)-säure, α-Methyl-, α-Äthylsorbinsäure, γ-ε-Dimethylsorbinsäure, β-δ-Dimethylsorbinsäure, α-Methyl-γ-benzalcolonsäure, α-Äthyl-δ-phenyl-α.γ-butadien-α-carbonsäure, 2.6-Dimethyloctadien-(4.6)-säure, 2.6-Dimethyldecatrien-(2.6.8)-säure, α,β-Diisopropylidenpropionsäure, α-Vinylzimtsäure, α-Isopropenylzimtsäure, α-Isopropenylfurfurallessigsäure, α-Isopropenylcinnamylacrylsäure.* — Z. B. werden 120 (Teile) *Leinölfettsäuren*, 30 *Sorbinsäure* u. 2,5 *Glycerin* im geschlossenen Gefäß u. in CO₂-Atmosphäre 5 Stdn. auf 180—200° u. dann so lange auf 230—240° erhitzt, bis die SZ. auf 5,2 gefallen ist. — Weitere Beispiele. — Die Prodd. zeichnen sich durch erhöhte Trocknungsgeschwindigkeit,



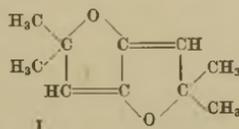
Hardte, Festigkeit, Alterungsbeständigkeit, Wasser- u. Alkalifestigkeit aus. (F. P. 917 120 vom 8/11. 1945, ausg. 26/12. 1946. A. Prior. 14/12. 1944.) DONLE. 7097

Addressograph-Multigraph-Corp., Cleveland, übert. von: **Charles H. van Dusen**, Willoughby, O., V. St. A., *Ätzlösungen für Flachdruckplatten*. Zum Ätzen von Druckplatten für Offset- u. Vervielfältigungsverf. benutzt man wss. Lsgg., die 1. ein saures Phosphat, 2. Nickelnitrat, 3. (als Feuchtmittel statt Glycerin) ein wasserlös. Glykol u. 4. einen wasserlös. Aldehyd enthalten. Eine erfindungsgemäße Lsg. hat z. B. folgende Zus.: 4,5 (Gewichtsteile) NH₄H₂PO₄ (wasserfrei), 0,75 NH₄NO₃ (wasserfrei), 2,25 Ni(NO₃)₂·6 H₂O, 1 37%ig. Formaldehyd, 20,0 Diäthylenglykol, Äthylenglykol oder Propylenglykol u. 71,50 dest. Wasser. Statt Formaldehyd können auch Acet-, Benz- u. Furfuraldehyd sowie Glyoxal verwendet werden. (A. P. 2393 875 vom 29/5. 1944, ausg. 29/1. 1946.) KALIX. 7105

Howard Flint Ink Co., übert. von: **Matthew S. Hopkins**, Detroit, Mich., V. St. A., *Wasserhaltige Tiefdruckfarbe*. Das Pigment ist in einem Gemisch von W., *Alkoholen* u. *KW-stoffen* suspendiert, dem als Bindemittel Reaktionsprodd. aus *Formaldehyd* u. Proteinen, wie *Casein*, zugesetzt sind, außerdem können noch trocknende oder nichttrocknende Öle zugegeben werden. Eine erfindungsgemäße Tiefdruckfarbe wird z. B. aus folgenden Lsgg. gemischt, die getrennt voneinander hergestellt werden: I = 35 (Gewichtsteile) Casein, 105 W., 9 NH₃, 2 Phenol; II = 241 I, 12 W., 16 Formaldehyd, 3 NH₃; III = 272 II, 59 Kolophoniumharz, 16 Triäthanolamin, 47 A.; IV = 396 III, 58 Glycerin, 32 Butylalkohol, 36 Kerosin, 14 NH₃, 64 A., 254 29%ig. p-Nitranilinrot, 127 W. u. 19 Ruß. Diese Mischung trocknet schnell, u. das bedruckte Papier haftet nicht an der Druckplatte. (A. P. 2358 511 vom 25/5. 1940, ausg. 19/9. 1944.) KALIX. 7105

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Lacken und Filmen aus Celluloseestern.* Man verwendet Celluloseester, z. B. Celluloseacetat, -propionat u. -butyrat, die Alkydharze enthalten, welche unter Zugabe eines Lactams hergestellt worden sind. Man mischt z. B. unter Rühren bei ca. 200° 147 (Gewichtsteile) Bernstein-säure, 85 Caprolactam u. 58 Glycerin, bis die SZ. ca. 20 ist. Hierauf löst man 100 des aus den genannten Stoffen hergestellten weichen Harzes mit 100 Acetylcellulose (60,7% Acetyl) u. mit 900 CH₃OH, so daß ein klarer Lack entsteht, der klare, glänzende Häutchen bildet. (F. P. 891 597 vom 1/3. 1943, ausg. 10/3. 1944. D. Prior. 27/5. 1942.) PROBST. 7117

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Difuranverbindungen.* Bei der Umsetzung von Glykolen der Diacetylreihe mit W. in Ggw. von Hg-Verb. u. wss. Säuren entstehen Difuranderivv. u. nicht, wie zu erwarten wäre, aliph. Diketoglykole. Als Ausgangsstoffe kommen Diacetylglykole, die durch Anlagerung von Aldehyden u. Ketonen an Diacetylen gewonnen werden u. in denen die Oxygruppen die α -Stellungen zu den Acetylenbindungen besetzen, in Betracht. Die Rk. tritt schon beim Mischen einer wss. Lsg. des Diacetylglykols mit einer Hg-Verb. u. einer Säure ein; es bildet sich zunächst eine Additionsverb., die sich beim Erhitzen in die Difuranverb. umwandelt. Die optimalen Temp. liegen zwischen 60 u. 100°. — Z. B. gibt man zu einer Lsg. von 30 g HgSO₄ u. 250 g konz. H₂SO₄ in 1 Liter W. 60 g 2,7-Dimethyloctadiin-3,5-diol-(2,7), rührt das Gemisch 20 Min. bei 100°, extrahiert mit Ae., fraktioniert im Vakuum. Tetramethyldihydrodifuran (I), Kp.₁₇ 126—128°; hieraus durch Hydrierung in Ggw. von Pd oder Pt das entsprechende Tetrahydrodifuran. — Harz-artiger Rückstand (Polymerisat). — Zwischenprodd. für die Herst. von Hilfsmitteln der Lack- u. Kunstharzindustrie. (F. P. 898 256 vom 23/9. 1943, ausg. 18/4. 1945. D. Prior. 22/7. 1942.)



DONLE. 7117

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Tieftemperaturpolymerisation von Diolefinen mit nicht konjugierten Doppelbindungen,* wie Dimethyl-2,5-hexadien-(1,5) (I) mittels FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren bei Temp. unter -10°, gegebenenfalls in Ggw. eines Lösungsm., wie Propan, Butan, Methylchlorid. I erhält man aus Methylchlorid mit Mg in Äthylätherlsg. oder mit Ni-Carbonyl in CH₃OH-Lösung. — Man gibt zu 200 cem fl. Propan 110 g I, kühlt auf -75 bis -80° u. leitet langsam (in 5--10 Min. ca. 2000 bis 3000 cm³) BF₃ ein, wobei energ. gekühlt wird. Mit fortschreitender Polymerisation läßt die Wärmeentw. nach. Man inaktiviert den Katalysator durch Methanolzusatz u. dest. Propan ab. Nach Wasserdampfdest. zur Entfernung von I erhält man ein klares Harz, das bei 51° erweicht. Die Polymeren sind lösl. in aliphat., arom. u. Chlor-KW-stoffen, unlösl. in Alkoholen, Estern u. niederen Ketonen. Sie können in der Lackindustrie verwendet werden. (F. P. 903 084 vom 29/3. 1944, ausg. 24/9. 1945. D. Prior. 19/2. 1943.)

PANKOW. 7117

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Plastiziermittel für Nitrocellulose, Celluloseester, Natur-, Kunst-, Chlorkautschuk, Kunstharze wie Phenoplaste* u. Kunststoffmassen, bestehend aus geblasenem Tournesolöl, das man aus dem Rohöl mit Luft in Ggw. von 1% MnO₂ bei 60--70° bis zur Bldg. einer honigähnlichen M. erhält. Man erhält damit harte elast. Massen. (F. P. 907 740 vom 3/4. 1944, ausg. 20/3. 1946. D. Prior. 23/10. 1942.)

PANKOW. 7125

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Oxytetrahydrofuranen.* Aliph. 1,2,4-Triole oder 1,2,3,4-Tetrole, wie Butantriol-(1,2,4) (I), seine Homologen, z. B. 1-Methyl- oder 1,4-Dimethylbutantriol-(1,2,4); Butantriol-(1,2,3,4) (Erythrit) (II) oder 1,4-Dimethylerythrit (IV) werden bei stark vermindertem Druck (30 mm Hg u. weniger) in Ggw. von Dehydratisierungskatalysatoren, wie H₂SO₄, HCl, Aryl- u. Alkyl-sulfonsäuren, NaHSO₄, gegebenenfalls in Ggw. eines inerten Lösungsm., destilliert. — Z. B. erhitzt man ein Gemisch von 235 (Teilen) I u. 2 konz. H₂SO₄ bei 15 mm Hg auf eine Außentemp. von 105°. Bei ca. 80° geht ein Gemisch von W. u. 3-Oxytetrahydrofuran (III) über. Hieraus durch Dest. 188 III, Kp.₄ 82--84°. — Aus Pentantriol-(1,2,4) 3-Oxy-5-methyl-tetrahydrofuran, Kp. 183°. — Aus Pentantriol-(1,3,4) 3-Oxy-2-methyltetrahydrofuran. — Aus II 3,4-Dioxytetrahydrofuran, Kp.₄ 122°. — Aus IV, das durch Anlagerung von W. an Hexen-3-diol-(2,5) entsteht, gewinnt man 1,4-Dimethyl-3,4-dioxytetrahydrofuran. — Verwendung für die Herst. von Lösungsmitteln usw. (F. P. 898 232 vom 22/9. 1943, ausg. 13/4. 1945. D. Prior. 20/6. 1942 u. 24/2. 1943.)

DONLE. 7125

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Umwandlungsprodukten von Allylverbindungen.* Wenn man Alkohole der Allylreihe oder in solche Alkohole mittels Alkali überführbare Verb., z. B. ihre organ. oder anorgan. Ester, oder in 1,2-Stellung ungesätt. Halogenide, mit Alkali- oder Erdalkalihydroxyden im geschlossenen Gefäß erhitzt, bilden sich durch Dimerisierung u. Dehydrierung Salze von gesätt. δ -Oxycarbon-

Auch ω -Aminocarbon- oder -sulfonsäuren oder deren funktionelle Derivv. u./oder ω . ω' -Diole können bei der Kondensation anwesend sein. — Man bildet aus äquimol. Mengen *Adipinsäure* u. *4.4'-Di-(aminobenzoyl)-1.6-hexamethylendiamin* in Ggw. eines Lösungsm. ein Salz, verdampft das Lösungsm. im Vakuum, steigert die Temp. in ca. 5 Stdn. auf 250 bis 270° unter O₂-Abschluß. Man erhält ein elast. u. glasartiges Prod., das sich zu Fäden verspinnen läßt. (F. P. 889 238 vom 17/12. 1942, ausg. 4/1. 1944. D. Prior. 6/1. 1942.)

PANKOW. 7185

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Polyamiden*. Man läßt Amine mit 2 NH₂-Gruppen [*Diamino-1.4-butan*, *Diamino-1.6-hexan*, *Methyl-3-diamino-1.6-hexan*, *Diamino-1.10-decan*, *Diamino-1.12-octadecan*, *Diamino-3.3'-dipropyläther*, *Tetramethylenbisamino-3-propyläther*, *Diamino-3.3'-dipropylsulfid*, *Diamino-4.4'-dicyclohexylmethan*, *Methyldiamino-3-propylamin*, *N.N'-Di-(amino-6-hexyl)-piperazin*, *N.N'-Di-(amino-5-amyldipindiamid*, *N.N'-Di-(amino-6-hexyl)-isophthalsäurediamid*] zuerst mit Dicarbonsäureestern mit mindestens 3 C zwischen den Estergruppen (Ester der Glutar-, Methyl-3-adipin-, Pimelin-, Sebacin-, Nonandicarbon-, Decandicarbon-, Cyclohexan-1.2-dicarbon-, Phenylendibutter-, Diglykol-, Thioglykol-, γ . γ' -Thiodibutter-, γ . γ' -Sulfonidibuttersäure; die Ester sek. Alkohole sind in dieser ersten Reaktionsphase vorteilhafter als die der prim. Alkohole) u. dann mit Oxalsäureestern oder 2wertigen Oxaminsäureestern (Dimethyl-, -äthyl-, -butyloxalat, Tetra- oder Hexamethylenbismethyloxamat) reagieren. Die Rk. wird durch Zusatz von Glykolen (Tri-, Hexamethylenglykol, Propandiol-1.3, Pentandiol-1.5, Methyl-3-hexandiol-1.6, Decandiol-1.10, Hexantriol, Diäthylenglykol, Thioglykol, Di-1.4-butylenglykol, p-Xylylenglykol, N-Methyl-5-iminodipentanol-1) erleichtert. Den Kondensationsgrad regelt man durch Zusatz von z. B. Cyclohexyl-, Dodecylamin, Amino-4-diphenyl. Den F. erniedrigt man durch Zusatz von neutralen Stoffen, wie C-Dibutylbenzolsulfonamid, Alkylphenol, α -Pyrrolidon, N-Butyl- α -pyrrolidon, ϵ -Caprolactam. — Man erhitzt 4 (Mol) *Diisopropylpimelat* u. 6 *Pentamethylendiamin* 3 Stdn. im Autoklaven auf 250°, erniedrigt dann die Temp. auf 200°, erniedrigt den Druck, ersetzt dabei entwichenes Amin, erhitzt bei gewöhnlichem Druck 1 Stde. in Abwesenheit von O₂ bei 210° unter Rühren, gibt 2 *Polypentamethylenoxalat* zu u. beendet durch 3std. Erhitzen auf 210°. Das gemischte Polyamid kann aus der Schmelze versponnen werden. (F. P. 894 171 vom 22/4. 1943, ausg. 15/12. 1944. D. Prior. 28/4. 1942.)

PANKOW. 7185

Phrix-Arbeitsgemeinschaft, Deutschland, *Herstellung von Polykondensationsprodukten aus Dicarbonsäuren und ihren Derivaten*, dad. gek., daß man diese Verb. (in denen der die beiden Carboxylgruppen verbindende Rest von aliphat., hydroaromat. oder gemischt aliphat.-aromat. Natur u. durch Heteroatome unterbrochen sein kann) mit äquivalenten Mengen an aliphat., hydroaromat. oder gemischt aliphat.-aromat. Diaminen, die Aminocarbonsäuren enthalten, in an sich üblicher Weise kondensiert. Man kann die Stoffe in der Schmelze oder in Ggw. von Verdünnungsmitteln miteinander umsetzen. O₂ soll ausgeschlossen werden. Viscositätsstabilisatoren können zugesetzt werden. Die in den üblichen Lösungsmitteln unlösl. Prodd. können auf Fäden, Filme, Lacke usw. verarbeitet werden. — Z. B. schmilzt man bei 240° 250 (Teile) *Hexamethylendiamin*, die 3% *Amino-hexamethylencarbonsäure* enthalten, mit 400 *Sebacinsäure* in CO₂-Atmosphäre zusammen u. läßt die Temp. innerhalb 1 Stde. auf 270° steigen. Rein weißes, in Phenol, Xylenol oder Ameisensäure lösl. Produkt. (F. P. 895 631 vom 10/2. 1942, ausg. 30/1. 1945. D. Prior. 13/3. 1941.)

DONLE. 7185

Phrix-Arbeitsgemeinschaft, Deutschland, *Herstellung cyclischer Amide, deren Moleküle mehr als 2 Amidgruppen enthalten*. Mischungen äquivalenter Mengen an Dicarbonsäuren u. Diaminen oder ein dicarbonsaures Diamin werden auf für die Lactambildung unter Wasserabspaltung hinreichend hohe Temp., vorzugsweise über den F. des entstehenden cycl. Amids, erhitzt. W. kann nach dem Prinzip der bin. Dest., z. B. mit Bzl., Toluol, Dekalin usw., entfernt werden. Die M. soll gleichmäßig u. darf nicht zu lange schmelzen. — Z. B. werden 100 g *Hexamethylendiammoniumsebacinat* im CO₂-Strom unter Rühren auf 230° erhitzt. Die Wasserabspaltung ist nach einigen Min. beendet, u. es hinterbleibt eine klare Schmelze, die abgekühlt, zerkleinert u. mit W. behandelt wird. — Ausgangsstoffe für die *Herst. von plast. Massen*. (F. P. 897 993 vom 10/9. 1943, ausg. 6/4. 1945. D. Prior. 3/11. 1942.)

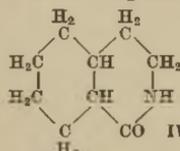
DONLE. 7185

Phrix-Arbeitsgemeinschaft, Deutschland, *Herstellung von Superpolyamiden*. Man erhitzt eine Mischung aus äquivalenten Mengen einer polyamidbildenden Dicarbonsäure (*Adipinsäure*) u. eines Polymethylendiammoniumformiat wie *Diammoniumhexamethylenformiat* mit einer dem Formiat äquivalenten Menge ϵ -*Caprolactam* auf polyamidbildende Temp. in der Schmelze oder in einem Lösungsm., wie Kresol. Das Caprolactam soll möglichst rein sein. (F. P. 907 480 vom 23/4. 1943, ausg. 13/3. 1946. D. Prior. 13/3. 1942.)

PANKOW. 7185

Phrix-Arbeitsgemeinschaft, Deutschland, *Herstellung linearer Superpolykondensationsprodukte*. Furfurol wird durch Behandlung mit KOH oder Ni, Co, Fe in Furan übergeführt, dies zu Tetrahydrofuran hydriert, dies mit HCl oder SOCl₂ in 1,4-Tetramethylenchlorhydrin oder 1,4-Dichlorbutan umgewandelt, mit Alkalicyanid in die entsprechenden Dinitrile umgesetzt u. zu den Dicarbonsäuren verseift oder zu den Diaminen hydriert oder in Ggw. von Fettsäureestern in die entsprechenden Acylamidoderivv. übergeführt wird. Aus Diaminen u. Dicarbonsäuren erhält man die Polyamide, statt der Säuren kann man deren Ester, Amide, Anhydride oder Diacylamide anwenden. Vom Tetrahydrofuran aus kann man auch Oxysäuren, Aminoalkohole, Aminonitrile, Aminocarbonsäuren, Glykole, Isocyanester, Aminocarbaminsäuren gewinnen. Die Aminonitrile können in Aminocarbonsäuren umgewandelt u. diese zu Polyamiden kondensiert werden. Aus Diaminen kann man Isocyanester herstellen, die mit Glykolen, Aminoalkoholen, Diaminen, Dicarbonsäuren umgewandelt werden können. Glykole kann man in gleicher Weise in Carbamidinester u. in Carbaldoxy- u. Carboxyverb. umwandeln, die mit Diaminen kondensiert werden. Diamine kann man in Urethane umformen, die mit Diaminen oder Dicarbonsäuren zu Polyharnstoffen oder Polyamiden umgesetzt werden können. Diamine, Dicarbonsäuren, Aminoalkohole oder Oxysäuren oder Glykole geben gemischte Polyesteramide. Diamine u. Aminocarbonsäuren können in Diharnstoffe oder Harnstoffcarbonsäuren umgewandelt werden, die in Polyharnstoffe oder Polyharnstoff-Polyamide umgewandelt werden. Man kann auch Aminoalkylenharnstoffe erhalten u. sie polykondensieren. Man kann die Kondensation auch nur bis zur Bldg. Di- u. Trimerer treiben. — Man tropft Furfurol in eine Na₂CO₃-K₂CO₃-Schmelze bei 300° u. hydriert das erhaltene Furan, woraus mit HCl 1,4-Dichlorbutan erhalten wird, das bei 160° in Methanol mit NaCN Adipinsäurenitril ergibt, das in Adipinsäure oder Hexamethyldiamin umgewandelt u. zu Polyamid kondensiert wird. (F. P. 890 327 vom 22/1. 1943, ausg. 4/2. 1944.) ROICK. 7185

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von 6- und 7-gliedrigen Lactamen neben cyclischen Iminen und gegebenenfalls Diaminen*. γ - oder δ -Cyanalkylcarbonsäuren, wie γ -Cyanbuttersäure (III), γ - oder δ -Cyanvaleriansäure (VII), ihre Amide oder Ester werden mit H₂ in Ggw. von Hydrierungskatalysatoren erhitzt. Anstatt der reinen Säuren kann man auch ihre Gemische mit Alkoholen oder NH₃ verwenden. Geeignete Katalysatoren sind Metalle der 8. Gruppe des Period. Syst., Cu usw. Das Verf. wird zweckmäßig in fl. Phase bei 70—300° u. z. B. 50—200 at, auch in Ggw. von inerten Lösungsmitteln, ausgeführt; es läßt sich kontinuierlich gestalten. Geht man von Estern aus, kann man auch in Gasphase u. z. B. in Ggw. von N₂ usw. arbeiten. — Als prim. Prodd. entstehen aus den γ -Cyansäuren Piperidine u. aus den δ -Cyansäuren Caprolactame, die je nach den Reaktionsbedingungen weiterhydriert werden können, etwa zu Penta- oder Hexamethylenimin (V) u. Hexamethyldiamin (VI) (die offenkettigen Diamine entstehen bes. dann, wenn überschüssiges NH₃ u. höhere Temp. angewendet werden). — Z. B. leitet man in ein Gemisch von 35 (Teilen) γ -Cyanbuttersäuremethylester (I) u. 12 Co (aus einer Co-Al-Legierung gewonnen) bei 90° H₂ unter 200 at ein, bis die H₂-Aufnahme beendet ist, filtriert den Katalysator ab, dest. den Rückstand. 21 Teile Piperidin (II). Aus 75 (Teilen) I u. 50 NH₃ unter gleichen Bedingungen 46 II. — Weitere Beispiele für die Umsetzung von III zu II; von I in Ggw. von Cu-Chromit zu II u. Piperidin; von γ -Cyanbuttersäureamid zu II; von Hexahydrohomophthalsäureäthylesterhalbnitril zu Octahydroisocarbostyrol (IV), Kp_{0,3} 163°; von δ -Cyanvaleriansäureäthylester (IX), Kp₁₈ 138—140°, zu Caprolactam (VIII) neben V u. VI; von VII, Kp_{0,8} 130—133°, in Ggw. von Pd-Kohle zu VIII neben VI u. einem Prod. vom Kp_{0,5} 220—225°; von IX in Ggw. von NH₃, A. u. RANEY-Ni zu VIII, V u. VI. — Ausgangsstoffe für die Herst. von Polyamiden; Zwischenprodukte. (F. P. 898 359 vom 29/9. 1943, ausg. 20/4. 1945. D. Priorr. 1/8. 1939 u. 7/11. 1941.) DONLE. 7185



Wingfoot Corp., übert. von: **Edward Cousins**, V. St. A., *Stabilisieren von Vinylharzen (Polyvinylchlorid, Mischpolymerisate von Vinylchlorid mit Vinylacetat, -methacrylat, Vinylidenchlorid, Alkylmaleat oder -fumarat) durch Zusatz von je 0,5—10%, vorzugsweise je 2—5% Zn-Stearat u. Alkalimetall- oder Erdalkalimetallstearat*. Jedes Stearat für sich allein ist wirkungslos, zusammen bewirken sie, daß die Polymerisate ohne Verfärbung bis über 150° erhitzt werden können. (F. P. 914 745 vom 22/9. 1945, ausg. 16/10. 1946. A. Priorr. 28/8. 1944.) PANKOW. 7187

Ernst Schnabel, Deutschland, *Herstellung weicher, biegsamer Gegenstände aus Polyvinylalkohol*. Man ersetzt das in großem Maßstabe bisher als Weichmacher bei der Herst. von biegsamen Rohren aus Polyvinylalkohol (sowie auch aus anderen Polyvinylverb.) verwendete Glycerin durch Öle irgendwelcher mineral., pflanzlichen oder tier. Herkunft; es können hierzu nichttrocknende (Ricinusöl) oder vorzugsweise trocknende Öle (Leinöl) angewandt werden. (F. P. 899 479 vom 29/12. 1942, ausg. 11/1. 1944.) PROBST. 7187

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Polyvinyläthern*. Man polymerisiert Vinyläther der Alkohole $R_3C \cdot CHOH \cdot CR_3$, worin R H oder CH_3 bedeutet, mit flüchtigen anorgan. Halogeniden (BF_3 , $SnCl_4$) unter 10^0 (bis -100^0), zweckmäßig in Ggw. eines bei Polymerisationstemp. sd. Lösungsm. (Butan, Propan, Äthylen, Methylchlorid) oder höhersd. organ. Lösungsm. + festes CO_2 oder von letzterem allein. Der Vinyläther muß völlig rein sein. Die Polymeren werden von dem weichen *Polyvinyläthylcarbinoläther* über die *Polyvinyläther des sek.-Butylalkohols*, des *Isopropylalkohols*, des *Methylisopropylcarbinols*, des *Diisopropylcarbinols* u. des *Methyl-tert.-butylcarbinols* steigend härter, wobei der letztere hart u. fast spröde ist. Mitpolymerisation von etwas gewöhnlichem Vinyläther vermindert die Sprödigkeit; polymerisiert man umgekehrt etwas Diisopropylcarbinol- oder Methyl-tert.-butylcarbinolvinyläther mit gewöhnlichen Vinyläthern, so erhält man Polymere mit erhöhtem Erweichungspunkt. — Man kocht *Diisopropylcarbinolvinyläther* am Rückfluß über Na, bis der Na-Draht dauernd eine violette bis graphitgraue Farbe angenommen hat. Man gibt zu 100 (Teilen) des Äthers (Kp. 139^0) 0,6 Di-(2-oxy-5-butylphenyl)-disulfid u. 200 fl. Propan. Hierzu gibt man 100 fl. Propan, durch das man einen lebhaften BF_3 -Strom geleitet hat. Unmittelbare Polymerisation zu einer schwammartigen M., die man mit ammoniakal. W. kocht, zu einem dünnen Fell auswalzt u. bei 80^0 in Heißluft trocknet; kann bei Raumtemp. gepulvert werden, wird bei 100^0 kautschukelast., kann bei noch höherer Temp. zu Fäden ausgezogen werden. In Mischung mit Vinylisobutyläther (3—10%) ergibt die gleiche Polymerisation Prodd., die sich als Lacke auf Holz, Metall, Glas u. a. eignen. (F. P. 894 081 vom 17/4. 1943, ausg. 13/12. 1944. D. Prior. 26/7. 1939.)

PANKOW. 7187

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Polyvinyläthern*. *Dekahydronaphthylvinyläther* werden allein oder zusammen mit anderen polymerisierbaren Verbb., wie *Vinyläthern*, *-estern*, *Vinylchlorid*, *Acrylverb.*, zu harten Harzen polymerisiert. — Man füllt einen Behälter zu $\frac{1}{5}$ seines Fassungsvermögens mit β -*Dekahydronaphthylvinyläther* (I) u. gibt langsam eine Lsg. von 1,2 (Teilen) des Diäthyläthers des BF_3 in 98,75 Dioxan zu, bis die Temp. 140^0 erreicht. Nun werden neue Mengen I bis zum 4fachen der Anfangsmenge zugesetzt u. zugleich geringe Katalysatorportionen. Das Verhältnis von Katalysatorlsg. zu Vinyläther beträgt 25:1000. Man erhält ein klares braunes Harz, F. 60^0 . Das Polymere kann in Lsg. zum Imprägnieren von Leder dienen. — Die Mischpolymerisate werden für Überzüge, Imprägnier- u. Appretiermittel verwendet. Man emulgiert 30 (Teile) I u. 70 Vinylchlorid in 300 einer neutralen wss. Lsg. von 2% α -oxyoctodecansulfonsaurem Na u. polymerisiert bei 50^0 mit 0,3 $Na_2S_2O_8$. Durch die Polymerisatdispersion zieht man Streifen von ungeleimtem Papier, das danach kurz auf über 100^0 erwärmt wird. (F. P. 895 741 vom 21/6. 1943, ausg. 1/2. 1945. D. Prior. 16/7. 1940.)

PANKOW. 7187

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Emulsionsmischpolymerisation von Vinyläthern mit anderen polymerisierbaren Verbindungen*, wie *Vinylchlorid*, *Acrylnitril*, *acryl- oder methacrylsäuren Salzen* oder *Estern*, *Fumar-* oder *Maleinsäureestern*, *Vinylketonen*, *Butadienen*. Man gibt letztere in dem Maße zu, wie die Polymerisation fortschreitet, wobei immer nur geringe Mengen dieser Monomeren anwesend sein sollen. Als Vinyläther sind *Vinylmethyl-*, *-äthyl-*, *-propyl-*, *-isopropyl-*, *-butyl-*, *-isobutyl-*, *-isoheptyl-*, *-dodecyl-*, *-octadecyläther*, *Äthylenglykolmono-* oder *-divinyläther*, Vinyläther von Glykolmonoalkyl- oder -aryläthern, *Vinylcyclohexyläther* genannt; es wird in annähernd neutraler Emulsion gearbeitet. Die Polymeren dienen als Bindemittel für Fasern, Pigmente, Farbstoffe, für Lederersatz, Linoleum, Überzüge u. Lacke. — Man leitet in eine Emulsion aus 400 (Teilen) Vinylisobutyläther in 1000 einer wss. Lsg., die 10 Na- α -Oxyoctodecansulfonat, 25 Na-Acrylat, 20 Na-Polyacrylat, 10 oxäthylierten Octodecylalkohol, 10 $K_2S_2O_8$ u. 6 $CaCO_3$ enthält, langsam bei 60^0 in 30 Std. 400 Vinylchlorid u. 200 Äthylacrylat. (F. P. 894 009 vom 15/4. 1943, ausg. 12/12. 1944. D. Prior. 3/3. 1939.)

PANKOW. 7187

* *Imperial Chemical Industries Ltd., John S. Byers und Alexander Burness, Verkiten von Polymethylmethacrylatoberflächen*. Gegossene Schichten von *Polymethylmethacrylaten* werden auf folgende Weise miteinander vereinigt: Man behandelt die Oberfläche der einen Schicht mit einer organ. Fl., die lösend auf die Oberfläche wirkt, z. B. mit Cyclohexanon, Xylol, Benzylalkohol, Dichlorbenzol oder monomerem Methylmethacrylat, erweicht die Oberfläche der andern Schicht durch Erwärmen auf eine Temp., die mindestens 5^0 über dem Erweichungspunkt liegt, bringt die beiden Oberflächen miteinander in Berührung u. verpreßt die Schichten unter allmählich steigendem Druck. Man erhält Prodd. von hoher opt. Klarheit. (E. P. 576 164, ausg. 21/3. 1946.)

NOUVEL. 7187

* *E. I. du Pont de Nemours & Co., Emulsionspolymerisation und -mischpolymerisation von Methyl- α -chloracrylat*, gegebenenfalls in Mischung mit anderen Vinylverb., in Ggw. eines gelösten Salzes der Peroxydischwefelsäure u. eines säurestabilen Dispergiermittels aus einem langkettigen acyl. KW-stoff, der mit nur einem N-freien anion. löslichmachen-

den Rest (I) substituiert ist, bis zu 80°; als I sind genannt: —SO₂OX oder —OSO₂OX, worin X Alkalimetall bedeutet. (E. P. 570 329, ausg. 3/3. 1945.) PANKOW. 7187

* Imperial Chemical Industries Ltd., John W. C. Crawford und Frederic J. H. Mackereth, *Herstellen und Polymerisieren ungesättigter Oxalate*, wie man sie durch Behandeln von zweiwertigen aliphat. Alkoholen, wie Äthylenglykol, mit Allyl-, Chlorallyl-, Methallyl- (u. a. entsprechenden Allyl)- monooxalaten oder deren Säurechlorid oder Anhydrid in Mengen von 2 Mol. der ersteren oder 1 Mol. des Chlorids zu 1 Mol. des Alkohols unter Bedingungen erhält, bei denen das bei der Rk. entstehende W. oder HCl schnell entfernt wird. *Äthylenbis-(allyloxalat)*, F. 43,5°, Kp.₁ 186°, wird mit 5% Benzoylperoxyd 15 Stdn. auf 70° erwärmt u. gibt ein hartes, farbloses Polymeres, das zäh u. biegsam ist u. bei 100° maßhaltig geformt werden kann. Das Prod. wird von W. benetzt. (E. P. 581 251, ausg. 7/10. 1946.) PANKOW. 7187

* Corning Glass Works, übert. von: Rob. R. McGregor und Earl L. Warrick, *Polymeres Silicon*. (CH₃)₂Si(OC₂H₅)₂ wird in Ggw. einer Säure hydrolysiert. Das Hydrolysiertprod. wird dest., um die niedrigen Polymeren mit Kp.₄ unter 250° zu gewinnen, die dann mit einer wss. Halogenwasserstoffsäure behandelt u. fraktioniert dest. werden, um die cycl. polymeren Dimethylsilicone mit bis zu 13 Si-Atomen pro Mol. abzutrennen. (E. P. 572 401, ausg. 5/10. 1945.) ROICK. 7189

General Electric Co., übert. von: Winton J. Patnode, Schenectady, N. Y., V. St. A., *Wasserabstoßendmachen von festen Stoffen*, die für gewöhnlich von W. benetzt werden. Man behandelt diese Stoffe mit Organosiliciumhalogenid (I) in Dampfform u. danach zur Neutralisierung etwaiger saurer Stoffe mit Alkali wie NH₃ bzw. mit Methyl-, Äthyl-, Propylaminen. Als I sind genannt: *Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Phenyl-, Phenylmethyl-, Tolsiliciumhalogenid*, (CH₃)₂HSiCl u. a. Halogensilane; Voraussetzung ist, daß sie in Gasform übergeführt werden können. — Setzt man eine reine Glasoberfläche dem Dampf einer Mischung aus CH₃SiCl₃ u. (CH₃)₂SiCl₂ aus, so erhält man einen unsichtbaren, mit Aceton, A., Seife u. W. nicht entfernbaren Überzug, der die Oberfläche wasserabstoßend macht; z. B. zeigt W. in so behandelten Glasröhren keinen Meniscus, dementsprechend eignet sich das Verf. zum Behandeln von Meßröhren, -gläsern, Libellen, Hydrometern. Keram. Stoffe, Glasfäden u. -fasern für elektr. Isoliermaterial; Glasisolatoren können ebenso behandelt werden, desgl. Metalle wie oxydierte Al-Folien, Metallteile von Eisbehältern. — Vorgetrocknetes Baumwollgewebe wird wie oben die Glasoberfläche behandelt. Es eignet sich für Regenmäntel, Schirmstoffe, Sportjacken, Zelte. Das Gewebe läßt sich in scharfen Mustern bedrucken. So behandelte Baumwoll- oder Cellulosederivatgewebe dienen zur elektr. Isolierung. Mit I behandeltes Papier dient als Verpackungsmaterial, mit I behandeltes Filtrierpapier kann beschrieben werden, Löschpapier wird dadurch unbrauchbar. Man kann auch Druckpapier u. Registrierpapier für Instrumente, Papierbeutel, Behälter aus Pappeabfällen, Asbestpapier, Glimmer u. Cellophan mit I behandeln. Die Überzüge sind unsichtbar u. unwägbar gering. (A. P. 2 306 222 vom 16/11. 1940, aus. 22/12. 1942.) PANKOW. 7189

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

John W. Liska, *Fortschritte auf dem Kautschukgebiet im Jahre 1944*. Ausführliche Literaturübersicht über die Entw. auf dem Gebiete des synthet. Kautschuks, der Mischungszusätze, der kontinuierlichen Polymerisation, der Reifen aus GR-S-Kautschuk, der Flugzeugreifenprüfung u. der Physik des Kautschuks. (Rubber Age [New York] 56. 293—98. 1944. referiert nach Rev. gén. Caoutchouc 22. 177—81. Sept. 1945.)

OVERBECK. 7220

André Jarrijon, *Wandlungen und Fortschritte in den Kautschukpflanzungen*. Beschreibung der Verbesserungen der Methoden der Zapfung, der Verf. u. Maschinen zur Herst. der Kautschukfelle u. des Kreppkautschuks, des Räucherns u. Trocknens, der Verpackung u. der verschied. Handelsformen des Rohkautschuks. Ferner werden Vorschläge für weitere Verbesserungsgemacht. (Chim. et Ind. 54. 150—58. 1945. referiert nach Rev. gén. Caoutchouc 22. 193—96. Okt. 1945.)

OVERBECK. 7222

Ernst A. Hauser und D. S. Le Beau, *Mikroskopische Untersuchungen an Lyogelen*. III. Mitt. *Vulkanisation von Kautschuk*. (Vgl. C. 1947. 236.) Zur Verfolgung des Ablaufs der Vulkanisation wurde „smoked sheet“ in Bzl. gelöst, nach dem PEACHEY-Verf. vulkanisiert u. der jeweilige S-Geh. (gesamter u. freier S) analyt. bestimmt. Gleichzeitig zeigten die nach dem vom Vf. entwickelten Verf. der Ultramikroskopie im auffallenden Licht erhaltenen Bilder, daß die Vulkanisation in Lsg. keine momentane Rk. darstellt u. daß die Änderungen im morpholog. Verh. des Präp. (bei 2600facher Vergrößerung) von der Konz. an gelöstem Kautschuk abhängen; ferner besteht eine Abhängigkeit von der Zeit, die zwischen dem Einsetzen der Gas-Rk. in der Lsg. u. dem Absetzen des Kaut-

schukfilms auf der zur Präparierung benutzten Drahtgaze vergeht. (J. phys. Chem. 50. 171—76. Mai 1946. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.) HENTSCHEL. 7226

Georges Chizallet, *Der Einfluß verschiedener Faktoren auf die Verarbeitung von Thiogummi und auf die nach der Vulkanisation entwickelten Eigenschaften*. An einer Äthylen-polysulfidthioplastmischung der Firma ALLAIS, FROGES ET CAMARGUE wird die Abhängigkeit der Daten für Bruchfestigkeit u. Dehnung von der Meßtemp. u. der Vulkanisationsdauer festgestellt, die Reversion (Rückentwicklung untervulkanisierter Stoffe in Richtung auf unvulkanisierte) besprochen, der Grad der peptisierenden oder plastizierenden Wrkg. von Diphenylguanidin, von Tetramethylthiuramdisulfid, Dibenzothiazyl-disulfid, Mercaptobenzothiazol u. deren Mischungen untersucht, wobei die besten Ergebnisse bzgl. Herst. der Mischungen, Formgebung u. Vulkanisation solche mit 0,25% Diphenylguanidin + 0,25% Dibenzothiazyl-disulfid (% bezogen auf Thiogummi) u. bzgl. Dehnung solche mit 0,25% Dibenzothiazyl-disulfid ergaben. Für erstere Mischungen ist 143° die beste Vulkanisationstemperatur. Kautschuk soll Thiogummi nur in kleinen Mengen zugesetzt werden, da die Lösungsmittelfestigkeit der letzteren sonst leidet. Der Zusatz mehrerer Rußsorten wird kurz angegeben. (Rev. gén. Caoutchouc 23. 277—84. Nov. 1946.) PANKOW. 7226

Joseph Bellier, *Zinkweiß*. Die Gewinnung von ZnO auf nassem Wege über Zn(OH)₂, auf direktem Wege aus Zinkit nach dem WETHERILL- u. dem ST. JOSEPHS CO.-Verf. u. auf indirektem Wege nach dem VIELLE-MONTAGNE- u. dem SMELTING-Ofenverf., die Bleichung des ZnO u. seine physikal. Eigg. werden angegeben, die Einteilung nach verschied. Feinheitsgraden u. die industrielle Verwendung der einzelnen Sorten, bes. die Reinheit des in der Kautschukindustrie verwendeten ZnO. (Rev. gén. Caoutchouc 23. 144—46. Juni 1946.) PANKOW. 7226

Roger Walter, *Probleme der Schlauchfabrikation*. Die verschied. zahlreichen Arten von Kautschukschläuchen aller Dimensionen werden beschrieben u. ins Einzelne gehende Anweisungen für deren Herst. angegeben. (Sci. Techn. Caoutchouc 3. 55—67. 1944/45.) OVERBECK. 7228

Robert Thiollet, *Die Verwendung der Kautschukmilch für Bodenbeläge und Pflasterungen*. Besprechung der Entw. der Straßenpflasterungen u. der Anwendung von Kautschukmilch für diesen Zweck. (Rev. gén. Caoutchouc 22. 204—05 Okt. 1945.) OVERBECK. 7228

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: Arnold R. Davis, Riverside, Conn., V. St. A., *Vulkanisationsbeschleuniger*, bestehend aus den Reaktionsprodd. von Cyanamid (I), HCHO u. einem Mercaptoarylthiazol (Mercapto-2-nitro- oder -äthoxy-6-benzothiazol, Mercapto-2-nitro-5-chlor-6- oder Mercapto-2-chlor-5- oder Mercapto-1-methoxy-6-benzothiazol, Methyl-6-benzothiazol, Mercapto-2-naphthothiazol u. a.), eventuell in Mischung mit N-haltigen Beschleunigeraktivatoren, wie D. P. G., dem Additionsprod. von Di-o-tolylguanidin u. ZnCl₂, SCHIFFSchen Basen, Hexamethylentetramin. Der Beschleuniger springt erst oberhalb 85° an. — Herst. von Methylolmercaptobenzothiazol (I): Man verrührt 501 (Gewichtsteile) Mercapto-2-benzothiazol mit einer Lsg. von 128 95%ig. NaOH in 1500 W. 30 Min., filtriert von Ungelöstem, erhitzt mit 489 37%ig. wss. HCHO auf 50° u. rührt in 45 Min. 354 konz. Salzsäure ein, steigert auf 60° u. filtriert nach Kühlen auf 30°, wäscht mit W. u. trocknet. F. 126—128°. — Herst. von Cyanamididihydrochlorid (II): Eine Lsg. aus 50 85%ig. Cyanamid in 50 A. gibt man tropfenweise zu 200 41,5%ig. alkoh. HCl unter 40°, kühlt dann auf 10°, filtriert, wäscht mit 100 trockenem Ae. u. trocknet. — 10 I, 2,9 II u. 1 Cyaramid werden auf 95° erhitzt. Die M. schäumt unter HCHO u. HCl-Entwicklung. Man erhitzt das Harz 2 Std. bei 100°. Leicht gelbe M. mit Erweichungspunkt bei 110°. (A. P. 2 387 834 vom 19/8. 1942, ausg. 30/10. 1945.) PANKOW. 7227

Electro-Câble, Frankreich, *Vulkanisieren von kautschukiertem Gewebe*. Der aus einer Mischung von Natur- oder Kunstkautschuk bestehende Belag wird mit Infrarotstrahlen, bes. solchen von 10000—20000 Å, bestrahlt. Für ein Gewebe mit 250 g Mischung pro m² benötigt man 75 Sek. Bestrahlungsdauer. (F. P. 914 896 vom 20/4. 1945, ausg. 21/10. 1946.) PANKOW. 7227

Bata A. S., Böhmen-Mähren, *Herstellung eines Kautschukfüllstoffes*. Natürliche oder synthet. kryst. oder amorphe Silicate werden in stark zerkleinerter oder gepulverter Form $\frac{1}{2}$ —3 Stdn. auf 500—1000° erhitzt, wobei sie sich in eine feinkristalline Form (optimale Größe der Kristalle ist 0,01—0,05 μ) verwandeln. — Man heizt Tonerdesilicat aus 49,7% SiO₂, 36,5% Al₂O₃ u. 10,8% W. 1 Stde. bei 600°, zerkleinert u. siebt. Man verwendet diese Stoffe in Naturkautschuk- oder Neoprenmischungen; sie zeigen rußartige Wirkungen. (F. P. 891 277 vom 17/2. 1943, ausg. 2/3. 1944. D. Prior. 17/4. 1942.) PANKOW. 7229

* I. U. Mischusstin, A. P. Pissarenko, I. I. Glaskow und M. Ch. Bernstein, *Kautschukfüllstoff* bestehend aus Lignin, das mit oberflächenakt. Stoffen mit polaren Gruppen, wie

Farbstoffen oder Seifen, behandelt ist. — Man kann auch *Torf* als Füllstoff anwenden, der heiß mit einer verd. Alkalihydroxyd- oder Na₂SO₃-Lsg. behandelt, filtriert, gewaschen, getrocknet u. gemahlen ist. (Russ. PP. 64 297 u. 64 298, ausg. 28/2. 1945.) PANKOW. 7229

Soc. Electro-Câble und André Lemerrier, Frankreich (Seine), *Depolymerisieren und Regenerieren von rohem oder vulkanisiertem Natur- oder Kunstkautschuk* durch Bestrahlen mit Infrarotstrahlen (10000—20000 Å), bis sich bei Prüfung der Viscosität oder von Probeklappen der gewünschte Abbaugrad ergibt. — Vorrichtung. (F. P. 906 544 vom 2/3. 1944, ausg. 9/1. 1946.) PANKOW. 7233

Soc. An. Montecatini (Soc. Gen. per L'Industria Mineraria e Chimica), Italien, *Plastiziermittel für Natur- und Kunstkautschuk*, wie Butadien-Styrol-Emulsionspolymere. Man erhitzt arom. Mercaptane (Thiophenol, Thionaphthole) u. Hexamethyltetramin (I) in Ggw. von Lösungsmitteln, wie W., A., Essigsäure, auf 80—120°. Man erhält Verb. der Formeln (R·S·CH₂)₂NH, HS·R·CH:N·CH₂·R·SH, (HS·R·CH₂)₂NH, (R·S·CH₂)₂N, worin R einen arom. Rest bezeichnet. — Man löst 10 (Teile) α-Thionaphthol u. 10 I in einer Mischung aus 50 A. u. 50 Eisessig u. erhitzt 2 Stdn. auf dem Wasserbad. Beim Abkühlen scheidet sich ein Öl ab, das man mit Bzl. extrahiert; α,α'-Dithionaphthyl-dimethylamin, (C₁₀H₇·S·CH₂)₂NH. — Aus 10 Thionaphthol u. 5 I in 100 A. erhält man ähnlich braune Krystalle: 2-Thio-1-naphthylmethyl-2'-thio-1'-naphthylmethylamin, (HS·C₁₀H₆·CH₂)₂NH. — Aus 10,8 β-Thionaphthol u. 2,4 I in 80 Eisessig erhält man hellbraune Krystalle: 2-Thionaphthylmethyl-2'-thio-1'-naphthylmethylamin HS·C₁₀H₆·CH:N·CH₂·C₁₀H₆·SH. (F. P. 896 753 vom 26/7. 1943, ausg. 2/3. 1945. It. Prior. 9/7. 1942.) PANKOW. 7237

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Weichmacher für Kunstkautschuk*, bestehend aus den Estern von veräthertem Oxybuttersäure, z. B. den Estern von Alkoholen (C₇—C₈) aus der Red. von Fettsäuren der Paraffinoxydation mit Di-n-propyläther-ω,ω'-dicarbonsäure (Kp.₅ 238—254°) oder mit γ-Phenoxybuttersäure (Kp.₅ 193—204°) oder dem Ester des Reaktionsprod. von 2 Mol Di-n-propyläther-ω,ω'-dicarbonsäure mit 1 Mol Äthylenglykol mit den bei der CO-Hydrierung anfallenden C₅—H₇-Alkoholen (Kp.₅ 205°). (F. P. 905 826 vom 18/7. 1944, ausg. 14/12. 1945. D. Prior. 18/1. 1943.) PANKOW. 7237

Soc. An. Montecatini (Soc. Gen. per L'Industria Mineraria e Chimica), Italien, *Plastizieren von Elastomeren, wie Buna S*. Man mischt Plastiziermittel mit gelatinierenden Stoffen (Vinylharzen, Cellulose-, Polyamidharzen, Polyvinylsulfiden) u. gelatiniert. Diese Stoffe dienen zum Plastizieren von *Buna* oder *Thiokolen*. — Man gelatiniert eine Mischung aus 100 (Teilen) des Reaktionsprod. aus Polyvinylchlorid u. Na₂S₂O₈, 100—160 Trikresylphosphat u. 3 MnO₂, 30—60 Min. bei 120—150°, homogenisiert auf der Mischwalze u. mischt 20 davon mit 100 Buna S, 5 ZnO, 30 Ruß Micronex, 2 Stearinsäure, 5 Mineralrubber, 2 S u. 1,2 Mercaptobenzothiazol u. vulkanisiert. Man kann die gelatinierte M. auch mit Beschleunigern u. Antioxydationsmitteln mischen u. zu kleinen Würfeln von bestimmtem Gewicht formen, die nun den weichmachenden Stoffen zugesetzt werden. (F. P. 896 752 vom 26/7. 1943, ausg. 2/3. 1945. It. Prior. 9/7. 1942.) PANKOW. 7237

Wingfoot Corp., übert. von: **George W. Ferner**, Akron, O., V. St. A., *Plastiziermittel für Kautschukhydrochloridfilme*, bestehend aus einer Mischung von Phthalsäureestern u. a. Dicarbonsäureestern, wie Sebacinsäureestern, Bernstein- oder Adipinsäureestern. Filme mit 10—20 (Teilen) *Dibutylphthalat* u. 10—20 *Dibutylsebacat* zeigen große Festigkeit u. Biegsamkeit u. eignen sich für Regenmäntel, Regenschirme u. anderes. (A. P. 2349 036 vom 9/1. 1942, ausg. 16/5. 1944. F. P. 915 797 vom 12/10. 1945, ausg. 18/11. 1946. A. Prior. 9/1. 1942.) PANKOW. 7237

Paravinil, Italien, *Kautschukersatzstoff aus synthetischen Harzen*, der sich durch vollendete Homogenität, große Elastizität u. sehr große Alterungsbeständigkeit auszeichnet. Man mischt die Plastizierungsmittel vor der Zugabe zur Harzmasse innig miteinander, fügt sie hierauf langsam unter Rühren den pulverförmigen Harzen zu, mischt das Ganze u. überläßt im Anschluß daran die M. bei Raumtemp. 100 Stdn. oder länger sich selbst, u. eine vollständige Absorption der Plastizierungsmittel durch das Harzpulver zu erreichen. Schließlich schüttet man das Gemisch in eine Mischvorr., wo Gelierung eintritt. Ein geeigneter Grundstoff für das Ersatzmittel ist Polyvinylchlorid. Als Weichmacher wird eine M. der folgenden Zus. empfohlen: 10 (Teile) Trikresylphosphat, 2 Butylphthalat, 1 Polydichlorphenyl, 1 Methylphthalat u. 0,5 Vinyllastol. (F. P. 917 038 vom 6/11. 1945, ausg. 23/12. 1946.) PROBST. 7239

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

K. Ebach, *Konservierungsmittel und Lebensmittel*. Schrifttumsbericht. (Chemiker-Ztg. 67. 132—36. 31/3. 1943. Bielefeld, Städt. Unters.-Amt.) GRIMME. 7634

H. Serger, *Über chemische Konservierungsmittel in der Lebensmittelindustrie*. Die amtlich zugelassenen chem. Konservierungsmittel, SO₂, Benzoesäure u. ihre Ester, Ameisensäure,

sind in den erlaubten Grenzen physiol. unwirksam. Konservierte Lebensmittel sind entsprechend zu deklarieren. (Chemiker-Ztg. 67. 344—47. 15/12. 1943. Braunschweig, Konserven-Vers.-Station.) GRIMME. 7634

Rudolf Heiss, *Verfahrenstechnische Untersuchungen über die Verbesserung von Obst- und Gemüsedauerwaren*. II. Mitt. *Über die erforderliche Anwärmezeit und die Auslaugung von Nähr- und Wirkstoffen beim Vorbrühen von Gemüse*. (Vgl. C. 1941. II. 3255.) In Vers. über das Verh. der Anwärmezeiten bei verschied. Fruchtgeweben in verschiedenartigen Formen in kochendem W. oder in Dampf wurde festgestellt, daß der Einfl. der Zellstruktur u. der wirksamen Fermentsysteme stärker ist als der aller anderer Einflüsse. Verallgemeinerungen sind daher nur sehr begrenzt möglich. Mit zunehmendem Durchmesser der Teile steigt die in kochendem W. nötige Vorbrühzeit an; der entsprechende Exponent nimmt mit wachsendem Durchmesser zu. Bei einigen pflanzlichen Geweben wurde die zur Inaktivierung bestimmter Enzymsysteme nötige Zeit annähernd bestimmt. Auch bzgl. der Größe der Auslaugung stehen individuelle Verschiedenheiten (Oberfläche, osmot. Verh. usw.) an erster Stelle gegenüber dem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. Die bei Spargel u. Kohlrabi beträchtliche Auslaugung von Trockensubstanz kann durch Dampfbehandlung bedeutend vermindert werden, doch ist dies unter den gegenwärtigen techn. Bedingungen bzgl. des Vitamin-C-Verlustes in viel geringerem Maße der Fall wegen der Notwendigkeit längerdauernder Einwirkung. (Ernährung 7. 241—47. 1942. München, Inst. für Lebensmittelforschung.) SCHWAIBOLD. 7690

—, *Erweiterung unserer Ernährungsbasis durch neuzeitliche Pilzverwertung*. Ein kurzer Auszug des Büchleins von BÖTTIGER, PANNWITZ u. NIER, „Die Pilzverwertung u. ihre Zukunftsaufgaben“ (vgl. Chemiker-Ztg. 1943. 283). Besprochen werden die Verff. zur Pilzverwertung durch Herst. von Trockenpilzen, Pilzpulver, Essigpilzen, Salzpilzen, silierten Pilzen u. Pilzextrakt. Im Original Bilder prakt. Apparate. (Chemiker-Ztg. 68. 78—81. 17/5. 1944.) GRIMME. 7690

H. A. Schuette und **Frank J. Schubert**, *Die Wasserstoffionenkonzentration von Honig*. Der pH-Wert einer Anzahl in Amerika gewonnener Honigsorten betrug 3,16—4,52, im Durchschnitt 3,59, u. deckt sich in der Größenordnung mit den Werten europäischer Autoren (3,29—4,87). Bei einer Verpackung in Zinngläsern unterschied sich die Wasserstoffionenkonz. prakt. nicht von der des in Glasgefäßen gelagerten Honigs. (Trans. Wisconsin Acad. Sci., Arts Letters 36. 427—33. 1944. Univ. of Wisconsin, Dep. of Chem.) HÜCKSTÄDT. 7700

Jaromír Nosek, *Rohe Obstsaften*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1944. I. 67.) Tabellen mit Untersuchungsergebnissen an Kirsch- u. Sauerkirschsäften aus Ungarn, der Slowakei u. den Balkanländern. Bestimmt wurden: D., Extrakt, Asche, Alkalität der Asche, zuckerfreier Extrakt, Gesamtsäure, Gesamtzucker, A., Metalle (Spuren), Konservierungsmittel. (Chem. Listy Vědu Průmysl 37. 294—95. 10/12. 1943.) ROTTER. 7706

C. Griebel, *Spanischer Thymian*. Eine seit einiger Zeit als Gewürz im Handel befindliche streng schmeckende Thymiansorte aus Spanien stammt von *Thymus saturoioides* Cosson u. Balansa. Sie unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Thymian dadurch, daß ihre Blätter, abgesehen von der Form, nicht die typ. knieförmigen Haare zeigen, jedoch zahlreiche winzige Oxalatkryställchen in bestimmten Epidermiszellen führen. Der strenge Geschmack ist offenbar auf eine abweichende Zus. des äther. Öls, vornehmlich des phenol. Anteiles, zurückzuführen. Im Original eine Gegenüberstellung der makroskop. u. mikr. Merkmale von echtem u. span. Thymian an Hand instruktiver Bilder. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 86. 69—77. Juli/Aug. 1943. Berlin-Charlottenburg, Reichsanst. für Lebensmittel-u. Arzneimittel-Chem.) GRIMME. 7714

I. Mihailovici und **I. Trifu**, *Beitrag zur Kenntnis der Fermentation von Tabaksorten*. Aus Vergleichsvers. bei verschied. Temp., wobei als Maßstab der Fermentation die Umwandlung der Kohlenhydrate zugrundegelegt wird, ergibt sich als Optimum der Fermentationsbedingungen die Einhaltung einer Temp. von 30° bei 75% relativer Luftfeuchtigkeit; unter diesen Bedingungen genügt eine Fermentationsdauer von 60 Tagen. Der Maltosegeh. beträgt nach dieser Behandlung 6%. (Bul. Cult. Ferment. Tutunului [Bull. Inst. exp. Cult. Ferment. Tabac] 34. 181—202. Juli/Dez. 1945.) R. K. MÜLLER. 7734

Wilhelm Gißke, *Die wissenschaftlichen Grundlagen für die Erzielung einwandfreier hausgemachter Fleisch- und Wurstkonserven*. Normaldosen mit Fleisch- oder Wurstgut müssen mindestens 3 Stdn. im Wasserbad bei 100° erhitzt werden, bei sehr fetthaltigen oder sehr stark zerkleinerten Massen mindestens 3½—4 Stunden. Der Wärmegang in der Konserve verzögert sich mit steigendem Fettgehalt. Bei Speck u. bes. bei Flomen steigt bei zunehmender Zerkleinerung die Wärmeleitung. Bei Muskulatur ist der Einfl. des Zerkleinerungsgrades entgegengesetzt. Die Erhitzungszeiten von Konserven steigender Größe erhöhen sich bei gleichem Inhalt gesetzmäßig. Bei Fl. verhalten sich die Steri-

lisationszeiten wie die Quadrate der Dosenhalbmesser. Bei Fleischkonserven mit Aufguß-Fl. erweitert sich das Verhältnis mit abnehmender Wärmeleitfähigkeit. Die durch Knochen bedingten Abweichungen im Wärmegang sind sehr gering. Die Anfangsdurchwärmung roh eingedoster Konserven gleicher Art erfolgt unabhängig vom Zerkleinerungsgrad. Die maximale Temperatur-Anstiegs geschwindigkeit wird bei Fleisch- u. Wurstkonserven, unabhängig von der Zus. u. der Zerkleinerung, zwischen 30 u. 40° erreicht. (Z. Fleisch- u. Milchhyg. 54. 112—15. 15/3. 1944. Hannover.) GRIMME. 7750

W. Schwartz und **Th. Zeiser**, *Mikrobiologische Untersuchungen über die Haltbarkeit kaltgelagerter See- und Süßwasserfische*. (Zbl. Bakteriologie, Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 144. 290—91. 15/8. 1939. Karlsruhe, TH. Botan.-Mikrobiol. Inst.) BARZ. 7752

F. Kieferle, *Ei-Austauschstoffe*. Ein Sammelbericht über die verschied. Ei-Austauschstoffe des Handels, eingeteilt nach ihrem Ursprungsmaterial: Magermilch, Molke, Fisch, Fleischabgänge, Sojabohnen. (Chemiker-Ztg. 68. 59—61. 12/4. 1944. Weihenstephan, Chem. Inst. der süddtsch. Vers.- u. Forschungsanst. für Milchwirtschaft.) GRIMME. 7754

—, *Zur Erhaltung des Fettgehaltes der Milch ist Eiweiß nötig*. Zusammenfassung meist amerikan. Arbeiten ohne Literaturangaben zu diesem Thema. (Mlékařské Listy 35. 197—98. 17/9. 1943. Brünn, Landw. Landesforschungsanstalt.) ROTTER. 7756

J. Rodenkirchen, *Untersuchungen über fadenziehenden Rahm*. (Zbl. Bakteriologie, Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 144. 187—88. 15/8. 1939. Königsberg i. Pr., Univ., Milchwirtschaftl. Inst.) BARZ. 7756

R. Kerr, *Das Verhalten von Metallfolien in Berührung mit Milch*. Die Eignung von Folien aus verzinnemtem Blei, Sn-Zn-Legierung u. verzinnemtem Kupfer für Milchflaschen-kapseln wurde untersucht, indem man den Gewichtsverlust der Folien in Berührung mit Milch feststellte u. ferner Art u. Menge der von der Milch aufgenommenen Metalle. Die Folien wurden in Vollmilch eingetaucht bzw. wurden Milchflaschen mit Metallkapseln verschlossen. Die Verss. wurden mit frischer u. saurer Milch bei Zimmertemp. u. bei 1° (Zeitdauer bis zu 5 Tagen) ausgeführt. Es zeigte sich, daß Sn-Zn-Folien u. verzinnzte Cu-Folien geeignet sind. — Eine modifizierte Bestimmungsmeth. für kleine Mengen Zn u. Cu in Milch wird beschrieben. (J. Soc. chem. Ind. 61. 128—32. Aug. 1942. Greenford, Middlesex, Tin Res. Inst.) BARZ. 7756

Josef Šiman, *Die Molke und ihre Verwertung*. (Vgl. C. 1946. I. 129.) Zus.; Herst. von Futtermitteln, Milchzucker, Milchsäure, Bier, A., Schmelzkäse, Molken sirup, Eiweiß als Eiersatz u. a. ans Molke. (Mlékařské Listy 35. 275—78. 24/12. 1943. Prag, Milchforschungsinst.) ROTTER. 7756

M. Horáček, *Einige praktische Bemerkungen zur Joghurtherstellung*. Die Milch zur Joghurt (I)-Erzeugung soll einen Säuregrad nicht über 7,5 SH besitzen. Sie muß zwischen 85—90° sterilisiert sein u. im Vakuumverdampfer auf 10—11° Bé = 18—20% Trockengeh. u. 15—18° SH eingedampft werden. Die Gärkultur wird in einer Menge von höchstens 3,5 (%) zugesetzt, besser 2,5—3,0. Die Gärung wird die ersten 20 Min. im Wasserbad bei ca. 48° gehalten, Endphase der Reifung bei 45°. Diese ist daran zu erkennen, daß die Milch dick, die Oberfläche mattglänzend wird u. typ. I-Geruch auftritt. In diesem Augenblick wird die Temp. auf 50° gesteigert, so daß die Reifung bei 48—49° zu Ende geht. Wenn der Inhalt der Flaschen beim raschen Umdrehen nicht mehr ausfließt, wird die Temp. rasch auf 35° zurückgenommen u. 15—20 Min. gehalten, wobei die Endreifung vor sich geht. I wird im Kühlraum bei 8—10° aufbewahrt. Gesamtdauer der Reifung angefangen vom Füllen in die Flaschen 135—150 Min., Säuregrad 45—55° SH. — Die Kultur wird jede Woche erneuert. In gut pasteurisierte, eingedickte Milch werden nur 2% Stammkultur gepflanzt u. bei 43°, nicht darüber, vergoren. Die Kultur braucht nicht auszureifen, soll aber so schnell wie möglich auf 10° gekühlt werden. Wenn der Säuregrad 48° SH überschreitet, muß eine neue Kultur angesetzt werden. (Mlékařské Listy 35. 188. 3/9. 1943.) ROTTER. 7756

Ant. Fiala, *Auf Geruch und Geschmack der Butter wirkende Einflüsse*. Vermeidung vieler Fehlerquellen durch die Modernisierung im Molkereibetrieb. Die schädlichen Bakterienarten u. ihr Vork. auf dem Wege von der Milch zur Butter. (Mlékařské Listy 35. 265—66. 10/12. 1943.) ROTTER. 7758

Jaroslav Masek, *Über die charakteristischen Eigenschaften des Käses*. Behandelt werden die für jeden Käse charakterist. Eig., deren Beibehaltung zur Vermeidung von Mischformen u. Absinken der Qualität notwendig ist. (Mlékařské Listy 35. 209—10. 1/10. 1943. Tabor.) ROTTER. 7760

Adolf Janosehek, *Mikrobiologie der Emmentaler Käseerei*. (Zbl. Bakteriologie, Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 144. 171—74. 15/8. 1939. München-Weihenstephan, Süddeutsche Forschungsanstalt für Milchwirtschaft.) BARZ. 7760

* **Giovanni Caprino**, Italien, *Getreidenährmittel*. In gekeimten oder ungekeimten Getreidearten wird zunächst die vorhandene Stärke mit Hilfe der von Natur aus darin enthaltenen Enzyme in Dextrin u. Maltose umgesetzt. Dann wird eine „aus Rückständen von cellulosehaltigem Material“ abfiltrierte Fl. zugesetzt u. 10—30 Min. damit gekocht. Die festen Bestandteile können abfiltriert oder in dem Gemisch belassen werden. Es kann in diesem Zustande seiner Herst. als Kinder- u. Krankennährmittel an Stelle von Milch verwendet werden. Man kann auch noch Mineralsalze, Proteine, tier. u. pflanzliche Fette, Milch in natürlichem, kondensiertem u. pulverisiertem Zustande, sowie Vitaminpräpp. zusetzen. (It. P. 412 721, ausg. 16/2. 1946.) KALIX. 7665

Spillers Ltd., London, übert. von: **Cyril H. Evans**, Cleethorpe, England, *Mehlverbesserung*. Zur Beseitigung der Störungen beim Backen, die die Sekrete der Weizenschädlinge *Aelia acuminata* u. *Eurygaster maurus* im Mehl verursachen, setzt man auf 280 lbs. Mehl oder Getreide $\frac{1}{2}$ —1 g *Na-Chlorit* zu, u. zwar als Pulver oder Lösung. Das Chlorit wird dabei in unschädliches NaCl umgesetzt. (A. P. 2 389 302 vom 29/9. 1942, ausg. 20/11. 1945. E. Prior. 26/9. 1941.) KALIX. 7671

* **British Arkady Co., Ltd.**, übert. von: **Walter P. Ford** und **Alan M. Maiden**, *Backhilfsmittel*. Dem Brotteig wird ein Gemisch folgender Verb. zugesetzt: eine feste Fettsäure mit mindestens 16 C-Atomen; eine Verb., die bei der Gärung des Teigs eine ebensolche Fettsäure abgibt; ein festes Amid einer Fettsäure mit mindestens 16 C-Atomen; ein Ca- oder Mg-Salz einer solchen Fettsäure u. schließlich ein Ester einer Fettsäure, die mindestens 16 C-Atome besitzt, mit einem einwertigen Alkohol. (E. P. 576 055, ausg. 18/3. 1946.) KALIX. 7675

Lyophile Cryochem Co., Philadelphia, übert. von: **Earl W. Flosdorf**, Upper Darby, Pa., V. St. A., *Entwässerung von Saft aus Citrusfrüchten*. Bei der Entwässerung des Saftes durch Ausfrieren ist es günstig, dem Saft 1—2½% *Glucose* oder einen anderen Krystallzucker oder 0,1—2% Gelatine, Pektin, Agar Agar oder ein anderes Schutzkoll. zuzusetzen. Das Konzentrationsprod. nimmt dadurch nicht wie ohne Zusatz eine geleeartige Struktur an, das Aroma wird besser erhalten, u. das Prod. wird leichter löst. in W. von 100—110° F (38—43° C). (A. P. 2 380 036 vom 17/7. 1943, ausg. 10/7. 1945.) KALIX. 7707

Union Starch & Refining Co., Columbus, Ind., übert. von: **Walter R. Fetzer**, Clayton, Mo., V. St. A., *Kaffeepreparat*. Gerösteter u. gemahlener Bohnenkaffee wird mit *Mais-sirup* von 20° Bé perkoliert u. das Perkolat im Vakuum eingedampft. Das Endprod. soll weniger als 5%, möglichst weniger als 1% Feuchtigkeit enthalten. Das nach diesem Verf. hergestellte Präp. behält alle Aromastoffe des Ausgangsmaterials. Man behandelt z. B. im Perkolator bei 195° F (91° C) 100 lbs. Kaffeepulver mit 350 lbs. Fl. von 20° Bé, die aus 150 lbs. Maissirup von 43° Bé u. 200 lbs. Waschwasser aus den Rückständen der vorherigen Fabrikation hergestellt wird. (A. P. 2 379 427 vom 31/10. 1942, ausg. 3/7. 1945.) KALIX. 7721

François Jules Marcel Blanchard, Frankreich (Seine), *Kaffee-Ersatz*. Enzian- oder Süßholzwurzel wird mit NaHCO₃ in W. eingeweicht, gekocht u. dann geröstet. (F. P. 53 081 vom 29/6. 1943, ausg. 7/9. 1945. Zusatz zu F. P. 893 661.) DONLE. 7723

Hercules Powder Co., übert. von: **George Spiller**, Wilmington, Del., V. St. A., *Grundmasse für Kaugummi*. Zum vollständigen oder teilweisen Ersatz des Chiclegummis als Grundstoff für Kaugummi verwendet man ein Kondensationsprod. aus *Maleinsäure* oder *Maleinsäureanhydrid* mit einer *Harzsäure* oder dem *Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Benzyl- oder Äthylenglykolester* derselben. Zur Herst. eines solchen Materials erhitzt man z. B. 14440 g *Abietinsäuremethylester*, 2548 g *Maleinsäureanhydrid* u. 416 g Methanol in einer CO₂-Atmosphäre 5 Stdn. auf 200°, kühlt auf 100° ab, löst das Reaktionsprod. in PAe. von 100° u. läßt durch Abkühlen auskrystallisieren. Man erhält 2700 g eines kryst. Prod., das man bei 130° mit 1300 g eines Gemisches zusammenschmilzt, das aus 77 (Gewichts-teilen) Balata, 20 Kautschuk u. 5 Carnaubawachs besteht. Nach Abkühlen auf 80—90° setzt man noch 4% W. zu. (A. P. 2 367 280 vom 3/10. 1942, ausg. 16/1. 1945.) KALIX. 7731

Chemische Fabrik Joh. A. Benckiser G. m. b. H., Deutschland, *Behandlung von Blut*. Animal. Blut wird einerseits mit Mitteln, die die Koagulation verhindern oder verzögern, behandelt u. andererseits auf chem. Wege entfärbt, gegebenenfalls auch zugleich konserviert. Man gewinnt so ein Blut, das nicht nur die Eigg. des Plasmas aufweist, sondern auch aus einem Gesamtblut besteht u. das Fibrin enthält. Die Verhinderung oder Verzögerung der Koagulation wird mit Hilfe von Na-Citrat, wasserfreien Salzen von Phosphorsäuren usw., die Entfärbung mit H₂O₂, Na₂O₂, Na-Percarbonat u. dgl. vorgenommen. Um die Zers. von H₂O₂ durch die Katalase des Blutes u. eine zu starke Schaumbldg. zu verhüten, werden zweckmäßig feste Stabilisatoren für H₂O₂, z. B. Traubenzucker, mit verwendet u./oder das Blut in seiner katalyt. Wrkg. inaktiviert oder abgeschwächt, u. zwar das mit den Antikoagulationsmitteln behandelte Frischblut. Dies erreicht man z. B. durch Erwärmen auf 69—70° oder durch Einw. von verd. schwefliger Säure oder ihren Salzen, von Hypochloriten, Thioharnstoff u. dgl. — 5 Liter mit Polyphosphaten ver-

setztes Blut werden 15 Min. bei 60° gerührt, auf 10° abgekühlt u. mit 1—1,2 Liter H₂O₂ (30%ig.) versetzt. Es tritt rasche Entfärbung unter geringer Schaumentwicklung ein. Das Prod. kann als solches verwendet oder getrocknet werden. — Verwendung bei der *Herst. von diätet. Präparaten, Fleischwaren, Mayonnaisen, Saucen, Pasten u. dgl.* (F. P. 895 582 vom 17/6. 1943, ausg. 29/1. 1945. D. Priorr. 18/7. u. 11/12. 1942 u. 4/1. 1943.)

DONLE. 7751

Erich Schmidt, München, *Überzugsmasse zum Frischhalten von Eiern*. Man verwendet wss. Emulsionen oder wasserfreie Gemische von Paraffinen mit verschied. F. (68—72° bis 42—44°) u. Paraffinöl u. Vaseline zusammen mit Extrakten aus Pflanzenteilen, bes. aus Blättern oder Stengeln. Als geeignete Pflanzenteile sind genannt Lorbeerblätter, Citronenblätter, Apfelblätter, Eucalyptusblätter sowie Hafermehl oder die darin enthaltenen Wirkstoffe. — Eine geeignete wasserfreie Überzugsmasse enthält z. B. 15 (Teile) Paraffin vom F. 68—72°, 10 desgleichen vom F. 56—58°, 10 desgleichen vom F. 50—52°, 10 desgleichen vom F. 46—48°, 10 desgleichen vom F. 42—44°, 35 Paraffinöl, 10 Vaseline u. 3 Hafermehlextrakt. (D. R. P. 750 866 Kl. 53c vom 25/1. 1941, ausg. 31/1. 1945.)

F. MÜLLER. 7755

Domestic Egg Products Co., New York, übert. von: **Frederick F. Pollack**, Yonkers, N. Y., V. St. A., *Klarlösliches Eialbumin*. Eine ungereinigte trübe Suspension der an den Schalen anhaftenden Reste von ausgeschlagenen Eiern, die sowohl Eiweiß als auch Eigelb enthält, wird mit wasserunlös. Lösungsmitteln, wie z. B. Butyl-, Amyl-, Isobutyl- u. Isoamylestern von Ameisen-, Essig-, Butter- oder Propionsäure stark gerührt, um daraus die öltartigen Bestandteile u. die Lipoide zu entfernen. Sie setzen sich 30 Min. nach Beendigung des Rührens als pastenartige M. ab. Die überstehende Lsg. wird filtriert u. daraus das Albumin durch Eindampfen bei Temp. nicht über 50° gewonnen. Es ist klar u. farblos in W. löslich. (A. P. 2 377 961 vom 22/4. 1942, ausg. 12/6. 1945.)

KALIX. 7755

* **Aktieselskabet Dansk Gaerings-Industri**, *Käsefabrikation*. Die Neigung zu Aufblähungen bei langer Lagerung oder bei der Reifung von Käse wird verhindert, wenn man geringe Mengen von wasserlös. *Bromaten* oder *Jodaten* zusetzt. Dadurch wird die Aktivität der Bakterien, die die Aufblähungen verursachen, bedeutend herabgesetzt. (E. P. 576 939, ausg. 29/4. 1946.)

KALIX. 7761

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

J. Choppin de Janvry, *Die Ersatzfette und die Ausdehnung des Sojaanbaues*. Kurzer Literaturüberblick über die Situation der Fettindustrie in Frankreich u. über den dortigen Sojaanbau. (Rev. Bot. appl. Agric. trop. 20. 801—09. Dez. 1940.)

BARZ. 7894

M. Schad, *Der Sojaanbau in der Limagne*. Überblick über Vegetationszeit, Erergiebigkeit, Korngewicht, Zus. (Eiweiß- u. Fettgeh.) u. Ölausbeute. (Rev. Bot. appl. Agric. trop. 20. 809—15. Dez. 1940.)

BARZ. 7894

Ivo Babić, *Anbau von Ölpflanzen in Kroatien*. Ausführlicher Bericht über Fett- u. Ölgewinnung, Anbaufläche der Ölpflanzen in der Welt u. in Kroatien. Behandelt werden Sonnenblume, Kürbis, Soja, Raps, Olive, Tabaksamen, Maiskeime u. Obstkerne. (Hrvatski farmac. Vjestnik [Kroat. farmaz. Z.] 33. 214—24. 1943.)

GORDIJENKO. 7894

F. H. Smith, **D. E. Brady** und **R. E. Comstock**, *Ranzidität von Speck. Wirkung von Antioxydantien*. Speckscheiben wurden mit öligen Lsgg. von 3 verschied. Antioxydantien bestrichen u. am Lichte bzw. vor Licht geschützt gelagert. Nach gewissen Zeiten wurde das Speckfett isoliert u. der Peroxydgen. bestimmt. Als Antioxydantien wurden verwendet 1. 0,02% Nordihydroguanessigsäure; 2. Mischung von 0,04% d-Isoascorbylpalmitat, 0,04% Sojalecithin u. 0,01% Tocopherolgemisch; 3. Gossypol in 5 verschied. Konzentrationen. Als Lösungsm. diente in allen Fällen ein gehärtetes Pflanzenöl. — Es zeigte sich, daß alle geprüften Antioxydantien die Bldg. von Peroxyd stark verhindern. Die Lagerfestigkeit wurde durch die Behandlung ca. verfünffacht. Räuchern setzt das Ranzigwerden von Speck herab, Lichtlagerung begünstigt es. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 1206—09. Dez. 1945. Ralrigts, N. C., North Carolina Agric. Exp. Stat.)

GRIMME. 7896

E. L. Baldeschwieler, *Die Fabrikation synthetischer Fettsäuren und essbarer Fette*. Kurze Beschreibung des Arbeitsverf. zur Herst. synthet. Fettsäuren aus FISCHER-TROPSCH-Gatsch, wie es in Witten/Ruhr angewandt wird: Oxydation, Druckverseifung, Abtrennung des Unverseifbaren, Abscheidung der Rohfettsäuren, n. Dest. bei 320 bzw. 380° zur Isolierung von Seifenfettsäuren bzw. der für die Fettherst. vorgesehenen Fettsäuren, Vakuumdest. der letzteren in Ggw. von 5% Wasserdampf u. schließlich Veresterung mit Glycerin. — 1 Abbildung. (Chim. et Ind. 55. 329—30. Mai 1946.)

ECKSTEIN. 7900

Faupel & Haake, Efha-Werke, K.-G., Deutschland, *Fettgewinnung aus Knochen*. Die Entfettung wird in 2 Phasen vorgenommen. Zunächst werden die Knochen in einer Trommel, die in einem Heizmantel drehbar ist, in einem Vakuum trocken erhitzt, um die Hauptmenge des Fettes auszuschmelzen. Nachdem dieses aus der Trommel abgelassen worden ist, wird sie zu ca. $\frac{3}{4}$ ihres Inhalts mit W. von höchstens 80° gefüllt u. die Knochen werden damit 4—5 Stdn. behandelt. Dann wird das W.-Fett-Gemisch abgezogen u. die Knochen werden noch $1\frac{1}{2}$ Stdn. mit fließendem W. von höchstens 80° ausgewaschen. Sie enthalten dann nicht mehr als 1% Fett. Die zur Ausführung des Verf. konstruierte Spezialapp. wird ausführlich beschrieben. — 2 Abbildungen. (F. P. 896 624 vom 20/7. 1943, ausg. 27/2. 1945. D. Prior. 141. 1943.) KALIX. 7897

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Deutschland, *Verfahren zum Waschen und gleichzeitigen Bleichen von Wäschestoff*. Zum Waschen u. gleichzeitigen Bleichen von Wäschestücken, bes. solchen, die ganz oder teilweise aus Kunstfasern aus regenerierter Cellulose bestehen, verwendet man eine Fl., die als Netzmittel seifenfreie Waschmittel, wie Fettsäurekondensationsprodd., Propylnaphthalinsulfonsäuren, Methylcellulose oder ähnliche Prodd., u. als Bleichmittel Chlorit, vorzugsweise Natriumchlorit, enthält u. deren p_H -Wert unter 7,0 liegt. Die Waschflotte enthält zweckmäßig 0,05—0,5 g Natriumchlorit im Liter. Zur Einstellung der Waschl. auf den gewünschten p_H -Wert verwendet man Säuren, wie Essigsäure, Milchsäure oder Oxalsäure, oder auch Salze, wie Natriummonophosphat oder saures Natriumpyrophosphat, oder aber Säuren u. Salze gleichzeitig oder saure Gemische, die als Puffer dienen. Ferner verleibt man den Waschlotten zweckmäßig Verb. ein, die eine Fleckenblg. durch Metallsalze verhindern u. Komplexverb., wie Hexametaphosphat, Nitrilotriessigsäure oder ähnliche Verb., bilden. Dieses Waschverf. greift die Fasern nicht an, u. die Erscheinung des Quellens tritt nicht auf. Das Verf. läßt sich sowohl in der Hauswäsche als auch in Waschanstalten anwenden. (F. P. 895 266 vom 8/6. 1943, ausg. 19/1. 1945. D. Prior. 6/7. 1942.) RAETZ. 7919

Chemische Fabrik Joh. A. Benckiser G. m. b. H., Deutschland, *Wäßrige viscosse Lösungen ergebende Alkalisalze der Metaphosphorsäure*. Man erhält Alkalisalze der Metaphosphorsäure, die unmittelbar ohne Hinzufügung von löschmachenden Mitteln wss. viscosse Lsgg. mit großem Kalkbindungsvermögen ergeben, wenn man ein monobas. oder dibas. Alkalidihydrodiphosphat in Ggw. kleiner Mengen freier H_3PO_4 kurze Zeit auf Temp. erhitzt, die z. B. 250—350° über dem F. des Metaphosphats liegen, u. dann die M. schnell herunterkühlt. — Die erhaltenen neuen Prodd. besitzen dem Natriumhexametaphosphat entsprechende Eigg. u. finden als Wasch- u. Textilhilfsmittel Verwendung. Durch Umsetzen der neuen Prodd. mit H_2O_2 -Lsgg. erhält man Per-Verb., die in W. gut lösl. sind, ein gutes Komplexbildungsvermögen mit Erdalkalimetall- oder Schwermetallionen besitzen u. vielfache Verwendung in Verb. mit Wasch-, Reinigungs-, Bleich-, Spül- u. Einweichmitteln finden können. — Man erhitzt 100 (Gewichtsteile) NaH_2PO_4 u. 3 konz. 89%ig. H_3PO_4 1 Stde. auf 920° u. kühlt die Schmelze schnell durch Ausgießen ab. Man erhält eine klare, durchsichtige M., die mit wenig W. ein gelatinöses Prod. u. mit einer großen Menge W. eine viscosse Lsg. ergibt. 9,0 g dieses Prod. genügen, um in 100 Liter W. von 1,8 französ. Härtegraden die gesamten Ca-Ionen zu binden. Der Geh. an P_2O_5 beträgt 70,03%. In ähnlicher Weise erhält man entsprechende Prodd. aus saurem Natriumpyrophosphat oder aus einem Gemisch von 80% Na- u. 20% KH_2PO_4 . — Man rührt in 50 Raumeile 39%ig. H_2O_2 10 eines schwach sauren K-Metaphosphats ein, das man durch $\frac{1}{2}$ std. Zusammenschmelzen von 100 KH_2PO_4 u. 5 H_3PO_4 (D. 1,7) bei 850° erhält. Durch leichtes Erhitzen wird eine klare, sehr viscosse Fl. erhalten. Durch Zugabe von 40 Raumeile Methanol trennt man die Per-Verb. in Form eines flockigen feinen Nd. ab. Dieser ergibt nach dem Waschen mit Methanol u. Trocknen an der Luft ein leichtes Pulver. Ausbeute 12,8 Gewichtsteile, Geh. an akt. O: 29,85%. — 5 weitere Beispiele. (F. P. 906 018 vom 21/7. 1944, ausg. 20/12. 1945. D. Prior. 24/6. 1943 u. 17/3. 1944.) ROICK. 7919

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Disulfimiden und ihren Salzen*, dad. gek., daß man mit NH_3 oder einem NH_4 -Salz in Ggw. von Alkali- oder Erdalkalihydroxyden oder ihren in wss. Lsg. alkal. reagierenden Salzen Halogenide von organ. Sulfonsäuren, die mindestens eine lipophile Gruppe u. gegebenenfalls Heteroatome oder Heteroatomgruppen enthalten, umsetzt, wobei höchstens 1 Mol NH_3 oder NH_4 -Salz auf 2 Mol Sulfonsäurehalogenid angewendet wird. — Z. B. löst man 53,5 (Gewichtsteile) NH_4Cl in 900 W., kühlt die Lsg. auf 0—5°, gibt 100 Volumenteile 30%ig. NaOH zu, trägt unter Eiskühlung 426 n-Octansulfonsäurechlorid ein, rührt $\frac{1}{2}$ Stde. bei 0—5°, dann bei 20°, gibt NaOH zu, bis die phenolphthaleinalkal. Rk. zu verschwinden sich anschießt, erwärmt in einigen Stdn. auf 90° (unter gelegentlicher Zugabe von NaOH), macht das Gemisch mit HCl lackmusneutral, kühlt, filtriert das Na-Salz von Di-n-octandisulfimid

u. trockenet es. — Aus 4-sek.-Octylbenzolsulfonsäurechlorid 4.4'-Di-(sek.-octylbenzol)-disulfimid; Na-Salz. — In analoger Weise kann 4-sek.-Dodecylbenzolsulfonsäurechlorid umgesetzt werden. — Die Prodd. haben seifenartige Beschaffenheit u. geben mit W. stark schäumende Lösungen. (F. P. 904 285 vom 15/5. 1944, ausg. 31/10. 1945. D. Prior. 3/2. 1940.)

DONLE. 7919

Böhme Fettechemie G. m. b. H., Deutschland, *Geformtes Waschprodukt*, bestehend aus Fettalkoholsulfonaten im Gemisch mit Harnstoff u. gegebenenfalls zusammen mit anderen Prodd., z. B. wasserfreiem Na₂SO₄, sowie Phosphaten, Metaphosphaten u. Bicarbonatee. — Man verwendet z. B. 50 (Teile) Fettalkoholsulfonat mit ca. 50% Fettalkoholgeh., 40 wasserfreiem Na₂SO₄ u. 10 Harnstoff. Dieses Gemisch wird zu einem Formstück verarbeitet (F. P. 906 056 vom 24/7. 1944, ausg. 21/12. 1945. D. Prior. 10/5. 1943.)

F. MÜLLER. 7919

Th. Goldschmidt A. G., Deutschland, *Körperwaschmittel*. Zur Reinigung der menschlichen Haut sind bes. sauer reagierende wasserlösl. synthet. Phosphatide geeignet, die einerseits mehrere höhermol. aliphat. KW-stoff-Gruppen u. andererseits mehrere bas. reagierende N-hältige Radikale besitzen. Sie sind amphotere Verbb. wie die Albuminoide der Haut u. deshalb bes. bei Ekzemen zum Waschen besser geeignet als Seifen, die immer alkal. reagieren. Hartes W. beeinträchtigt ihre Wirksamkeit nicht. Es kommen hierfür bes. lecithin- u. cephalinähnliche Verbb. in Frage, z. B. sek. Phosphorsäureester mit Mono-äthanolamin- u. Oxyäthylcetylamingruppen, ferner Oxyäthyl-diäthylentriamin, α- u. β-Laurylaminopropanol u. Glykolmonostearat. Es können ferner prim. Phosphorsäureester mit Oxyäthyläthylendiamin u. Stearinsäureamid verwendet werden. Sie werden durch Rkk. von POCl mit N- u. OH-haltigen KW-stoff-Verbb. mit mehr als 7 C-Atomen in Ggw. von 1—2 Mol W. hergestellt. So wird z. B. aus POCl u. einem Gemisch aus Stearinsäure, Laurinsäure u. Oxyäthyläthylen mit 10% W. ein sek., fester Phosphorsäureester gewonnen, den man zu Stücken in Größe der üblichen Seifen ausformt. (F. P. 896 772 vom 27/7. 1943, ausg. 2/3. 1945. D. Prior. 15/8. 1942.)

KALIX. 7921

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

Andre Guillaumin und Victor Lombaerde, *Natürliche und künstliche Textilien*. Allg. gehaltene Ausführungen über natürliche u. künstliche Fasern unter besonderer Berücksichtigung wirtschaftlicher Verhältnisse. (Rev. sci. 80. 447—50. Nov./Dez. 1942.)

P. ECKERT. 7968

J. M. Preston, *Ein Verfahren zur Messung der Dickenquellung von Fasern*. Nach Hinweis auf die bei dem am häufigsten benutzten Verf. der mkr. Ausmessung auftretenden Schwierigkeiten wird ein Verf. beschrieben, das auf der Widerstandsänderung eines Elektrolyten in einem Capillarrohr durch die Einführung gequollener Fasern beruht. Eine dafür geeignete App. nebst Brückenschaltung wird beschrieben. An Cuprammonium- u. Nylonfäden werden die nach der Leitfähigkeitsmeth. erhaltenen Zahlen mit den durch mkr. Messung gewonnenen verglichen. Infolge geringer Fasereigenleitfähigkeit ergeben beide Verff. geringe Abweichungen voneinander; durch Verwendung einer BeSO₄-Lsg. mit pH 4,4 konnte gute Übereinstimmung erzielt werden. (Trans. Faraday Soc. 42B. 131—36. 1946. Manchester, Coll. Technol.)

HENTSCHEL. 7968

Aug. Chevalier, *Eine wenig bekannte tropische Faserpflanze (Cephalonema polyandrum K. Schum. und zwei andere Faserpflanzen*. Kurze botan. Beschreibung der Faserpflanzen *Cephalonema polyandrum K. Schum.*, *Honckenya ficifolia Willd.*, *Kosteletzkya Chevalieri Hochreutiner u. Manniophyton africanum Muell. Arg.* Sie eignen sich zur Herst. von Säcken, Seilerwaren, Fischnetzen u. dgl. u. dienen zur Einsparung von Jute. (Rev. Bot. appl. Agric. trop. 20. 557—64. Aug.-Sept. 1940.)

BARZ. 7986

Adolf Gaschler, Deutschland, *Textilhilfsmittel*, bestehend aus Gelatine oder Tierleim u. 30—70% Harnstoff (auf trockene Gelatine usw. berechnet), das in W. gelöst wird. Es dient als Zusatz zu Beizmitteln, als Fixiermittel für Beschwerungsstoffe, wie BaSO₄, als Netzmittel für Farbstoffe u. als Appretiermittel. Das behandelte Gewebe wird dadurch weder hart noch brüchig, sondern weich, glatt u. griffig. (F. P. 897 760 vom 1/9. 1943, ausg. 30/3. 1945.)

PROBST. 7961

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Verfahren zur Textilveredlung*. Man behandelt das Textilgut, z. B. Gewebe aus Zellwolle, in Ggw. saurer oder sauer wirkender Stoffe, wie HNO₃, Harnstoffnitrat, NH₄NO₃, NH₄Cl, Aluminiumnitrat u. γ-Chlorbuttersäure, mit mehr als 2 Methylgruppen enthaltenden Verbb., z. B. Hexamethylolaceton, u. gleichzeitig, vorher oder nachher mit hochmol. Verbb., die Oxy-, Amino- oder Carbamidgruppen enthalten, z. B. Octyl-, Nonyl-, Dodecyl-, Octadecylalkohol, Octadecandiol-1,18,

Laurylamin, Dekamethylendiamin, Ölsäureamid, Stearinsäuremethylamid, Abietinol, Dekahydronaphthol, Polyvinylalkohol u. Mischpolymerisate aus ungesätt. Alkoholen u. a. Vinylverb., trocken das Gut u. erhitzt es einige Zeit auf verhältnismäßig hohe Temperaturen. — Man behandelt z. B. ein Gewebe aus Zellwolle einige Min. in einem Bad, das im Liter 75 g Tetramethylolacetylendiharnstoff, 100 g einer wss. Emulsion von Octadecylalkohol u. 5 g γ -Chlorbuttersäure enthält, drückt aus, trocknet bei 90° u. erhitzt 15 Min. auf 130°. (F. P. 900 742 vom 21/12. 1943, ausg. 6/7. 1945. D. Prior. 4/9. 1942.)

PROBST. 7961

Etablissements P. Barnier & Cie., Frankreich, *Herstellung löslicher Sulfoderivate aus Harzen*. Harze mit einer oder mehreren Doppelbindungen werden zunächst bei Ggw. oder Abwesenheit von Katalysatoren mit einer aliph., cycl. oder cycloaliph. Verb., die leicht sulfonierbar ist, kondensiert, worauf die Kondensationsprodd. der Sulfonierung unterworfen werden. Die Sulfonierungsprodd. besitzen wertvolle Eigg. als Netz-, Reinigungs-, Dispergier- u. Emulgiermittel. Man schm. z. B. 100 g Kolophonium mit 60 g Tripropylnaphthalin, erhitzt 2 Stdn. in Ggw. eines sauren Katalysators auf 170°, läßt hierauf auf 20° abkühlen u. sulfoniert mit 200 g 82,5%ig. H₂SO₄, dekantiert die Säure u. neutralisiert mit Natronlauge. (F. P. 897 114 vom 6/4. 1943, ausg. 13/3. 1945.) PROBST. 7961

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Schweiz, *Neue Kondensationsprodukte*.

In Harzsäuren, die auch hydriert sein können, werden Halogenmethylgruppen eingeführt. Die entstandenen Prodd. werden mit Thioharnstoff umgesetzt. Z. B. erhitzt man 11,9 g hydriertes Kolophonium mit 11,5 g α,α' -Dichlordimethyläther 4 Stdn. auf 120—125°, dest. die flüchtigen Bestandteile im Vakuum ab, löst den Rückstand in 66 cem Aceton, versetzt mit 5,1 g Thioharnstoff, erwärmt 4 Stdn. auf 55—60° u. dampft zur Trockne ein. Man erhält eine in W. lösl. Verb., die als Textilhilfsmittel verwendet wird. — Als Ausgangsstoffe sind auch solche Harzsäuren geeignet, deren Carboxylgruppen neutralisiert oder halogeniert sind. (F. P. 899 969 vom 22/11. 1943, ausg. 15/6. 1945. Schwz. Prior. 6/11. 1942.)

NOUVEL. 7961

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von polymerer Allylsulfonsäure* durch Einw. von SO₂ auf Allylalkohol (I) in fl. Phase, gegebenenfalls in Ggw. von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln u. von Polymerisationskatalysatoren, bes. Peroxyden. Die Prodd. entsprechen der Zus. (CH₂:CH·CH₂·SO₃H)_x u. lösen sich in verd. Alkalien, NH₄OH, Aminen, nicht dagegen in Alkoholen, Ketonen u. Estern. Sie sind Zwischenprodd. für die *Herst. von Textilhilfsmitteln* (Netz-, Reinigungs-, Dispergier-, Appretier-, Weichmachungs-, Färbereihilfsmitteln). — Z. B. gibt man in einem V2A-Druckbehälter bei 0° 650—700 (Teile) SO₂ zu 580 L, hält die M. 2 Stdn. bei n. Temp., erhitzt sie dann 16 Stdn. auf 60°. Ausbeute: 620 eines farblosen, amorphen, in Alkalien u. Lsgg. von Triäthylentetramin oder Piperidin lösl. Produktes. (F. P. 894 673 vom 13/5. 1943, ausg. 3/1. 1945. D. Prior. 27/5. 1942.)

DONLE. 7961

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Sultonen*. Man unterwirft gesätt., aliph. Oxysulfonsäuren, die die Oxygruppe in γ - bis ε -Stellung tragen, einer therm. Behandlung u. entfernt aus dem Reaktionsgemisch das sich bildende Wasser. Die Rk. verläuft folgendermaßen: HO·CH₂·CH₂·CH₂·SO₃H \rightarrow CH₂·CH₂·CH₂·SO₂+H₂O.

Die Ausgangsstoffe werden durch Hydrolyse von Halogensulfonsäurehalogeniden (erhältlich z. B. durch gleichzeitige Einw. von Halogen u. SO₂ in fl. Phase auf gesätt., aliph. Halogen-KW-stoffe unter Bestrahlung mit kurzwelligem Licht) gewonnen. — Eine einfache Ausführungsform des Verf. besteht in der Dest. der Ausgangsstoffe unter vermindertem Druck u. im Kreislauf, wobei das W. ununterbrochen verjagt wird. — Z. B. erhitzt man 140 (Teile) *Oxypropansulfonsäure* [durch Ansäuern des Reaktionsprod. von 1-Chlorpropanol-(3) mit NaHSO₃ gewonnen] unter vermindertem Druck. 101 Propylsulton, farblose Fl. vom Kp.₁₂ 156°. — Aus γ -Oxybutansulfonsäure (I) Butylsulton, Kp.₄ 131°. I entsteht beim Kochen von Chlorbutansulfonylchlorid mit methylalkoh. NaOH, Filtrieren u. Ansäuern mit H₂SO₄. — Aus Oxyisobutansulfonsäure (die bei der Hydrolyse von Chlorisobutansulfonylchlorid mit Pb-Acetat, Filtrieren u. Zersetzen des oxyisobutansulfonsauren Pb entsteht) Isobutylsulton, Kp.₅ 135°. — Ausgangsstoffe für die *Herst. von Textilhilfsmitteln*. (F. P. 905 684 vom 6/7. 1944, ausg. 11/12. 1945. D. Prior. 11/9. 1942.) DONLE. 7961

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Schweiz, *Herstellung von Chloriden alicyclischer Carbonsäuren*. Man läßt gesätt. cycl. KW-stoffe mit Phosgen oder dieses bildenden Stoffen, z. B. Trichlormethylester der Chlorameisensäure, unter der Einw. kurzweiliger Lichtstrahlen bei Temp. reagieren, die unter dem Kp. der verwendeten KW-stoffe liegen. Als KW-stoffe kommen z. B. in Frage: Cyclohexan, Methylcyclohexan, 1,4-Methylisopropylcyclohexan, Dicyclohexyl, Perhydrophenanthren, Perhydroanthracen, Pinan, Camphan, Cyclopentan u. gesätt. Naphthen-KW-stoffe. Die Rk. kann unter Verwendung von fl.

Phosgen durchgeführt werden. In diesem Falle arbeitet man unter dem Kp. des Phosgens. Die Ggw. geringer Mengen von tert. Aminen, Peroxyden, akt. Kohle beschleunigt den Vorgang. Die Reaktionsprodd. sind Zwischenprod. für die Herst. von *Textilhilfsmitteln*. (F. P. 896 941 vom 3/8. 1943, ausg. 7/3. 1945. Schwz. Prior. 17/7. 1942.) PROBST. 7961

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von N-substituierten Amino-carbonsäuren*. γ -Lactone werden mit organ. N-Verbb., die an N gebundenen u. durch Metall ersetzbaren H enthalten, umgesetzt, wobei diese Verbb. in Form ihrer Alkali- oder Erdalkali-, bes. ihrer Na- oder K-Verbb., verwendet werden. Geeignete N-Verbb. sind z. B. α -Pyrrolidon, Indol, Carbazol (I), Harnsäure u. ihre Deriv., Sulfonamide; an Lactonen sind γ -Butyro-, γ -Valerolacton (II) u. ihre höheren Homologen erwähnt. Die Reaktionstemp. liegen im allg. zwischen 150 u. 200°. Überschüssiges Lacton kann als Lösungsm. wirken. Aus ihren Salzen können die N-substituierten Aminocarbonsäuren durch Mineralsäuren freigesetzt werden. — Die Prodd. sind *Textilhilfsmittel* oder werden für ihre Herst. verwendet. — Z. B. werden 2 (Teile) I u. 1 KOH bei 260° zusammengeschmolzen, die Schmelze nach dem Erkalten pulverisiert u. 10 Stdn. mit der gleichen Menge γ -Butyrolacton (III) auf 180—200° erhitzt. Man gießt dann auf Eis, filtriert, säuert an. Carbazol-N-buttersäure, F. 150°. Mit II gibt I die nächsthöhere homologe Aminocarbonsäure. — Aus *p*-Toluolsulfonamid-Na u. III *p*-Toluolsulfonamidobuttersäure, F. 131°. — Aus Dodecylsulfonamid-N au. III dodecylsulfonamidobuttersäures Na, das schäumende wss. Lsgg. gibt. *Textilhilfsmittel*. — Aus Pyrrolidon-K n. III ein harzartiges, in verd. Säuren u. Alkalien lösl. Produkt. — Aus Indol-K u. III Indol-N-buttersäure, Kp.₂ 180°, F. 70°. (F. P. 894 580 vom 11/5. 1943, ausg. 28/12. 1944. D. Prior. 26/4. 1940.) DONLE. 7961

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von α -(1,2-Alkylenimino)-carbonsäureamiden* durch Umsetzung von Estern aus α -Alkylenimino-carbonsäuren u. niedrigen Alkoholen mit NH₃, prim. oder sek. Aminen. An Ausgangsstoffen sind genannt: Ester von Äthyleniminoessigsäure, α -(1,2-Propylenimino)-buttersäure, α -Äthylenimino-stearinsäure mit Methyl-, Äthyl- oder Propylalkohol; NH₃, Methyl-, Äthyl-, Butyl-, Octadecyl-, Dimethyl-, Dipropyl-, Octadecylmethylamin, Äthylendiamin (I), N,N'-Dimethylhexamethylendiamin, Hexamethylenimin, Morpholin, Piperazin. — Die Prodd. sind farblose Fl. oder krystallin. Substanzen, die sich in organ. Lösungsmitteln u. manchmal auch in W. lösen; bei Anwendung von Wärme oder Zugabe geringer Mengen Säure polymerisieren sie sich zu unlösl. Stoffen. Sie dienen der *Herst. von Textilhilfsmitteln*. — Z. B. läßt man in ein Gemisch von 30 (Teilen) I u. 100 Bzl. bei 10—20° 129 Äthylenimino-essigsäureäthylester einfließen, rührt 1 Stde. bei n. Temp., läßt über Nacht stehen u. filtriert die *Kristalle* vom F. 58° ab. (F. P. 903 036 vom 27/3. 1944, ausg. 21/9. 1945. D. Prior. 16/12. 1942.) DONLE. 7961

Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für Elektrochemische Industrie m. b. H. (Erfinder: Hans Machemer), Deutschland, *Herstellung von Kondensationsprodukten, die sich aus Carbonsäuren, höheren Alkoholen und Estern zusammensetzen*. Man dehydratisiert unter Erhitzen ein Gemisch von Aldehyden, die mindestens 2 C-Atome enthalten, von Alkali- u./oder Erdalkalialkoholaten in alkoh., ein Metallhydrat aufweisender Lsg. u. gegebenenfalls von Hilfsflüssigkeiten. Zusammen mit dem W. gehen in Form eines azeotropen Gemisches wasserunlösl. Bestandteile des Reaktionsgemisches über, die nach Abtrennung von W. in das Gemisch zurückgeleitet werden können. Man kann Katalysatoren, wie Metalle oder unlösl. Legierungen (z. B. Ni oder Cu) oder Metallsalze (wie Cu-Acetat) zufügen. Je nach Wahl der Menge Alkalialkohol erhält man mehr oder weniger ungesätt. Verbindungen. Die Prodd. werden z. B. zur *Herst. von Textilhilfsmitteln* verwendet. — Z. B. trägt man bei 1,5 at innerhalb 3 Stdn. in eine auf 150—162° erhitzte Lsg. von 224 g K-Butylat in 650 g Butanol (II) u. 400 g Bzl., die pro Liter 5 g KOH enthält, 500 g *Acetaldehyd* (I) ein u. entfernt in der gleichen Zeit 120 cm³ W. durch azeotrop. Destillation. Durch einstd. Erhitzen auf 183° werden weitere 38 cm³ W. abgeschieden. 99 g I werden wiedergewonnen; 90% des Alkalis sind an Fettsäure gebunden. Das wasserunlösl. Öl liefert bei der Dest. 265 g höhere *Alkohole*, die bei 13 mm Hg zwischen 80 u. 185° sieden; ferner 115 g eines Rückstandes. — Aus *Butyraldehyd* u. Na-Butylat (III) in Butanol u. Bzl. bei Ggw. von NaOH *Alkohole* vom Kp.₁₃ 70—197°. — Aus *Capronaldehyd* (IV) mit II u. III *Alkohole* vom Kp.₁₅ 75—180°. — Aus IV mit Na u. *Diäthyläthylalkohol* neben carbonsaurem Alkali *Dodecylalkohol* (V), Kp.₁₅ 120—145°, u. *Capronsäure* (VI). — Aus IV mit Na-Hexylat u. n-Hexanol (VII) in Ggw. von NaOH V vom Kp.₁₃ 128—133°, *2-Butyl-n-octenol*-(I), höhere *Alkohole*, Kp.₁₃ 135—200°, u. VI. — Aus *Benzaldehyd* in Ggw. von K-Hexylat, VII u. KOH *Benzoessäure* u. *Alkohole*, Kp.₁₂ 94—190°. — Aus IV in Ggw. von Na-Benzylat *benzoesaures Na* u. *Alkohole*, Kp.₁₅ 110—185°. — Aus IV in Ggw. von n-Octanol-K, Ni-Skelettkatalysator u. Cu-Schwamm VI, ein in 6 Fraktionen zerlegbares Öl (u. a. *2-Hexyldecanol* u. ein Rückstand. — Aus *Dihydrozimtaldehyd* mit

n-Hexanol-(1)-Na u. Xylol VI u. ein in 7 Fraktionen zerlegbares *Alkoholgemisch*, außerdem ein Rückstand. *Dihydrozimtsäure* bildet sich nicht. (F. P. 897 823 vom 4/9. 1943, ausg. 3/4. 1945. D. Prior. 4/9. 1942.) DONLE. 7961

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von höheren ungesättigten Alkoholen* aus mehrfach ungesätt. Säuren oder ihren Estern durch Red. mit Na u. A., dad. gek., daß die Ausgangsstoffe vor dieser Red. einer katalyt. Hydrierung in der Weise unterworfen werden, daß die JZ. der Ausgangsgemische, die erheblich über 100 liegt, auf 100 u. vorzugsweise auf 80—100 gesenkt wird. Das Verf. kann auf Lein-, Soja-, Mohn-, Baumwoll-, Maisöl usw. angewendet u. die Hydrierung z. B. bei 10—200 at u. in Ggw. von Ni-Katalysatoren ausgeführt werden. Die partiell hydrierten Ester werden dann, gegebenenfalls nach Verseifung, Dest. der Fettsäuren u. Wiederveresterung, weiter reduziert. — Die Prodd. werden hauptsächlich in Mineralsäureester übergeführt u. als *Textilbehandlungsmittel* verwendet. — Z. B. werden 500 (Teile) Traubenkernöl (SZ. 78, VZ. 208,6, JZ. 135) bei 90° u. 10 at in Ggw. von RANEY-Ni hydriert, bis die JZ. auf 80° gefallen ist, das Gemisch verseift u. angesäuert. Dann dest. man das Fettsäuregemisch (SZ. 187, JZ. 92), verestert 235 desselben mit einer Lsg. von 197 Isobutylalkohol in 510 Xylol u. red. mit einer Suspension von 92 Na in 845 Xylol bei 105°. Durch Zers. des Alkoholgemisches, Dest. usw. erhält man ein bei 12 mm Hg zwischen 190 u. 215° übergehendes Alkoholgemisch (SZ. 1,4, VZ. 5,6, Hydroxylzahl 197, JZ. 92) in 85%ig. Ausbeute. (F. P. 896 274 vom 9/7. 1943, ausg. 16/2. 1945. D. Prior. 11/5. 1943.)

DONLE. 7961

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung neuer Derivate aromatischer, kernsubstituierter Oxyverbindungen*. Man kondensiert 1 Mol einer aromat. Oxyverb., die mindestens 1 akt. Kern H-Atom enthält u. in der mindestens 1 Kern C-Atom eine Methylgruppe trägt, die durch eine Acylaminogruppe (Acyrest mit mindestens 7 C-Atomen) substituiert ist, mit mindestens 1 Mol Formaldehyd (I) u. mindestens 1 Mol. eines nichtaromat., prim. oder sek. Amins oder eines Salzes eines solchen Amins oder mit mindestens 1 Mol eines aus I u. einem Amin dieser Art bereiteten Kondensationsprod.; die Löslichkeit der erhaltenen Kondensationsprod. kann durch Behandlung mit Oxyalkylierungs- oder/u. Sulfonierungsmitteln erhöht werden. Als Ausgangsstoffe verwendet man z. B. Kondensationsprod. von Phenol, Kresolen, Chlorphenol oder Naphtholen mit N-Methylolamiden von Carbonsäuren mit mindestens 7 C-Atomen, wie Caprin-, Capryl-, Laurin-, Benzoesäure; aus der Verseifung von Cocosnußöl stammenden Säuren; von p-Lauröylaminobenzoessäure, Harz-, Naphthensäuren usw. Unter akt. Kern-H-Atomen sind die in o- oder p-Stellung zur Oxygruppe stehenden H-Atome zu verstehen. Geeignete Amine sind Äthanol-, Dimethyl-, Diäthyl-, Diäthanol-, Dipropanol-, Dibutanol-, Monomethyl-, Monoäthyl-, Monoxyäthylcyclohexylamin, Morpholin, Oxyalkyläther der genannten Oxyamine; als Kondensationsprod. von I mit Aminen ist, z. B. Piperidinomethanol zu erwähnen. Enthalten die aromat. Oxyverb. 2 akt. H-Atome, so kann man 1 Mol. der Oxyverb. mit 2 Mol I u. 2 Mol Amin oder mit 2 Mol eines Kondensationsprod. aus I u. Amin umsetzen. Die Oxyalkylierung geschieht mit Alkylenoxyden oder Halogenhydrinen, die Sulfonierung mit H₂SO₄, ClSO₃H usw. — Die Prodd. sind in Form ihrer Salze mit niedrigmol., aliphat. Carbonsäuren oder auch als freie Basen in W. lösl., besitzen ausgezeichnete Capillaraktivität u. können als *Textilhilfsmittel*, z. B. *Netz-, Dispergier-, Färbereihilfsmittel*, verwendet werden. — Z. B. mischt man 31,8 (Teile) eines aus den N-Methylolamiden von Cocosnußsäuren u. Phenol bereiteten Kondensationsprod. mit 11,6 Diäthanolamin, führt in das Gemisch bei n. Temp. innerhalb 1 Stde. 9 einer 36,6%ig. I-Lsg. ein, erhitzt 3 Stdn. auf 85—90°, wäscht das Prod. mit W. u. trocknet es. Viscose M., die beim Auflösen in Essigsäure u. Verdünnen mit W. eine klare, schäumende Lsg. gibt. Das Prod. kann mit Äthylenoxyd nachbehandelt werden. — Weitere Beispiele. (F. P. 910 024 vom 29/3. 1945, ausg. 24/5. 1946. Schwz. Prior. 10/5. 1944.)

DONLE. 7961

* I. R. Geigy A.-G., *Herstellung von hochmolekularen wasserlöslichen Kondensationsprodukten* aus einem hochmol. Acylaminomethylguanidinonitril von der allg. Formel R·CO·NH·CH₂·NHC(:NH)NH·CN, worin R ein Alkyl- oder Cycloalkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen ist, durch Umsetzung mit einem Amin von der Formel HNRR', worin R = H oder ein Alkylrest ist, R' = H oder ein Alkyl-, Aralkyl- oder Arylrest ist. R u. R' können zu demselben Ringsyst. gehören. Durch Einführung einer SO₃H-Gruppe wird das Kondensationsprod. wasserlöslich gemacht. — *Stearamidomethylguanidinonitril*, C₁₇H₃₅·CONHCH₂·NHC(:NH)NH·CN, wird 12 Stdn. bei 130—140° in einer CO₂-Atmosphäre mit *Xylidin* erhitzt u. danach weitere 12 Stdn. bei 190—200° behandelt. Die erhaltene hellbraune M. (30 g) wird in 70 g H₂SO₄·H₂O bei 40—50° gelöst u. danach mit 70 g eines 26%ig. Oleums bei 0—5° bis zur Wasserlöslichkeit sulfoniert. Die nach dem Ausgießen auf Eiswasser abgetrennte Sulfonsäure wird als Na-Salz durch Eindampfen gewonnen.

Das Prod. besitzt *capillarakt. Eigg.* u. besitzt *Kalkseifenlösungsvermögen* u. *Emulgier-eigenschaften*. Es dient ferner als Egalisier- u. Abziehmittel in der Färberei. (E. P. 571 369, ausg. 22/8. 1945.) F. MÜLLER. 7961

Paul Fournier, Frankreich, *Emulgatoren und Netzmittel*. Es werden *Amide* verwendet, die zugleich *Harz-* u. *Fettsäureradikale* enthalten, ferner die entsprechenden *Alkylamide*, *Sulfonate* u. *Salze*. Bei ihrer Herst. müssen zur Vermeidung übermäßiger Schaumbldg. Harzsäuren verwendet werden, die vollkommen frei von neutralen Äthern sind. Zu diesem Zwecke neutralisiert man z. B. die freien *Harzsäuren des Kolophoniums* u. verseift die Äther mit Alkali- oder Erdalkalihydroxyden unter Anwendung von Wärme u. Druck. Die entstehenden Alkalisalze werden dann mit HCl zers., was zweckmäßig in Ggw. von Fettsäuren mit mindestens 6 C-Atomen ausgeführt wird, die zusammen mit den Harzsäuren amidiert werden sollen. Das Rk.-Gemisch wird ausgewaschen u. seine Amidierung durch Kochen mit NH₃, aliphat. oder aromat. Aminen oder Alkylaminen am Rückflußkühler durchgeführt, wobei wasserentziehende Mittel zugesetzt werden können. Die evtl. Sulfonierung wird bei niedrigen Temp., z. B. 55°, ausgeführt, so daß dabei nur die Doppelbindungen sulfoniert werden. (F. P. 915 368 vom 15/5. 1945, ausg. 5/11. 1946.) KALIX. 7961

* **American Cyanamid Co.**, *Dialkylester von N-substituierter Asparaginsäure* der allg. Zus. X₃SRNHCH (CH₂CO₂R')CO₂R'', worin X H oder einen salzbildenden Rest, R Alkylen u. R' u. R'' Alkylgruppen mit mindestens 4 C-Atomen bedeuten, erhält man durch Behandlung eines prim. Amins der Zus. XSO₃RNH₂ mit einem Dialkylester der Maleinsäure. — 25 (g) Taurin in 40 H₂O, das 8 NaOH enthält, verrührt man mit 68 Maleinsäuredioctylester in 59 C₂H₅OH bei Raumtemperatur. Man verdampft das Lösungsm. u. erhält das Na-Salz von N-2-Sulfoäthylaspartat, eine weiche, weiße, wachsartige Masse. Löst man diese leicht lösl. Verb. in W., so werden klare, stark schäumende Lsgg. erhalten, die eine *hohe Netzkraft* besitzen. (E. P. 575 608, ausg. 26/2. 1946.) ROICK. 7961

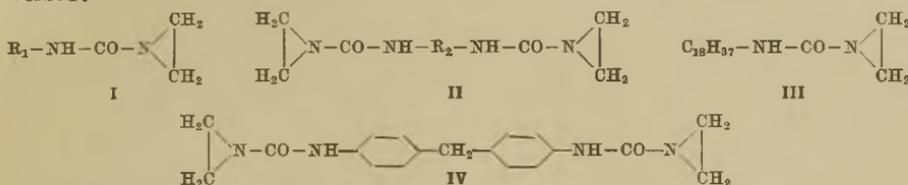
Henkel & Cie. G. m. b. H., Deutschland, *Trennung aliphatischer isomerer saurer höhermolekularer Ester von Schwefelsäure und/oder Sulfonsäuren*. Bei der Anlagerung von H₂SO₄ an höhermol. Olefine bildet sich über eine Reihe von Zwischenrk. ein Gemisch isomerer alkylierter Schwefelsäuren, die den Schwefelsäurerest in 2-, 3-, 4-Stellung usw., jedoch nicht in Endstellung tragen; dabei ist es gleichgültig, ob die Doppelbindung in dem Olefin selbst am Ende oder mehr gegen die Mitte der Kette zu steht. Eine ähnliche Erscheinung beobachtet man bei der Sulfonierung von sek., höhermol. Alkoholen; auch hierbei tritt ein Gemisch alkylierter Schwefelsäuren mit allen möglichen Stellungen für den Schwefelsäurerest, mit Ausnahme der Stellung 1, auf. Die *capillarakt. Eigg.* der Verbb. sind je nach der Stellung dieses Restes verschieden. Gleiche Eigg. wie die erwähnten Prodd. besitzen auch die Salze isomerer Alkylsulfonsäuren, die bei der Sulfochlorierung von Paraffinen u. anschließender Verseifung oder bei der Rk. von Halogenparaffinen mit Sulfiten entstehen. Auch in diesem Falle weisen die Prodd. mit endständiger oder fast endständiger Sulfonsäuregruppe das beste *Waschvermögen*, die Isomeren mit mehr zentraler Stellung dieser Gruppe ein besseres Netzvermögen auf. Es ergab sich, daß man diese Isomergemische in einfacher Weise dadurch zerlegen kann, daß man durch Behandlung mit geeigneten, nicht wss. Lösungsmitteln, wie fl. SO₂, CS₂, Chf., CH₂Cl₂, Trichloräthylen, CCl₄, PAe., Ligroin, Bzl., Äthern, Aceton, Äthylacetat, Pentanolen usw., die Isomeren, die in 3-Stellung oder einer höheren Stellung substituiert sind, herauslöst. — Z. B. wird das aus Dodecen-(1) u. Monohydrat bei 0° gewonnene Gemisch von Isododecylschwefelsäuren mit NaOH neutralisiert, die Lsg. zur Trockne gebracht, der Rückstand mit warmem A. von Na₂SO₄ befreit, der A. verdampft, der Rückstand mit CCl₄ verrührt, filtriert, der Filtrückstand mit CCl₄ gewaschen, aus dem Filtrat das Lösungsm. verdampft. Der unlösl. Rückstand beträgt ca. 30—45% des Gemisches u. setzt sich aus kristallin. *Methyldecylmethylsulfat* zusammen, während man aus der Lsg. 55—70% isomerer Dodecylsulfate als wachsartige, wasserlösl. M. erhält. Das gleiche Ergebnis aus einem Gemisch von Dodecen-(2) u. -(3). — Weitere Beispiele. (F. P. 895 818 vom 24/6. 1943, ausg. 5/2. 1945. D. Prior. 25/6. 1942.) DONLE. 7961

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken, Deutschland, *Capillaraktive Kondensationsprodukte* erhält man durch Erhitzen von aliphat. Mono- oder Polynitroderiv. mit aromat. Aminen in Ggw. geringer Mengen alkal. Katalysatoren, wie K-Carbonat. — Die erhaltenen Prodd. sind *Netz-* u. *Schaummittel*. Sie sind in verd. HCl lösl. u. lösen sich auch in den meisten organ. Lösungsmitteln, einige Verbb. auch in Wasser. Die verd. Lsgg. besitzen eine starke Fluoreszenz. — Man erhitzt 10 Stdn. bei Anfangstemp. von 120° u. Endtemp. von 160° 80 (g) Nitrooctan u. 61 m-Toluylendiamin mit 2 K-Carbonat in einer N-Atmosphäre. Es dest. ein Gemisch aus W. u. Öl ab. Der Rückstand ist ein braunes, halbfestes Prod., das sich in HCl löst u. eine gut schäumende u. netzende Lsg. ergibt. Die verd. alkal. Lsg.

zeigt eine starke grüne Fluorescenz. (F. P. 902 228 vom 26/2. 1944, ausg. 22/8. 1945. D. Prior. 15/12. 1942.)

ROICK. 7961

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Erzeugung von Mattierungseffekten auf Textilien mit glänzender Oberfläche* durch Behandlung mit Harnstoffderiv. der Zus. I oder II (R₁ u. R₂ bedeuten aliphat. oder isocycl. Reste) oder mit ihren Homologen oder Abkömmlingen u. anschließende Trocknung u. Wärmebehandlung. Ein Zusatz von Pigmenten oder Farbstoffen ist nicht notwendig. Verwendet man Druckpasten, die außerdem noch Farbstoffe, bes. Küpen-, Substantiv- oder Acetatseidefarbstoffe enthalten, kann man farbige u. gemusterte Effekte erzielen. Als Reservierungsmittel lassen sich Säuren u. säureabgebende Stoffe, wie Glykol-, Weinsäure, NH₄SCN, Ester u. Amide von organ. Säuren, Ester von Mineralsäuren, z. B. H₃PO₄, B(OH)₃, verwenden. — Z. B. bedruckt man ein glänzendes Viscose- oder Acetatkunstseidegewebe mit einer Paste aus 500 g Oxyäthylmethylcellulose, 20 g Fettalkoholsulfonat, 20 g Dibutylphthalat, 108 g W., 300 g Octadecyläthylharnstoff (III) (25%ig., wss. Suspension), 50 g Harnstoff u. 2 g Na₂CO₃, trocknet die Ware, erhitzt sie 5 Min. auf 120—140°, spült u. seift sie. Matter Druck auf glänzendem Grund. Überdruckt man die Paste zum Teil mit einer Küpendruckpaste u. dämpft nach dem Erhitzen, so erzielt man außer den weißen Mattierungseffekten u. dem Küpenfarbstoffmuster matte Effekte im Halbton an den Stellen, wo der Mattdruck mit dem Küpendruck zusammenfällt. — Weitere Beispiele, auch unter Verwendung der Verb. IV.



(F. P. 896 088 vom 1/7. 1943, ausg. 12/2. 1945. D. Prior. 18/4. 1942.) DONLE. 7961

Comptoir des Textiles Artificiels S. A. R. L., Frankreich, *Verfahren zum Appretieren von Textilfasern*, bes. von Kunstseide in Strang- oder Kuchenform. Als Appretiermittel dient Traubenkernöl minderer Qualität, z. B. solches, das nach dem Extraktionsverf. gewonnen u. einer katalyt. Dehydrierung in der Hitze unterworfen worden ist. Das Öl wird entweder allein oder zusammen mit Harzöl aus geracktem Kolophonium oder anderen an sich bekannten Leimungsmitteln verwendet. Z. B. behandelt man 100 ccm dehydriertes Traubenkernöl mit 0,5 ccm Manganresinat bei 140°, mischt das Ganze bei 120° mit 15 g Kolophonium u. 3 g Fett. Das Gemisch wird abgekühlt, mit einer konz. Seifenlsg. angepastet u. auf ca. 5% verdünnt. Mit dieser verd. Lsg. werden Kunstseidenstränge behandelt, ausgepreßt u. getrocknet. (F. P. 892 684 vom 27/2. 1943, ausg. 16/5. 1944.)

PROBST. 7961

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung wässriger Lösungen hoher Viscosität aus polyacrylsäuren Salzen*. Man verwendet Salze, die man aus Polyacrylsäureestern, die in indifferenten Atmosphäre hergestellt wurden, durch Verseifen erhält. — Man leitet in eine Mischung aus 4300 (Gewichtsteilen) W., 25 Na-Oxyoctodecansulfonat u. 1750 Methylacrylat N₂. Nach ca. 1 Stde. beginnt die Polymerisation; man hält in den ersten 25 Min. bei 82°. Die erhaltene Polymerisatdispersion wird im Autoklaven 20 Stdn. mit 2500 25-gewichts-%ig. NH₃ bei 120° gehalten. Man erhält eine fast transparente sehr viscose Lsg., die sich als Dispergier- u. Schutzmittel u. zum Appretieren von Gewebe eignet. (F. P. 905 825 vom 13/7. 1944, ausg. 14/12. 1945. D. Prior. 11/3. 1943.)

PANKOW. 7961

Heberlein & Co. Akt.-Ges., Schweiz, *Behandlung von Cellulosetextilgut mit Formaldehyd*. Man appretiert das Gut zunächst mit einem koll. Appretiermittel, wie Stärke verschied. Herkunft. lösl. Stärke, Johannisbrotkernmehl, Tragant, Gummi arabicum, Dextrin, Gelatine u. Zucker, welches steifend wirkt u. Stoffe liefert, die mit Formaldehyd Kondensationsprodd. ergeben, u. imprägniert hierauf mit einer wss. Formaldehydlsg., trocknet u. unterwirft das Gut bei Ggw. eines sauren Kondensationsmittels, z. B. organ. oder anorgan. Säuren mit einer Dissoziationskonstanten zwischen 3·10⁻¹ u. 3·10⁻⁴, so lange einer Hitzebehandlung zwischen 70 u. 160°, bis eine Probe in einer Kupferoxydammoniaklsg. unlösl. geworden, aber noch darin quellbar geblieben ist. Den mit Formaldehyd behandelten Geweben kann in einem Spannrahmen die Form erteilt werden, die man zu erhalten wünscht. An Stelle einer Formaldehydlsg., die vorzugsweise 40%ig. ist, kann z. B. auch Hexamethylentetramin verwendet werden. (F. P. 53 585 vom 24/4. 1944, ausg. 26/4. 1946. Schwz. Prior. 10/4. 1943. Zusatz zu F. P. 892 457.)

PROBST. 7965

LG. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Wasserfestmachen faseriger Stoffe*. Stoffe, welche aus Fasern aus natürlicher oder regenerierter Cellulose, Wolle oder Acetat-kunstseide aufgebaut sind, sowie Leder, Holz, Papier, ferner Fasergewebe aus Superpoly-amiden, Polyvinylchlorid oder Glas, die Appretier- oder Bindemittel mit höherem Mol.-Gew., z. B. Stärke, Leim u. a. Eiweißzersetzungsprodd. oder Celluloseäther, -äthercarbonsäuren, Polyvinylalkohol, Polyacryl- u. -methacrylsäureester, Polyvinylester u. -äther, Polystyrol, Polyisobutylen u. Mischpolymerisate, Kondensationsprodd. von mehrbas. Carbonsäuren u. mehrwertigen Alkoholen, Kolophonium u. seine Veredlungsprodd., enthalten, unterwirft man bei Ggw. eines sauren Kondensationsmittels zusammen mit Verbb., welche zumindest 2 Methylolgruppen enthalten, wie Hexamethylolaceton, Enneaheptit u. sein Anhydrid, die Methylolverbb. der Acetylenharnstoffe, Di- u. Polymethylolverbb. von Malon-, Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Methyladipin, Malein-, Diglykol-, Thiodiglykol-, Thiopropion-, Thiodibutter-, Sulfodibutter-, Terephthal-, Butantri- u. Tetracarbonsäureamid, ferner Citronen-, Trimesin-, Mellith-, Nitrioloessig- u. Äthylendiamintetraessig-säureamid, Di- u. Trimethylolverbb. des Melamins u. a., gegebenenfalls unter gleich-zeitiger Erzeugung eines Reliefdruckes, einer Wärmebehandlung oberhalb 100°. Man imprägniert z. B. ein Zellwolle-Kunstseiden-Mischgewebe mit einem Gemisch, das im Liter 30 g Kartoffelstärke, 75 g Tetramethylolacetyldiharnstoff u. 5 g Harnstoffnitrat enthält, trocknet bei 80° u. kondensiert bei 140°. Selbst nach 10 Wäschen besitzt das Gewebe noch einen festen Griff, ohne daß es in der heißen Wäsche eingeht, wie es bei einem nur mit Kartoffelstärke behandelten Gut der gleichen Art der Fall sein würde. (F. P. 905 762 vom 11/7. 1944, ausg. 13/12. 1945. D. Prior. 27/1. 1943.)

PROBST. 7965

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Schweiz, *Neue Kondensationsprodukte*. Man kondensiert hochmol. Carbonsäureamide mit α,α' -Dihalogen dialkyläthern, läßt auf die Reaktionsprodd. ein Salz einer Halogenalkylcarbonsäure einwirken u. führt eine wasserlöslichmachende Gruppe ein. Z. B. erhitzt man 100 g *Stearinsäureamid* mit 57 g α,α' -Dichlordimethyläther 1—4 Stdn. auf 90—100°, treibt den gebildeten HCl im Vakuum ab, erwärmt mit *Na-Chloracetat* 5 Stdn. auf 40—45° u. 1 Stde. auf 70—75°, reinigt mit PAe. u. führt die M. durch Behandlung mit *Pyridin* oder *Trimethylamin* in ein lösl. quartäres Salz über. Als Säureamide können solche aus gehärteten *Fischleberölen* verwendet werden. Zum Wasserlöslichmachen sind auch *Hexamethylentetramin*, *Thioharnstoff*, *N-Allylthioharnstoff* oder *Dicyandiamid* geeignet. Die Prodd. dienen zum Imprägnieren von Textilien. (F. P. 52 306 vom 14/12. 1940, ausg. 1/2. 1944. Schwz. Prior. 18/12. 1939. Zusatz zu F. P. 845 554.)

NOUVEL. 7965

Hermann Schubert, Deutschland, *Verfahren zum Imprägnieren von Textilgut mit Kunstharzen*. Man streicht Emulsionen plastifizierter, härtbarer Phenolaldehydharze auf Textilgut, wie Fäden, Fasern, Gespinste, Gewebe, Rundstuhlgewebe, Papier, Filme aus plast. Material in Bandform, u. bedient sich hierbei der in der Kunstleder- u. Gummwarenindustrie bekannten Vorrichtungen. An Stelle der Harze können auch ihre Aufbau-prodd. oder ihre Vorkondensate verwendet werden, dies bes. bei Behandlung von Textilgut aus Cellulosehydrat. Der Harzemulsion können Weichmacher, Beschwerungsmittel, Farbstoffe, Pigmente, Härtings- u. Hydrophobierungsmittel beigegeben werden. Der Vorgang kann auch zwei- oder mehrphasig gestaltet werden, wobei man einen Teil nach dem Tauchverf. u. einen Teil durch Bestreichen aufbringt. Das Verf. hat Bedeutung für die Herst. von Kunstleder, Segelwerk, gasundurchlässigen Streifen (unter Verwendung von Stoffen), Packpapier, Geweben für Luftballons u. Flugzeugflügel, für Kunstdärme usw. Nach dem Aufbringen der Emulsion wird das Gut getrocknet u. einer Hitzebehand-lung unterworfen. (F. P. 905 000 vom 12/6. 1944, ausg. 21/11. 1945. D. Prior. 27/7. 1943.)

PROBST. 7965

Chemische Fabrik Pfersee G. m. b. H., Deutschland, *Konzentrierte wässrige Emul-sionen*, die ohne Zusatz von Schutzkolloiden bei Zugabe von tert. u. sogar bas. Al-Salzen beständig bleiben u. nach starker Verdünnung in ca. 1,5%ig. Bädern zum *Wasserdicht-machen von Textilien aller Art u. von Papier* durch Imprägnierung ausgezeichnet Ver-wendung finden können, erhält man dadurch, daß man zur Herst. der Emulsionen aus Wachsen, Fetten oder KW-stoffen als Emulgatoren nicht anionakt. Verbb., wie Seifen, verwendet, sondern kationakt. Verbb., wie wasserlösl. Salze von aliphat. oder cycl. Mono- oder Polyaminen mit höheren aliphat., hydroaromat. oder araliphat. Resten oder Salze entsprechender Ammonium-, Phosphonium- oder Sulfoniumbasen mit organ. oder an-organ. Säuren, oder nicht ionisierte Verbb., d. h. solche organ. Verbb., deren Löslichkeit in W. durch eine große Zahl von OH-Gruppen oder Polyglykolätherresten hervorgerufen wird u. die man durch Einw. von Äthylenoxyd auf OH-Gruppen enthaltende aliphat., aromat. oder hydroaromat. Verbb. herstellen kann. — 75 (kg) Paraffin (F. 40—42°) werden geschmolzen u. mit 100 Liter einer wss. 8—10%ig. Lsg. des Lorolpolyglykol-äthers (I) der Zus. $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_6 \cdot C_2H_4OH$ bei 60° in einer Homogenisierungsmaschine

bei hohem Druck in eine fein verteilte Emulsion übergeführt. Setzt man dieser Emulsion sofort oder nach dem Erkalten 225 einer wss. bas. Al-Formiat-Lsg. (5% Al_2O_3 u. 6% Ameisensäure) oder die entsprechende Menge einer Triformiatlsg. zu, so wird der Dispersionsgrad der Emulsion nicht verändert. Der Verteilungsgrad der leicht fl. Emulsion ändert sich auch nicht bei längerem Stehen oder beim Transport, u. ein etwa auftretendes Absetzen wird ohne Veränderung der Emulsion durch einfaches Verrühren leicht wieder beseitigt. An Stelle des I kann man auch Polyglykolcetyl- oder -isooctylphenyläther verwenden. — In ähnlicher Weise kann man haltbare, große Mengen Al-Salze aufnehmbare, Emulsionen erhalten aus: 25 Ozokerit (F. 72°) u. 25 eines fl. synthet. KW-stoffs einerseits u. 4 Dodecylmorpholinacetat in 50 Liter W. andererseits; 100 Montanwachs (F. 48°, SZ. 22, VZ. 27) (vermischt mit 50 Liter CCl_4) u. 200 Liter einer wss. Lsg. von Cetylpyridinbromid. — In einer Homogenisierungsmaschine behandelt man bei 70° u. 50 at in 400 Liter W. ein geschmolzenes Gemisch von 60 synthet. Ceresin (F. 80°) u. 30 Talg mit einer Lsg. von 90 festem Al-Triformiat u. 5 Diäthyltriaminacetat, das mit einem Cetyl- oder Oleylrest substituiert ist, bis eine beständige Emulsion, die man verdünnen kann, entstanden ist. — Eine Emulsion, die 29% dispergiertes Paraffin enthält u. trotzdem fl. u. sehr haltbar ist, erhält man durch Homogenisieren von 15 Paraffin (F. 40—42°) mit einer Lsg. von 1,5 Dodecyltrioxyäthylmorpholin in 15 Liter W. bei 60° u. hohem Druck u. Verrühren mit 20 einer bas. Formiatlsg. von AlCl_3 (15% Al_2O_3 , 18% Ameisensäure u. 5% HCl). Die Al-Salz-Lsg. kann der warmen oder kalten Emulsion zugegeben werden. — 2 Imprägnierungsbeispiele. (F. P. 895 488 vom 11/6. 1943, ausg. 25/1. 1945. D. Prior. 19/6. 1942.)

ROICK. 7965

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Verbesserung der wasserabstoßenden Eigenschaften und Färbung von aus wasserunlöslichen Polymerisationsprodukten von ungesättigten, olefinischen Verbindungen, wie Vinylchlorid-estern, -äthern, Acrylsäureestern usw., erhaltenen Artikeln. Man behandelt sie oberhalb 50° mit wss. Dispersionen von Ketonen, Ketonalkoholen, Carbonsäureestern, Carbaminsäureestern oder Phosphorsäureestern, die in W. unlösl. sind u. mindestens einen arom. Rest enthalten, u. gleichzeitig mit wss. Dispersionen von in W. unlösl. oder wenig lösl. Farbstoffen, die sich für die Färbung von Celluloseestern in wss. Medium eignen. *Benzophenon, Benzalacetophenon, Benzalacetone, Phenyl-1-naphthylketon, 4-Chlorbenzophenon, ω -Acetylacetophenon, 4,4'-Tetraäthylaminobenzophenon, Benzoin, Benzil, Benzoessäuremethyl- u. -äthylester, 2-n-Butylaminobenzoessäuremethyl-ester, Phthalsäuredimethyl-, -diäthyl-, -diphenylester, Dibenzoesäureester von Diäthylenglykol, 1,3-Dibenzoyloxybenzol, Phenylcarbaminsäureäthylester, Trikresylphosphat u. andere Verbb.* sind für das Verf. verwendbar. — Z. B. behandelt man 1 kg eines aus nachchloriertem Polyvinylchlorid bereiteten Gespinnstes bei 75° mit dem Gemisch einer Dispersion von 20 g *1-Amino-4-cyclohexylaminoanthracinon-2-carbonsäureamid* in 20 W. u. einer wss. Dispersion von 20 g *N-Äthylphenylcarbaminsäureäthylester* u. 40 g des Reaktionsprod. von 20 Mol Äthylenoxyd mit 1 Mol Dodecylalkohol. Intensiv blaues, wasserabweisendes Erzeugnis. — Weitere Beispiele. (F. P. 896 780 vom 27/7. 1943, ausg. 2/3. 1945. D. Prior. 20/2. 1942.)

DONLE. 7965

Bata A. G., Tschechoslowakei, Aufbringen von Polyamidfilmen oder -folien auf Textilmaterial ohne Verwendung von Klebmitteln. Man behandelt die Folien usw. ziemlich kurze Zeit mit korrodierenden Stoffen, z. B. Halogenwasserstoffen, Ameisen-, Chlorsulfon-, Chloressigsäure, freiem Halogen, Halogensauerstoffverb., Stickstoffsauerstoffverb., Phosphorhalogeniden, Oxyhalogeniden, Nitrosylchlorid, anorgan. Verb. von S u. Halogen, COCl_2 , Trichlornitromethan, u. gegebenenfalls mit Lösungsmitteln, wie Phenolen oder Formamid, verpreßt sie mit dem Textilstoff u. neutralisiert mit flüchtigen oder gelösten Basen. Die korrodierenden Mittel können mit Hilfe von Lösungsmitteln entfernt werden. Vor, während oder nach der Neutralisierung können die Prodd. mit Formaldehyd (I) behandelt werden; wird das gepreßte Gut der Einw. von Hexamethylentetramin ausgesetzt, so erfolgen Neutralisierung u. Einw. von I gleichzeitig. — Z. B. führt man in einen Kalandrierer gleichzeitig eine Polyamidfolie u. ein Baumwollgewebe ein u. leitet über die Folie, kurz bevor die beiden Stoffe miteinander in Berührung kommen, einen verd. Gasstrom von HCl; nach der Kalandrierung gelangt das Prod. in eine mit NH_3 -Gas u. dann in eine mit gasförmigem I gefüllte Kammer. Wasserbeständiges, festes u. geschmeidiges Erzeugnis, das sich für die *Herst. von Überzügen, Damenmodeartikeln usw.* eignet. — Weitere Beispiele. (F. P. 897 301 vom 17/8. 1943, ausg. 19/3. 1945. D. Prior. 25/8. 1942.)

DONLE. 7965

* **United States Rubber Co. und Thomas A. Clayton, Verbesserung der Zugfestigkeit von Garnen und Seilen aus Baumwollfasern.** Man behandelt Baumwollgarne oder -seile, die im wesentlichen ihre natürliche Zus. besitzen, mit der wss. Lsg. eines verhältnismäßig nichtflüchtigen wasserlösl. Abietinsäurederiv., das einen kondensierten tricycl., hydroaromat.

Kern enthält. Die Garne oder Seile werden alsdann mechan. gestreckt, mit 160—212° F (71—100° C) heißem W. gewaschen u. getrocknet. (E. P. 571 358, ausg. 21/8. 1945.)

RAETZ. 7971

Inéo de Vecchis, Frankreich, *Holz konservierung*. Zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit des Holzes gegen Parasiten, Feuer u. Feuchtigkeit imprägniert man es mit Lsgg. von Doppelsalzen von NH₃ einerseits u. Cu, Zn u. Mg andererseits, in denen feinverteiltes Fe₂O₃ suspendiert ist; vorzugsweise werden die entsprechenden Chloride oder Sulfate dazu verwendet. Das Holz wird vor dem Tränken mit den Salzlsgg. zunächst eine Zeitlang in eine Vakuumkammer gebracht, um möglichst viel Luft u. W. aus den Zwischenräumen zwischen den Zellen zu entfernen. Dann läßt man die mit etwas NH₃ versetzte Salzlsg. in das Vakuumgefäß ein u. läßt schließlich 10—15 at Druck einwirken. Nach einigen Stdn. läßt man die Salzlsg. ab u. trocknet das Holz an der Luft. Das Optimum für den Druck u. die Behandlungszeiten müssen für jede Holzsorte ausprobiert werden. Die abgelassene Salzlsg. kann wieder verwendet werden, um eine neue Holzfüllung zu imprägnieren. (F. P. 909 557 vom 2/3. 1945, ausg. 13/5. 1946.)

KALIX. 8011

* **Bolidens Gruvaktiebolag**, übert. von: **B. O. Häger**, *Holz konservierungsmittel*. Das Holz wird mit einer Lsg. imprägniert, die H₃AsO₄ oder Arsenate u. Na₂Cr₂O₇ in solcher Menge enthält, daß As₂O₃ ausgefällt wird, wenn das Bichromat im Holze red. wird. Diese Red. wird durch Anwendung einer mindestens 10%ig. Lsg. von Chloraten, Persulfaten oder Permanganaten herbeigeführt. (Schwed. P. 100 886, ausg. 18/2. 1946.)

KALIX. 8011

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Konservierung von Holz* mittels arom. Fluorsulfonate der Formel Ar—O—SO₂—F, worin Ar ein Phenyl- oder Naphthylradikal bedeutet. Es können auch Cl, Br u. mehrere —O—SO₂—F-Gruppen substituiert sein. Die Imprägnierung erfolgt mittels Lsgg. der Fluorsulfonate in organ. Lösungsmitteln wie CCl₄, A., Chlf. oder Petroleumdestillaten oder in Form von wss. Emulsionen, denen noch ZnCl₂, Chromate oder Arsenate zugesetzt sein können. Auch kann mit einem arom. Diazofluorsulfonat imprägniert werden, wobei sich durch kurzes Erhitzen auf 60—90° im Holz das entsprechende Fluorsulfonat bildet. (F. P. 906 047 vom 24/7. 1944, ausg. 20/12. 1945. D. Prior. 17/4. 1943.)

SCHINDLER. 8011

MIAG, Mühlenbau und Industrie-A. G., Deutschland, *Imprägnierung von Holz*. Sperrholz wird auf der Oberfläche mit einer dünnen Schicht von Phenol- oder Kresolharz überzogen. Man verwendet dazu das gleiche Harz, das zur Verb. der einzelnen Schichten des Holzes angewandt wurde, u. führt die Imprägnierung im gleichen Arbeitsgang aus. Das so präparierte Holz wird dadurch in vielen Fällen als Bauelement benutzbar, wo bisher Eisenblech u. Teakholz gebraucht wurde, z. B. im Mühlenbau. (F. P. 897 077 vom 9/8. 1943, ausg. 12/3. 1945. D. Prior. 12/8., 24/8., 10/9. u. 6/11. 1942.)

KALIX. 8011

* **Wallace C. Fairweather**, *Holzerzeugnis*. Die Poren des Holzes werden mittels mechan. Komprimierung mit einem anorgan. Pulver gefüllt. Infolge solcher Kompression wird das Pulver in den Poren vollständig fest- u. zurückgehalten. (E. P. 572 563, ausg. 12/10. 1945.)

BEWERSDORF. 8011

Horace W. Hall, Newton, Mass., V. St. A., *Klebstoff für Sperrholz*. Die einzelnen Lagen des Sperrholzes werden mit einer Mischung aus 1,8 (Teilen) Casein u. 1 W. zusammengeklebt u. getrocknet. Dann werden sie ca. 24 Stdn. mit einer Lsg. von Harnstoff u. Formaldehyd getränkt u. wieder getrocknet. Anschließend wird der Harnstoff 10 Min. mit 1000 lbs./sq.in. bei 300—350° „plastifiziert“ u. schließlich mit 3000—4000 lbs./sq.in. gehärtet. Die Abkühlung muß unter Druck erfolgen. Das Holz kann noch mit einer Lsg. von Wachs oder Paraffin imprägniert werden. (A. P. 2 370 033 vom 3/11. 1942, ausg. 20/2. 1945.)

KALIX. 8011

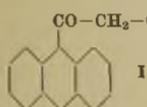
Kast & Ehinger, Deutschland, *Herstellung von Schmiermitteln für die Formen für Holzpreßmasse*. Um gepreßte Gegenstände aus Holzmasse nach dem Pressen leicht aus den Formen entfernen zu können, wurden diese bisher mit Zn-Stearat bestrichen, oder es wurde eine geringe Menge davon der Preßmasse zugesetzt. Das dazu verwendete reine Zn-Stearat kann mit gleicher Wrkg. durch ein billigeres Gemisch aus neutralen oder bas. Zn-Salzen von Fettsäuren der Paraffinoxydation mit höherem Mol.-Gew. ersetzt werden, vorzugsweise durch solche mit der SZ. 150—200. Zur Regelung des F. dieser Gemische setzt man noch geringe Mengen von Mg-Salzen derselben Säuren zu. Man löst z. B. 200 g synthet. Fettsäuren mit der SZ. 172 in 20 Liter W. + 24,6 NaOH in 200 cm³ W., erhitzt auf 80° u. gibt eine Lsg. von 90 g ZnSO₄ in 1,8 Liter W. zu. Der entstehende Nd. wird dekantiert u. getrocknet, Ausbeute 218 g. Die Salze können auch in einer Schmelze hergestellt werden, z. B. aus 200 g Fettsäuren, 12,5 g ZnO u. 6,2 g MgO, die man bei 80° mischt u. auf 110—120° erhitzt, bis alles W. vertrieben ist. (F. P. 896 595 vom 19/7. 1943 ausg. 26/2. 1945. D. Prior. 20/7. 1942.)

KALIX. 8011

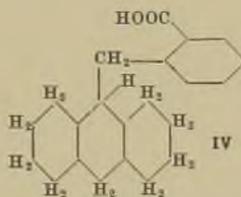
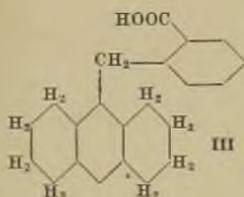
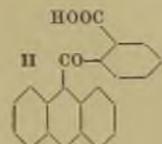
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Leimen von Papier* durch Behandlung des Papierbreis mit alkal. Lsgg. von arom. aliph. Carbonsäuren, die mindestens

3 arom. Kerne u. einen oder mehrere aliph. Reste mit zusammen mindestens 2 C-Atomen enthalten. Solche Säuren sind z. B. die *Kondensationsprodd. von Anthracen (I) mit Malein-, Acryl- oder Crotonsäure (II)*; von *Chloressig-, Chlorpropion-, Chlorbuttersäure mit I oder Phenanthren*; sind mehr als 2 aliph. C-Atome vorhanden, d. h. geht man etwa von einem alkylierten I u. *Maleinsäure*; oder von I u. *Citronensäure* aus, so entstehen Prodd. mit verstärkter Wirkung. — Die Säuren werden im allg. zusammen mit anderen, synthet., carboxylhaltigen Kondensationsprodd., z. B. solchen aus Terpenen u. ungesätt. Säuren; aus Salicylsäure (III), o-Chlorphenol u. Formaldehyd sowie mit wasser- oder alkalilösl. Polysaccharidäthern, die durch Salze mehrwertiger Metalle gefällt werden, z. B. Celluloseglykolsäure (aus Alkalicellulose u. Monochloressigsäure) usw. angewendet. — Z. B. mischt man 100 (Teile) Sulfatstoffbrei u. 3000 W., vermehrt das Gemisch bis zur gewünschten Faserlänge, gibt 35 einer 15%ig. Lsg. des *Na-Salzes des Kondensationsprodd. aus I u. II*, nach 1 Stde. 120 einer 10%ig. Alaunlg. zu u. arbeitet wie üblich auf. — Weitere Beispiele, u. a. für die Anwendung von Kondensationsprodd. aus I u. *Zimtsäure*; aus *ms-Dichloranthracen u. Chlorpropionsäure*; aus I u. *β-Isopropylacrylsäure* (die durch Kondensation von *Isobutyraldehyd* mit *Acetessigsäureäthylester* u. anschließende alkal. Spaltung gewonnen wird); aus I u. II, neben einem Kondensationsprodd. aus *Kresotinsäure*, *Solventnaphtha* u. *Formaldehyd* sowie $Al_2(SO_4)_3$; aus I u. II, neben einem Prod. aus III, *Triisopropylbenzylchlorid*, *Chlormethyl-m-xylol* u. *Formaldehyd*; aus I u. II, neben einem Prod. aus *Terpentinöl* u. *Maleinsäureanhydrid* usw. (F. P. 894 519 vom 8/5. 1943, ausg. 27/12. 1944. D. Priorr. 23/1. u. 31/10. 1939 u. 19/8. 1940.) DONLE. 8021

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Hydrierungsprodukten von 9.10-Ketocarbonsäuren der Anthracenreihe durch Hydrieren der freien Säuren oder ihrer Salze mit H_2 in Ggw. von Katalysatoren. —



83,4 (Gewichtsteile) des Kondensationsprodd. von *Bernsteinsäureanhydrid* u. *Anthracen* in Ggw. von $AlCl_3$ von der Formel I werden als Na-Salz mit einem Ni-Katalysator bei 40 at H_2 -Druck u. 200° hydriert. Das Hydrierungsprod. ist in verd. Alkalien löslich. — Das Kondensationsprodd. von *Phthalsäureanhydrid* u. *Anthracen* der Formel II wird als Na-Salz in gleicher Weise, wie vorher beschrieben, hydriert. Dabei entstehen die *9-Benzyldecahydroanthracen-2'-carbonsäure (III)* u. die *9-Benzyldekahydroanthracen-2'-carbonsäure (IV)*. Die erhaltenen Prodd. dienen z. B. als *Leimungsmittel* für *Papier*.



(F. P. 901 071 vom 10/1. 1944, ausg. 17/7. 1945. D. Prior. 24/1. 1941.)

F. MÜLLER. 8021

* **Hercules Powder Co.,** übert. von: **Harold M. Spurlin** und **Edwin J. Vandenberg**, *Harzleimung von Papier*. Die Bindung zwischen Harz u. Papierfasern wird erheblich verstärkt, wenn vor der Leimung auf den Fasern ein negativ geladenes Koll. niedergeschlagen wird, das saure Gruppen mit einer Dissoziationskonstante besitzt, die größer als 10^{-5} ist u. dessen Ca- u. Al-Salze in W. unlösl. sind. (Can. P. 430 676, ausg. 16/10. 1945.) KALIX. 8021

Hercules Powder Co., Wilmington, Del., übert. von: **Robert T. Mashburn**, Kalamazoo, Mich., V. St. A., *Harzlösungen für die Leimung von Papier*. Das Papier wird mit der Dispersion eines unverseiften Harzes in einem nicht alkal. organ. Dispersionsmittel mit Zusatz einer wss. nicht alkal. Lsg. eines proteinhaltigen Schutzkoll. behandelt, die 40 bis 60% feste Bestandteile enthält. Diese Leimung ist kaltebeständig, auch nach längerer Abkühlung auf -15 bis $-23^\circ F$ (-26 bis $-31^\circ C$). Man erhitzt z. B. 40 (Teile) 75%ig. *sulfoniertes Ricinusöl* auf $100^\circ F$ u. dispergiert darin 800 *G-Gumharz* sowie 192 einer 16,7%ig. Caseinlg. mit dem pH -Werte 6,7 u. verdünnt. Zur Stabilisierung dieser Dispersion können noch 6% Zucker, Sirup, Glycerin oder Diäthylenglykol zugesetzt werden. Die Korngröße der Harzpartikel soll bei 40% der Teilchen weniger als 1μ u. bei den übrigen nicht mehr als 5μ betragen. (A. P. 2 393 179 vom 11/12. 1941, ausg. 15/1. 1946.) KALIX. 8021

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Leimen von Papier* bei der Papier- u. Pappenherst. unter Verwendung von *Abbau- u. Hydrierungsprodd. von Lignin*, welche bei

der Behandlung mit Alkali u. bei gleichzeitiger oder nachfolgender Hydrierung von Lignin entstehen. Man verwendet hierfür z. B. das bei der Holzverzuckerung als Nebenprod. anfallende Lignin. Dieses wird z. B. in einer wss. verd. NaOH in Ggw. eines Ni-Katalysators bei ca. 260—320° hydriert u. dabei in ein wasserlös. Prod. übergeführt. Das Hydrierungsprod. wird zweckmäßig im Gemisch mit wasserlös. Celluloseäthern oder anderen Cellulosederivv. verwendet. — Das Prod. dient als Ersatz der sonst üblicherweise verwendeten Harzseifen. (F. P. 893 013 vom 31/3. 1943, ausg. 26/5. 1944. D. Prior. 1/4. 1942.)

F. MÜLLER. 8021

* Hall & Key Ltd., übert. von: Herbert Key und Sidney Hall, *Trocknung von Papier*. Die Trocknung der frischen Papierbahn erfolgt in mehreren Stufen: Zuerst läßt man heiße, aber noch etwas feuchte Luft einwirken, dann trockne, warme Luft u. zum Schluß ebenfalls vorgetrocknete Luft, die etwas höhere Temp. besitzt als der vorher angewandte Luftstrom. (E. P. 564 356, ausg. 25/9. 1945.)

KALIX. 8021

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

E. v. Szádeczky-Kardoss, *Die Selbstentzündlichkeit der Kohlen in petrographischer Beleuchtung*. In gewissen Braunkohlen kommt ein bisher unbekannter Gemengteil vor, der eine mit den Oxydationssäuren genet. analoge nachträgliche Bldg. darstellt. Es handelt sich hierbei um meist kugelige oder ellipsoide Knoten von 0,1—0,2, selten bis 0,6 mm Durchmesser, die in Farbe u. Undurchsichtigkeit mit den Oxydationssäuren übereinstimmen, jedoch nicht, wie diese, an Risse u. Sprünge der Kohle gebunden sind, sondern isolierte Gebilde inmitten der Kohlenmasse darstellen. Sie werden als *Oxydationsknoten* bezeichnet u. bestätigen, daß der Luftsauerstoff auch in die tieferen Teile der Kohle eindringen kann. Sie erscheinen bes. häufig in Kohlen, die zur Selbstentzündung neigen. Die Selbstoxydation der Kohle bedingt außer der Veränderung der Humusstoffe auch eine Oxydation der fein verteilten Bitumina. Letztere ist ein Hauptgrund der Nachdunkelung der gelagerten Braunkohle u. der Bldg. der dunklen Oxydationssäure u. -knoten. Bei der Oxydation der Humusstoffe depolymerisieren sich bzw. dekonsensieren diese nicht immer in löslichere Huminsäuren von geringer Molekülgröße. Dies geschieht nur bei Wasseraufnahme der Kohle, d. h. bei der natürlichen Kohlenverwitterung: die natürlichen Verwitterungsprod. der Kohlen, z. B. der schmierige Kohlenmulm (Apoxydit) u. die „verrußten“ Karstkohlen enthalten tatsächlich viel mehr H₂O als die ursprüngliche Kohle. Die natürlichen Oxydationssäure u. -knoten dagegen sind härter u. kompakter als die natürlichen Kohlenverwitterungsprod., also nicht wasserreicher als die ursprüngliche Kohle. Vf. weist auf weitere Umstände hin, die dazu zwingen, die bisherige Auffassung, wonach Verwitterung u. Selbstentzündung dem Wesen nach gleiche, nur der Geschwindigkeit nach verschied. Prozesse seien, fallen zu lassen. Die beiden Erscheinungen sind entgegengesetzte Prozesse: Verwitterung ist Oxydation bei reichlich vorhandenem W. u. dementsprechend mit vorherrschenden Lösungs-, Abbau- bzw. Dekonsensationserscheinungen; Selbstoxydation dagegen, ist trockene Oxydation mit Kondensation u. mit aufbauender Bldg. von Verb. höheren Mol.-Gewichtes. — Nach Erörterung der Faktoren der Selbstentzündlichkeit werden tekton. Einflüsse auf die Selbstentzündlichkeit, sowie prakt. Schlußfolgerungen hinsichtlich der Lagerung, Veredlung u. Brikettierung der Kohlen behandelt. (Kgl. ung. Palatin-Joseph-Univ. techn. u. Wirtschaftswiss., Fak. Berg-, Hütten- u. Forstwes. Sopron, Mitt. Berg- u. hüttenmänn. Abt. 15. 38—67. 1943.)

WÜRZ. 8124

F. H. Newman, *Einige wesentliche Bemerkungen über den Zusammenhang zwischen CO₂-CO-Gehalt und Leistung*. Es werden drei Diagramme mitgeteilt, welche die Beziehungen zwischen dem CO₂-CO-Geh. der Verbrennungsgase, dem Luftüberschuß u. dem Anteil an unvollständig verbrennender Kohle, ferner die zwischen dem CO₂-Geh., der Schornsteintemp. u. dem Wärmeverlust in den Schornsteingasen sowie drittens zwischen CO₂-Geh., CO-Geh. u. Wärmeverlust infolge unvollständiger Verbrennung angeben. Es wird gezeigt, wie auf Grund der Analyse der Schornsteingase diese Diagramme benutzt werden können, die geeigneten Maßnahmen zur Verbesserung der Leistung einer Dampfkesselheizung zu treffen. (Steam Engr. 11. 158—59. 161. März 1942.)

METZENER. 8130

Louis N. Wilputte und Frans Wethly, *Neuzeitliche Verbesserungen bei der Gestaltung und dem Betrieb von Koksöfen*. (Blast Furnace Steel Plant 34. 355—67. März 1946. New York, Wilputte Coke Oven Corp.)

HABEL. 8142

E. H. M. Badger, *Bedeutung und Leistungsgrenzen hochoffener Turbo-Exhaustoren für die Abscheidung von Teernebeln aus carburiertem Wassergas*. In mehrstufigen Exhaustoren wird der Teernebel fast vollständig in der ersten Stufe abgeschieden. Einstufige Exhaustoren ergeben daher bei hohen Umlaufzahlen eine stärkere Abscheidung der Teernebel.

Das Ausmaß der Entteerung von carburiertem Wassergas durch Turbo-Exhaustoren wird maßgeblich bestimmt durch die vorherige Kühlung, die bei den Unters. mit Wasserrohrkühlern vorgenommen wurde. (J. Soc. chem. Ind. 65. 166—68. Juni 1946.)

F. SCHUSTER. 8152

E. A. Coulson und J. Idris Jones, *Studien über Kohlenteebasen. I. Mitt. Trennung von β - und γ -Picolinen und 2.6-Lutidin*. (Vgl. C. 1947. 1898.) Handels- β -Picolin ist ein Gemisch, das β - u. γ -Picolin sowie 2.6-Lutidin in wechselnden, jedoch annähernd gleichen Anteilen enthält. Durch azeotrop. fraktionierte Dest. können die drei Basen in einer Reinheit von 95—98% abgetrennt werden. Zur Bldg. des azeotrop. Gemisches wird Essig- oder Propionsäure zugegeben. Die Säuren können aus dem azeotrop. Basen-Säure-Gemisch mit KW-Stoffen wiedergewonnen werden. Die Hydrochloride der Basen unterscheiden sich sehr in ihren physikal. Eig., so daß sie sich leicht voneinander trennen lassen. Durch fraktioniertes Ausfrieren aus den 95—98%ig. Basen konnten die entsprechenden Reinbasen erhalten werden, deren Siede- u. Gefrierpunkte ermittelt wurden. (J. Soc. chem. Ind. 65. 169—75. Juni 1946. Teddington.)

F. SCHUSTER. 8176

A. Gosselin, *Werterhöhung von Braunkohlenteer*. Eig. u. Zus. des bei 450° durch trockene Dest. der Braunkohle gewonnenen Rohteeres u. des Rohöls nach Entfernung des Asphalts u. der Phenole. Die rationellste Aufbereitung des Teers besteht in der katalyt. Hydrierung, u. zwar entweder in der Gesamthydrierung zu Bzn. (Ausbeute 86 Gewichts-%, Katalysator auf MoS₂-Basis) oder in einer Teilhydrierung der Fraktionen bis 220° (20 mm Hg) u. darüber zu Lösungsmitteln bzw. Schmierölen. Die Prodd. der 1. Teilhydrierung bis 180° können als Bzn. dienen, darüber enthalten sie 75—80% Terpene oder Hydroaromaten u. können als spezif. Lösungsmittel für Wachs, Gummi, Harze usw. Verwendung finden. Die Fraktion 280—320 ist ziemlich viscos u. stellt ein ausgezeichnetes Plastifizierungsmittel für synthet. Harze u. ähnliches dar. Aus den Hydrierungsprodd. der 2. Teilhydrierung erhält man bei der Vakuumdest. 33% Spindelöl u. 66% eines Öls mit der Viscosität 8,7 E./50°. (Rev. Inst. franc. Pétrole Ann. Combustibles liquides 1. 145—51. Dez. 1946.)

ECKSTEIN. 8178

D.-R. Dewey, *Forschungsarbeiten des Kaiser Wilhelm-Instituts für Kohleforschung über synthetische Treibstoffe*. Die Arbeit berichtet über einige Ergebnisse bei der synthet. Darst. der Isoparaffine nach dem FISCHER-TROPSCH-Verfahren. Danach hat sich ein schwach alkalischer (0,5—1% K₂CO₃) ThO₂-Al₂O₃-Kontakt (1:1) am besten bewährt; fast gleichwertig, aber billiger ist ein Gemisch von ZnO u. Al₂O₃ (1:1). Die Synth. wird bei 420—450° u. 300 atü mit einem Sy-Gas der Zus. CO:H₂ = 1,2:1 durchgeführt, wobei 120—130 g/m³ an fl. Prodd. entstehen, die über 90% Isoparaffine enthalten. Die Wärmeentw. der Rk. ist die gleiche wie bei der n. Synthese. — Verss. zur Darst. aromat. Verb. mit Sy-Gas CO:H₂ = 1:1 bei 500° u. 30 atü Druck, sowie mit Oxyden des Cr, Mo oder Th als Kontakte ergaben nur unbefriedigende Ausbeuten: 8—10 g fl. Prodd. mit je zur Hälfte Aromaten u. Naphthenen. Die Verss. wurden abgebrochen. (Chim. et Ind. 55. 327—28. Mai 1946.)

ECKSTEIN. 8184

H.-A. Schade, E. Foran und R.-C. Aldrich, *Die Anwendung des Fischer-Tropsch-Verfahrens in den Werken Lützkendorf der Wintershall A G*. Vorteile u. Nachteile der beiden Vergasungsverf. für Braunkohle nach SCHMALFELDT-WINTERSHALL u. nach WINKLER. Beschreibung der Gasreinigung (Entstaubung u. Entschwefelung), der Synth. einschließlich Regenerierung des Kontakts u. Gewinnung der Primärprodukte. Ausblick auf weitere Entwicklungsmöglichkeiten des Verf.: *Oxosynth.*, *Isosynth.*, direkte Herst. von Schmierölen, Fettsäuren u. Fettalkoholen. (Chim. et Ind. 55. 331—34. Mai 1946.)

ECKSTEIN. 8184

Jean Baptiste Joseph Marcel Abadie, Frankreich (Hautes-Pyrénées), *Verkohlung von Traubenmark (I)*. Das Material wird zuvor ausgepreßt, dann brikketiert, getrocknet, mit einem Bindemittel (aus der Dest. von I herrührendem Teer od. dgl.) u. gegebenenfalls während der Brikketierung mit Holzmehl vermischt. Das bei der Verkohlung übergehende Öl liefert als *Schmiermittel, Treibstoffe usw.* brauchbare Fraktionen. (F. P. 911 078 vom 18/12. 1944, ausg. 27/6. 1946.)

DONLE. 8141

* Henry G. Hyde, *Herstellung von Koks, welcher einen hohen Grad an Porosität besitzt, durch Erhitzen eines Gemisches von Kohle u. gepulvertem oder granuliertem Ölschiefer*. Letzterer wird in einer Menge von 2—20% der Gesamtmenge angewandt. Die Maximaltemp. der Wärmebehandlung beträgt 110—1200°. Einwirkungszeit 18—36 Stunden. (Austr. P. 120 372 ausg. 27/9. 1945.)

F. MÜLLER. 8145

Pure Oil Co., Chicago, Ill., übert. von: Wesley H. Sowers, Flossmoor, Ill., V. St. A., *Mineralölgewinnung unter Verwendung von Druckwasser zur Erhöhung der Förderung*. Das in die Bohrlöcher gepumpte W. enthält lösl. Verb. des Fe u. Al, bes. Fe-Hydroxyd, die sich an den Wänden des Bohrloches als Gel abscheiden u. das Eindringen des W. hindern.

Durch Luftabschluß u./oder Erhaltung eines p_H -Wertes des W. unter 4 wird die Ausfällung dieser Verunreinigungen verhütet. Zu diesem Zweck wird das CO_2 -haltige u. bei Entspannung CO_2 -abgebende W. unter einer Decke von z. B. Auspuffgasen von Verbrennungskraftmaschinen oder einer Mischung dieser Gase mit KW-stoff-Gasen in einen geschlossenen Behälter gepumpt, wo es genügend CO_2 aufnimmt. Dieses W. gelangt dann durch geschlossene Leitungen in die Bohrlöcher. — Zeichnung. (A. P. 2 398 123 vom 8/1. 1942, ausg. 9/4. 1946.) HAUG. 8191

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Durchführung von katalytischen Reaktionen in der Gasphase*, wie Spaltung von KW-stoffölen, unter Verwendung eines stückigen, gegebenenfalls geförmten Katalysators, den man durch den Reaktionsraum, vorzugsweise von oben nach unten im Gegenstrom zu den Gasen oder Dämpfen bewegt, dad. gek., daß man dem Katalysator an der Stelle, wo er aus der Reaktionszone austritt, eine solche Menge einer gegenüber der Reaktionstemp. beständigen Substanz zufügt, daß der freie Raum zwischen den Katalysatorstücken prakt. ausgefüllt ist. Die Substanz kann aus gebrauchtem, nicht regeneriertem, pulverförmigem Katalysator oder aus Metallpulver bestehen. Die Anordnung verhindert, daß die gas- oder dampfförmigen Reaktionsprodd., anstatt durch den oberen Teil des Reaktionsraumes, teilweise zusammen mit dem Katalysator unten abziehen. Nach dem Verlassen der App. wird das Gemisch aus stückigem u. pulverförmigem Gut durch Sieben getrennt u. wieder verwendet. Auch bei der Dehydrierung von KW-stoffen, z. B. Propan oder Butan, bewährt sich das Verfahren. — Zeichnung. (F. P. 901 946 vom 14/2. 1944, ausg. 9/8. 1945. D. Prior. 29/1. 1943.) DONLE. 8197

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Vorrichtung für katalytische Reaktionen* von organ. gas- oder dampfförmigen Verbb. in Ggw. von festen Katalysatoren, wie Spaltung oder Druckhydrierung von KW-stoffen, wobei die Katalysatoren von Zeit zu Zeit von kohlehaltigen Abscheidungen befreit werden müssen. Vor u. gegebenenfalls hinter der Katalysatorschicht wird eine Schicht von Füllkörpern angebracht, die auf beiden Seiten hohl sind, z. B. RASCHIG-Ringe aus keram. Material oder widerstands-fähigem Metall. (F. P. 903097 vom 30/3. 1944, ausg. 24/9. 1945. D. Prior. 22/3. 1943.) DONLE. 8197

Ruhrchemie Akt.-Ges., Deutschland, *Katalytische Umwandlung, besonders Spaltung, Dehydrierung oder Aromatisierung von Kohlenwasserstoffgemischen*. Die sich auf den Kontaktmassen abscheidenden kohlehaltigen Ndd. werden in einer Regenerationsperiode abgebrannt; nach beendeter Verbrennung leitet man durch die Kontaktmasse von oben nach unten große Mengen an beinahe auf Reaktionstemp. erhitzter Luft oder anderen Gasen, u. zwar, falls man bei n. Druck arbeitet, mit einer Geschwindigkeit von z. B. 40—120 cm, berechnet auf den freien Abschnitt des Reaktionsraumes. An Stelle von Luft eignen sich auch H_2 , Wasserdampf, Abbrenngase usw. — Beispiele für die Regenerierung von Aromatisierungskontaktmassen aus mit Ni u. Mn aktivierten Oxyden von Al u. Cr; von Spaltkatalysatoren aus Al-Hydrosilicat, usw. (F. P. 898 693 vom 11/10. 1943, ausg. 3/5. 1945. D. Prior. 20/11. 1940.) DONLE. 8197

International Catalytic Oil Processes Corp. und **Herman Karel Nieuwenhuis**, V. St. A., *Ausführung von Reaktionen in Dampfphase, z. B. Spalten, Isomerisieren, Isoformieren, Hydroformieren, Dehydrieren, Aromatisieren usw. von Kohlenwasserstoffen* (Herst. von Acetylen aus gasförmigen KW-stoffen), dad. gek., daß man die gasförmigen KW-stoffe durch eine Reaktionszone schiebt, wo sie mit einem granulierten, in Form einer kompakten, sich mechan. nach unten bewegend. Säule vorliegenden Katalysator, z. B. bei 480—620°, in Berührung kommen, worauf der Katalysator, wenn er die Reaktionszone verläßt, mit Hilfe eines Gasstromes fluidifiziert u. in diesem Zustand zusammen mit einem sauerstoffhaltigen Gasstrom durch eine Regenerierungszone geleitet, von den Regenerierungsgasen getrennt u. nach Reinigung in die Reaktionszone zurückgeführt wird. Nach einer Variante des Verf. kann der Katalysator in der Reaktionszone in fluidifizierter Form u. in der Regenerierungszone als kompakte Säule vorliegen. Die Regenerierungsgase werden in einer bas. Wiedergewinnungszone von den letzten Katalysatoranteilen befreit. Der Druck in der Reaktionszone beträgt z. B. 1—2 at. — Beispiel für die Spaltung eines Gasöls aus Osttexas mit säurebehandeltem Tonerdekatalysator zu Bzn., Butan u. a. gasförmigen KW-stoffen usw. — Vorrichtung. (F. P. 914 134 vom 7/9. 1945, ausg. 30/9. 1946. A. Prior. 9/8. 1944.) DONLE. 8197

Cities Service Oil Co., New York, übert. von: **David G. Brandt**, Westfield, N. J., V. St. A., *Herstellung von Alkylbenzolen aus Petroleumdestillaten*, welche nur wenig aromat. KW-stoffe enthalten, in einem dreistufigen Verfahren. Das Ausgangsprod. wird bei 593° F (312° C) gerackt, wobei ein Gemisch erhalten wird, das zum größte Teil aus ungesätt. Olefin-KW-stoffen besteht. Das aus der Crackzone kommende Dampfgemisch wird in einem Konverter schnell auf 732—788° F (389—420° C) erhitzt u. diesen Tempp. nur

wenige Sek. ausgesetzt. Dabei wird bei Atmosphärendruck bis zu 400 lbs./sq.in. gearbeitet. Anschließend wird das Reaktionsgemisch durch schnelles Abkühlen auf 316—371° F (158—188° C) gebracht u. in eine Fraktionierkolonne geleitet. Man erhält ein Gemisch von cycl. u. aromat. KW-stoffen, bes. von hochsd. Bzl.-KW-stoffen, welche eine oder mehrere Seitenketten mit 2—6 C-Atomen enthalten. (A. P. 2391818 vom 15/3. 1943, ausg. 25/12. 1945.) F. MÜLLER. 8197

Socony Vacuum Oil Co., Inc., V. St. A., Katalysatoren für Kohlenwasserstoffspaltungen und Umlagerungen. Zur Herst. von mechan. sehr widerstandsfähigen Gelkatalysatoren aus SiO₂, Al- oder Th-Hydroxyd in Form von Kugeln von höchstens 5 mm Durchmesser läßt man koll. Lsgg. dieser Verbb. (nach dem Verf. für die Herst. von Leimperlen) in eine Fl. eintropfen, die kein Lösungsm. für die koll. Stoffe darstellt u. sich mit der koll. Lsg. auch nicht mischt, z. B. in einen KW-stoff, in Bzl. oder CCl₄. Je nach dessen D. befindet sich darunter oder darüber eine Wasserschicht, in die die Gelkugeln eintreten, die sich aus den Tropfen in der KW-stoff-Schicht gebildet haben, um dort gewaschen zu werden. Sie werden dann mit NH₄Cl-Lsg. zum Austausch von Na gegen NH₄ behandelt, zunächst bei einer Temp. von höchstens 82° getrocknet u. schließlich zur Vertreibung von NH₃ 2 Stdn. auf 565° erhitzt. (F. P. 913232 vom 7/8. 1945, ausg. 2/9. 1946. A. Prior. 9/10 1942.) KALIX. 8197

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Alexis Voorhies jr., Baton Rouge, La., V. St. A., Herstellung von gegen mechanische Einflüsse widerstandsfähigen Katalysatoren, bes. für die Behandlung von KW-stoffen, z. B. zum Cracken, Hydrieren, Dehydrieren oder Reformieren. Die festgeformten Katalysatorteilchen werden mit einer Lsg. eines H₂SiO₃-Esters imprägniert u. anschließend erhitzt, um den Ester zu zersetzen. — Ein Dehydrierungskatalysator, bestehend aus 4(%) Cr₂O₃ u. 96 akt. Al₂O₃, welcher durch Imprägnieren von akt. Al₂O₃ mit einer Cr(NO₃)₃-Lsg. erhalten u. zu Kügelchen von $\frac{3}{8}$ Zoll Durchmesser geformt wurde, wird mit einer alkoh. Lsg. von Äthylsilicat getränkt u. dann bei 200° F getrocknet. (A. P. 2243404 vom 17/6. 1939, ausg. 27/5. 1941.)

F. MÜLLER. 8197

* **Imperial Chemical Industries Ltd.,** übert. von: David H. P. Peel, Katalysatoren für die Herstellung aromatischer Kohlenwasserstoffe. Aromat. KW-stoffe erhält man durch Dehydrierung der entsprechenden Hexamethylnaphthene in Gemischen, die eine oder mehrere der folgenden Substanzen: Paraffin-KW-stoffe, Pentamethylnaphthene, ungesätt. KW-stoffe, S u. S-Verbb., enthalten, u. in Ggw. eines Katalysators, der außer Fe, Ni u. Co aus einem oder mehr Metallen der 8. Gruppe des Period. Syst., niedergeschlagen auf Aktivkohle, besteht. Durch Erhitzen in Ggw. von reinem H₂ wird der Katalysator reaktiviert. (E. P. 577008, ausg. 1/5. 1946.) ROICK. 8197

* **Standard Oil Development Co.,** Entschwefeln von Mineralölen mit Cu enthaltenden Reagenzien u. Entfernung des gelösten Kupfers oder der gelösten Cu-Salze durch Behandlung mit einer geringen Menge einer organ. Aminosäure, z. B. Anthranilsäure. Es bildet sich eine komplexe Cu-Verb., welche durch Filtrieren von dem Mineralöl getrennt wird. (E. P. 560839, ausg. 24/4. 1944.) F. MÜLLER. 8199

Yacco S. A. F., Frankreich, Raffinieren von Schmierölen, Petroleumextrakten und Teerölprodukten durch Behandlung mit SO₂-Gas im Zustande des Entstehens, wie es z. B. aus einem Gemisch von H₂SO₄ u. Na-Hyposulfit erhältlich ist, gegebenenfalls unter Zusatz von H₃PO₄. — **Pennsylvania.** Petroleumöl wird, gegebenenfalls nach einer Vorbehandlung mit konz. H₂SO₄, mit einem Gemisch aus 5(%) H₂SO₄ u. 0,2 Na-Hyposulfit u. gegebenenfalls aus 0,5 H₃PO₄ behandelt. — 1000 (kg) des Öles werden mit 50 H₂SO₄ von 60° Bé, welche 2,5 H₃PO₄ enthält, u. getrennt davon weiter mit 1 kg Na-Hyposulfit in Pulverform innerhalb 10 Min. bei 50° verrührt u. dann wird einige Stdn. nachgeführt. Nach Abtrennung der H₂SO₄, z. B. durch Schleudern, wird unter Druck von 3 at mit Fullererde nachgereinigt. Bei der Raffination in der beschriebenen Weise gehen 10—20% Öl verloren. (F. P. 895634 vom 10/6. 1942, ausg. 30/1. 1945.) F. MÜLLER. 8199

Fluor Corp., übert. von: Arthur J. L. Hutchinson, Los Angeles, Calif., V. St. A., Mischen von Kohlenwasserstoffen mit Säuren. Das Mischen wird in einem Gefäß mit Rührer ausgeführt, in dem sich der KW-stoff befindet. Die Achse des Rührers ist hohl u. mit vielen kleinen Öffnungen versehen. Durch diese wird die Säure während des Rührens dem KW-stoff zugeleitet u. darin fein verteilt. Die Achse des Rührers kann auch mit einem Wärmeaustauscher irgendwelcher Art verbunden werden, um das Gemisch je nach Bedarf zu erwärmen oder abzukühlen. Auf die gleiche Weise können auch andere, schwer miteinander mischbare Fl. gemischt werden. (A. P. 2375558 vom 9/4. 1943, ausg. 8/5. 1945.) KALIX. 8199

Goldgrabe & Scheff, Deutschland, Gewinnung von Schwefelsäure, Emulgatoren und Asphalt aus den beim Raffinieren von Mineralölen anfallenden Säureharzen. Die Säureharze,

deren Viscosität durch Zumischung von weniger zähfl. Harzen, reinen KW-stoffen oder KW-stoff-Gemischen bis 10 E/50 gebracht worden ist, werden mit W. oder einer Salzlsg. (pH 6—7), gegebenenfalls im Gegenstrom, gewaschen, um die freie H₂SO₄ wiederzugewinnen. Die von der H₂SO₄ befreiten Harze werden nun unter vermindertem Druck oder mit Wasserdampf dest., bis man Destillate von hellgelber bis leicht brauner Farbe erhält. Diese Fraktionen sind, in üblicher Weise mit Alkalien u. Lösungsmitteln behandelt, ausgezeichnete *Emulgatoren* zur Herst. beständiger Emulsionen mit Mineralölen u. Wasser. Aus dem Destillationsrückstand erhält man einen für die Lackindustrie brauchbaren Asphalt. (F. P. 907 164 vom 2/2. 1944, ausg. 5/3. 1946. D. Prior. 25/2. 1943.) ROICK. 8199

Shell Development Co., V. St. A., Regenerierung ätzalkalihaltinger Mercaptanlösungen, wie sie bei der Behandlung saurer, mercaptanhaltiger KW-stoff-Öle auftreten, durch Oxydation der Mercaptide zu Bisulfiden mit Luft in Ggw. organ., gelöster Katalysatoren. Ein Mercaptane von verschied. Mol.-Gew. enthaltendes KW-stoff-Destillat wird mit wss. Ätzalkali behandelt, die mercaptidhaltige Ätzalkalilsg. von den KW-stoffen abgetrennt, mit Luft oder dgl. durch Oxydation von der Hauptmenge an Mercaptanen befreit, wobei man nur eben so viel Mercaptan-S zurückläßt, daß der Katalysator geschützt bleibt, u. dann nach Zugabe niedrigerer Mercaptane (z. B. mit 3 oder weniger C-Atomen) bis zum minimalen Mercaptangeh. von neuem oxydiert. Man kann unter Verwendung von Stoffen arbeiten, die in W. lösl. in Öl unlösl. sind u. die Löslichkeit der Mercaptane in wss. Ätzalkalilsgg. erhöhen, z. B. von niedrigen Alkoholen, niedrigen aliphat. Alkanolaminen u. Polyaminen, Oxy- oder Aminoäthern, Fettsäuren mit 2—6 C-Atomen, Dicarbonsäuren mit 5 oder 6 C-Atomen, Phenolen bis zu 10 C-Atomen. Als wasserlösl. Katalysatoren sind Oxy- u. Aminophenole, Gerbsäure, Tannin u. a. Polyoxybenzoesäuren zu nennen; sie werden in Mengen von ca. 0,5—2% verwendet. — Extraktionstemp. 0—49°; Oxydationstemp. 16—65°, bes. 27—51°; n. Druck; O₂-Menge 0,9—4,5 m³ pro 159 Liter Destillat. — Kontinuierliches Verf.; Vorrichtungen. (F. P. 914 596 vom 18/9. 1945, ausg. 1/10. 1946.) DONLE. 8199

* **Shell Development Co.**, übert. von: **William P. Gage, Motortreibstoff**. Isobutan wird mit einem Olefin mit mindestens 3 C-Atomen u. konz. H₂SO₄ in Berührung gebracht. Das erhaltene Reaktionsprod. wird aus der Emulsion gewonnen. Die Lebensdauer des H₂SO₄-Katalysators kann gesteigert werden, wenn die abgezogene Emulsion einer teilweisen Trennung unterworfen wird zwecks Bldg. einer KW-stoff-Phase, die frei von Säure ist, u. einer Säurephase, die frei von KW-stoffen ist, u. einer Mischung, die eine teilweise getrennte Emulsion enthält. Diese Mischung kehrt in den Alkylierungsprozeß zurück. (Can. P. 427 586, ausg. 15/5. 1945.) HAUSWALD. 8201

* **Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Thomas J. Williams, Nichtklopfender Brennstoff für Motoren**. Gesätt. KW-stoffe werden in der Weise hergestellt, daß man eine Butan-Buten-Fraktion polymerisiert u. die erhaltenen Polymeren von den nicht umgesetzten KW-stoffen abtrennt. Letztere werden mit einer weiteren Menge der Butan-Buten-Fraktion u. einer Isobutanfraktion versetzt, worauf man alkyliert u. das anfallende Prod. fraktioniert. Man erhält ein fl. Alkylat, eine Isobutan- u. eine n-Butanfraktion. Die letztere Fraktion wird isomerisiert, um einen Teil in Isobutan überzuführen. Das Isomerisierungsgemisch wird fraktioniert, wodurch eine Trennung von n-Butan u. Isobutan bewirkt wird. Das Butan geht in die Isomerisierungsstufe zurück, wobei ihm eine bemessene Menge der Isobutanfraktion zugesetzt wird. — Vorrichtung. (Can. P. 427 445, ausg. 8/5. 1945.) SCHWECHTEN. 8201

N. V. Internationale Koolwaterstoffen Synthese Mij., Holland, Synthetische Gewinnung von Kohlenwasserstoffen mit mehr als einem C-Atom aus CO und H₂ unter Verwendung von Gemischen von Katalysatoren, welche getrennt voneinander hergestellt u. später miteinander gemischt wurden. Solche Gemische enthalten z. B. einesteils einen Co- oder Ni-Katalysator u. einen Fe-Katalysator. — 10 (Teile) eines red. Katalysators, welcher 46 Teile Co, 3 ThO₂ u. 5 MgO enthält, werden mit 90 Vol-Teilen eines red. Fe-Katalysators gemischt u. in einer Schichthöhe von 1,5 m in einen Drehofen mit mehreren Rohren von 15 mm Durchmesser eingefüllt. Die Katalysatorkammer hat einen Fassungsraum von insgesamt 7 Liter. Der Katalysator besitzt eine Körnchengröße von 3—5 mm. In den Ofen wird ein Wassergas mit 43% CO-Geh. u. 51% H₂-Geh. bei 20 at Druck mit 700 Liter Beschickung in der Stde. eingeleitet. Die Rk. setzt bei 180° u. erreicht bei 198° ihre volle Wirkung. Es entstehen aus 1 m³ Synthesegas 15 g KW-stoffe mit 3—5 C-Atomen. 58% des Gemisches von fl. u. festen Prodd. sd. bis zu 200°. Die unter 200° sd. Fraktion enthält 46% ungesätt. KW-stoffe mit der Octanzahl 64. Das Rückstandsgas enthält noch ungefähr 53% CO u. H₂. — 50 Vol-Teile eines Katalysators, welcher 45 (Teile) Fe, 10 MnO u. 45 Infusorienerde enthält, werden mit 50 Vol-Teilen eines Fe-Katalysators gemischt. Mit diesem Katalysatorgemisch wird Wassergas bei 220—234° behandelt.

Dabei erhält man aus 1 m³ Wassergas 104 g fl. u. feste KW-stoffe u. ca. 17 g KW-stoffe mit 3 u. 4 C-Atomen. 62% des fl. u. festen Prod. sd. unterhalb 200° u. haben eine Octanzahl von 68 mit einem Olefingeh. von 56%. (F. P. 897 240 vom 13/8. 1943, ausg. 15/3. 1945. D. Prior. 26./9 1940.)

F. MÜLLER. 8201

M. W. Kellogg Co., Jersey City, übert. von: **Duncan K. Finlayson**, Bronxville, N. Y., V. St. A., *Katalytische Dehydrierung und Aromatisierung von aliphatischen und naphthenischen Kohlenwasserstoffen* unter Verwendung eines mit Mo-Oxyd imprägnierten Al₂O₃-Katalysators in Ggw. von H₂, wobei in einem Zweistufenverf. gearbeitet wird. — Naphtha wird zunächst mit dem Katalysator teilweise dehydriert, zu dem erhaltenen Reaktionsgemisch wird eine weitere Menge Naphtha gegeben u. das Gemisch bei einem niedrigeren Druck weiter behandelt. — Z. B. wird Naphtha auf 1000° F erhitzt u. durch die erste Katalysatorzone geleitet. Die Ausgangstemp. beträgt 935° F bei 250 lbs Druck. Die austretende Naphtha wird danach mit einer vorher geackten u. auf 1045° F vorerhitzten Naphtha gemischt. Das Gemisch, welches eine Temp. von ca. 990° F hat, wird durch ein zweites, mit demselben Katalysator beschicktes Gefäß geleitet. Die Austrittstemp. beim zweiten Gefäß beträgt 952° F bei 245 lbs Druck. In beiden Stufen wird in Ggw. von H₂ gearbeitet. Man erhält ein *Gasolin* mit hoher Octanzahl. — 2 Zeichnungen. (A. P. 2 390 244 vom 31/7. 1941, ausg. 4/12. 1945.)

F. MÜLLER. 8201

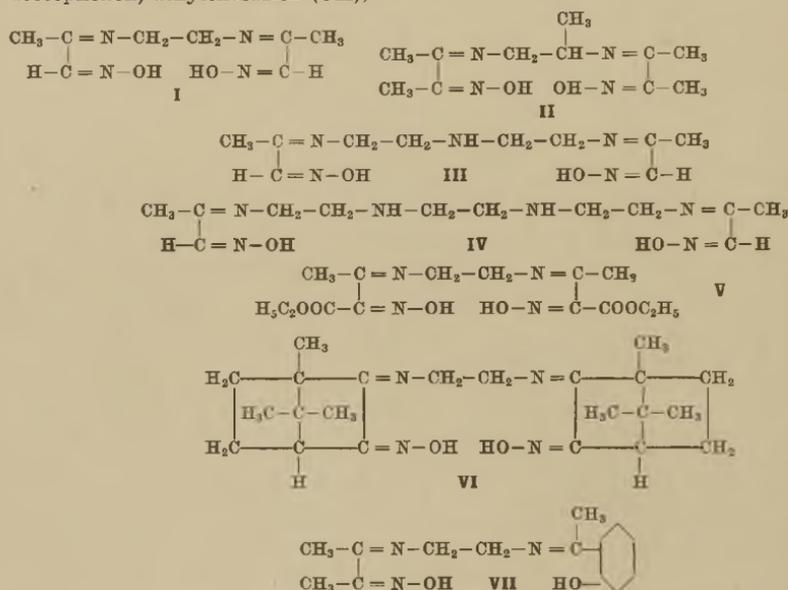
Standard Oil Development Co., **Charles N. Kimberlin jr.** und **Nat H. Marsh**, V. St. A., *Alkylierung cyclischer Verbindungen, besonders Herstellung von Äthylbenzol aus Benzol (I) und Äthylen (II)*. Man arbeitet in Ggw. eines FRIEDEL-CRAFTS-Katalysators, wie AlCl₃, ZnCl₂, FeCl₃, u. eines Nichtmetallhalogenids (bes. HCl, ferner Alkylhalogenide, wie Äthylchlorid, CCl₄, CHCl₃). Wird HCl verwendet (zusammen mit AlCl₃), so setzt man davon z. B. 3—100 Vol.-%, bezogen auf II, ein; Alkylhalogenide sollen zusammen mit HCl benützt werden. Die Reaktionstemp. liegen im allg. zwischen 60 u. 100°, bes. bei ca. 70°. I wird in erheblichem Überschuß verwendet; das bevorzugte Molekularverhältnis ist 1 Mol I auf 0,2—0,4 Mol II. — Überschüssige HCl wird dadurch wiedergewonnen, daß die abziehenden Gase mit II vermischt u. über einen (weniger akt.) AlCl₃-Katalysator geleitet werden, wobei Umwandlung in Äthylchlorid erfolgt. Dieses wird in die Reaktionszone zurückgeleitet u. bildet dort II u. HCl. — Die Alkylierung von Bzl. kann außer mit II auch mit anderen Olefinen, z. B. Propylen (III), Butylenen u. Pentylenen, erfolgen. In diesem Falle bedient man sich der entsprechenden Alkylchloride als Beschleuniger. Bei der Umsetzung mit III entstehen als Hauptprod. *Cumol* u. daneben Polyisopropylbenzole bis zum *Tetraisopropylbenzol*; mit *Buten-(1)* oder *Buten-(2) sek.-Butyl-, Di-sec.-butylbenzol* usw.; mit *Isobutylen tert.-Butyl-, Di-tert.-butylbenzol* u. ein von einem Isobutylenpolymeren sich ableitendes Alkylbenzol. Arbeitet man mit höheren, Pentylene umfassenden Olefinen, so empfiehlt es sich, die Herst. des Alkylchlorids mit einem weniger akt. Katalysator als AlCl₃, nämlich mit SbCl₃, BiCl₃, SnCl₄, ZnCl₂ oder FeCl₃, vorzunehmen; auch metall. Al ist in diesem Falle brauchbar. — I kann durch Toluol, Xylole, Äthylbenzole, Trimethyl-, Propyl-, Methyläthyl-, Butyl-, Amylbenzole, Naphthalin, Anthracen, Biphenyl, Tetralin, Methylcyclohexan, Cyclohexan (das zu Methylcyclopentan isomerisiert u. dann alkyliert wird) ersetzt werden. Auch mit nichtcycl., alkylierenden KW-stoffen, wie Isoparaffinen, ist die Rk. durchführbar. Z. B. ergibt *Isobutan* mit II ein Prod., das hauptsächlich aus *2,3-Dimethylbutan* besteht. Man kann auf diese Weise *Treibstoffe mit verbesserter Octanzahl* gewinnen. Schließlich kann man von Olefingemischen, z. B. den Gasmischen der Erdölpyrolyse, sowie von Naphtha-Aromaten ausgehen. — Das Alkylchlorid kann auch aus dem entsprechenden Paraffin (z. B. Propylchlorid aus Propan) u. HCl entstehen. HCl läßt sich durch HF ersetzen. — Beispiele, Vorrichtung. (F. P. 915 065 vom 25/9. 1945, ausg. 25/10. 1946. A. Priorr. 12/7. 1941, 30/7. 1942, 9/1. 1943 u. 7/4. 1945.)

DONLE. 8201

Texaco Development Corp., New York, übert. von: **Arthur R. Goldsby**, Beacon, N. Y., V. St. A., *Herstellung von hochwertigen Motorbenzinen aus geackter Naphtha*, welche hauptsächlich Olefine u. arom. KW-stoffe enthält, durch Behandlung mit einem selektiven Lösungsm., wodurch die Paraffine von den Olefinen getrennt werden. Die paraffin. Fraktion wird einer therm. oder katalyt. Reformierung oder Hydroformierung oder einer Paraffinisomerisierung u. die Olefinfraktion wird einer Isomerisierung oder Isoformierung unterworfen. Die Paraffinfraktion kann noch vorher einer weiteren Fraktionierung unterworfen werden, wobei eine niedrigsd. u. eine höhersd. Fraktion erhalten werden. In diesem Falle wird die erstere niedrigsd. Fraktion einer Isomerisierung unterworfen u. die höhersd. Fraktion einer Reformierung oder Hydroformierung unterzogen, um bes. die Antiklopf-eigg. zu steigern. Die bei der Lösungsmittelbehandlung der Ausgangsnaphtha erhaltene Fraktion von olefin. u. arom. KW-stoffen wird in einem zweistufigen Verf. unter Gewinnung von Isoparaffinen isomerisiert. Dabei wird in Ggw. eines SiO₂-Al₂O₃-Katalysators bei 800—1000° F (425—540° C) u. bei einem Druck von 100 lbs./sq.in. isomerisiert

u. danach in Ggw. von H₂ mit einem SiO₂·Al₂O₃-Katalysator bei 600—950° F (315—510° C) u. einem Druck von 100—300 lbs./sq.in. behandelt, um das olefin. Material umzuwandeln u. zu entfernen. — *Gasolin* (Kp. bis 400° F [205° C]), welches durch therm. Cracken von Gasöl erhalten wurde, mit einer Octanzahl von 70 wird mit SO₂ extrahiert. Das zurückbleibende Öl beträgt 60% der angewandten Menge u. hat eine Octanzahl von 58, u. der Extrakt enthält 40% des Ausgangsöles u. hat eine Octanzahl von 85. Das paraffin. Material wurde fraktioniert in Isopentan, Pentan—Hexan u. in höhersd. Fraktionen. Die Pentan—Hexan-Fraktion wird mit AlCl₃ isomerisiert u. erhält die Octanzahl 80. Die hochsd. Fraktion wird in Ggw. eines Mo—Al₂O₃-Katalysators einer Crackhydrierung unterworfen u. liefert ein Gemisch mit der Octanzahl 80. — Die aus dem fl. SO₂-Extrakt erhaltene Fraktion wird über einen SiO₂·Al₂O₃-Katalysator isomerisiert. Das Prod. hat die Octanzahl 88. (A. P. 2 391 962 vom 21/4. 1942, ausg. 1/1. 1946.) F. MÜLLER. 8201

Research Corp., New York, übert. von: **Morris H. Daskais** und **Ellis K. Fields**, Chicago, Ill., V. St. A., *Stabilisieren von Gasolin* u. a. organ. Substanzen gegen Autoxydation durch Luft durch Zusatz von 0,005—0,5% *Polyaminoisonitrosoketonen*. Solche Verb. sind z. B. Di-(isonitrosoaceton)-äthylendiamin (I), ferner Di-(α-isonitrosomethyläthylketon)-propylendiamin (II), Di-(isonitrosoaceton)-diäthylentriamin (III), Di-(isonitrosoaceton)-triäthylentetramin (IV), Di-(α-isonitrosoacetessigester)-äthylendiamin (V), Di-(α-isonitrosocampher)-äthylendiamin (VI), N-(α-Isonitrosomethyläthylketon)-N'-(o-oxyacetophenon)-äthylendiamin (VII),



(A. P. 2 388 255 vom 16/1. 1943, ausg. 6/11. 1945.)

F. MÜLLER. 8201

Co. des Produits Chimiques de Roche-la-Molière (Soc. An.), Frankreich, *Erhöhung der Viscosität von Mineralschmierölen und Anthracenölen* durch Zusatz der Dest.- u. Umsetzungsprodd. von *Koksofengasen* oder ähnlichen Gasgemischen. Zunächst wird daraus ein Gemisch durch fraktionierte Kondensation isoliert, welches im wesentlichen Propan, Propylen, Butan, Äthyläthylen, Dimethyläthylen, Isobutylene, Trimethyläthylen, Amylene, Pentan, Bzl. u. Terpen-KW-stoffe enthält. Die erhaltene Fl. wird fraktioniert, dest. u. eine Fraktion mit Kp. —1 bis —40° abgetrennt, welche in Ggw. eines AlCl₃-Katalysators, der mit Co-Nitrat aktiviert worden ist, in einer Stickstoffatmosphäre von 30 at in exothermer Rk. umgesetzt wird. Dabei entstehen Kondensations- u. Polymerisationsprodd., Reaktionsdauer 24—72 Stunden. Den Autoklaveninhalt läßt man danach nachreagieren, gegebenenfalls unter Erwärmen auf dem Wasserbade, dann wird destilliert. Das erhaltene Prod. ist an der Luft leicht oxydierbar u. erhält deshalb ein Stabilisierungsmittel. Es wird dem Schmieröl zugesetzt. (F. P. 906 434 vom 27/5. 1943, ausg. 7/1. 1946.)

F. MÜLLER. 8221

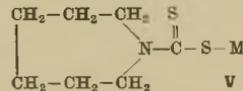
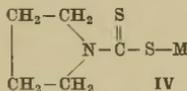
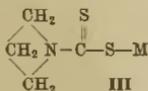
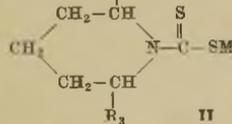
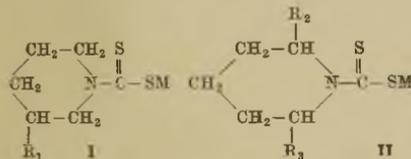
Socny-Vacuum Oil Co., Inc., New York, übert. von: **Frederick C. Frank**, **Darwin E. Badertscher** und **Henry G. Berger**, Woodbury, N. J., V. St. A., *Verhinderung der Oxy-*

dition von Schmierölen durch Zusatz von Vanadiumsalzen von sauren Estern, z. B. von *Vanadyltolylephthalat*. — Aus *Phthalsäureanhydrid* u. *Oleylalkohol* wird zunächst der saure *Phthalsäureoleylester* hergestellt, welcher mit *Na-Äthylat* das Na-Salz liefert. Dieses wird in Bzl. gelöst u. Vanadylchlorid in sirupöser Form ($V_2O_5Cl_4 \cdot 5H_2O$) zugegeben. Es wird wasserfrei dest., filtriert u. eingedampft. Man erhält eine dunkelgrüne viscosa Flüssigkeit. (A. P. 2 388 400 vom 17/3. 1942, ausg. 6/11. 1945.) F. MÜLLER. 8221

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Verbesserung der oxydationsverhütenden Wirkung von Alkylphenolsulfiden*, dad. gek., daß die Reaktionsprod. aus Alkylphenolen u. Schwefelhalogeniden verhältnismäßig lange mit Metallen der 2. bis 4. Gruppe des Period. Syst. (Erdalkalien, Pb, Al, Sn) oder ihren Oxyden, Hydroxyden oder Oxydhydraten erhitzt werden, z. B. 4—8 Stdn. auf 120—150°. — 100 (Teile) *Diisobutylphenolsulfid* (I) werden in 50 Xylol gelöst u. 5 Stdn. mit 5 Sn-Staub zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen filtriert man das Sn ab u. verjagt das Xylol. — In ähnlicher Weise kann I mit $Sn(OH)_2$ (frisch gefällt) oder *Diisooctadecylphenolsulfid* mit $Al(OH)_3$ behandelt werden. — *Zusätze zu Schmierölen*. (F. P. 894 405 vom 3/5. 1943, ausg. 22/12. 1944. D. Prior. 4/1. 1939.) DONLE. 8221

Standard Oil Co. of California, San Francisco, übert. von: Robert J. Miller u. John T. Rutherford, Berkeley, Calif., V. St. A., *Stabilisieren von Mineralschmierölen und -schmierfetten* gegen Oxydation u. Herabsetzung der Korrosion durch Zusatz von Dithiocarbamaten

der allg. Formeln I u. II, worin R_1 , R_2 u. R_3 Alkylgruppen sind. R_1 u. $R_2 + R_3$ enthalten im Durchschnitt 5 C-Atome. M ist z. B. K, Ca, Zn oder Sn. Der Piperidinring kann in den Verb. I u. II auch durch andere N-Ringsysteme mit 3, 4 u. 6 CH_2 -Gruppen ersetzt werden. Dafür kommen z. B. die Verb. III, IV u. V in Betracht. — Als weitere Zusätze kommen gegebenenfalls neben den Carbamaten Metallsalze von organ. Säuren, von Phenolen u. von Alkoholen in Frage. Man setzt dem Mineralschmiermittel z. B. 0,5% *Zn-Dithiocarba-*



mat, 0,5% Metallalkylphenolat + 0,25% *Zn-Dithiocarbamat* zu. (A. P. 2 363 012 vom 6/5. 1942, ausg. 21/11. 1944.) F. MÜLLER. 8221

Procédés Industriels & Carbons Actifs, Frankreich, *Filter- und Absorptionsvorrichtungen zur Reinigung und Entfärbung von Flüssigkeiten, besonders zur Regenerierung von Schmierölen*. In einer Filtermasse von guter Durchlässigkeit, wie Cellulosefasern, Mineralfasern, Fasern pflanzlichen oder tier. Ursprungs, Sägespänen u. Sägemehl, verteilt man gleichmäßig Absorptionsmittel, wie Aktiv- oder Tierkohle, Bleicherden u. Silicagele, u. führt das homogene Gemisch, aufgetragen auf Filtergewebe, wie Metallgewebe, die gleichzeitig als mechan. Stütze u. als Filter wirken, in Filterbeutel der gewünschten Form mit einer äußeren Umhüllung aus Metallgewebe ein. Die Filtrierovr. ist bes. zur kontinuierlichen Reinigung von Motorschmierölen geeignet. — 4 Zeichnungen. (F. P. 905 246 vom 20/1. 1944, ausg. 28/11. 1945.) ROICK. 8221

* Fides, Ges. für Verwaltung und Verwertung von gewerblichen Schutzrechten m. B. H., *Verfahren zur Herstellung von leicht emulgierbaren Stoffen*. Leicht emulgierbare Stoffe aus Ölen erhält man, wenn man auf Gemische aus schwer emulgierbaren niedermol. Ölen, wie Spindel- oder Paraffinölen, u. Fettsäuren oder anderen carbonsäuregruppenhaltigen Säuren, wie Ameisensäure oder Essigsäure, elektr. Entladungen einwirken läßt, wobei man an Stelle von organ. carbonsäuregruppenhaltigen Verb. z. B. auch O-haltige Säuren, Ketonsäuren oder mehrbas. Säuren, ferner arom. Säuren, ganz allg. saure Anhydride oder schließlich auch Oxyde des C oder Carbonsäureanhydride oder in bestimmten Fällen auch Ketone oder Alkohole verwenden kann. Nach beendeter Einw. der elektr. Entladungen können die überschüssigen Säuren mittels Soda neutralisiert u. durch Auswaschen entfernt werden. Man erhält auf diese Weise hochwertige emulgierbare Öle für Bohrmaschinen. (F. P. 894 698, ausg. 3/1. 1945.) RAETZ. 8221

A. S. Cowie & Co., Los Angeles, übert. von: Leslie R. Raymond, Santa Ana, Calif., V. St. A., *Herstellung eines Schneidöles* durch Mischen eines *Mineralöls* mit 10—15% *Naphthensäuren* (SZ. 100—250) u. 0,5—5% eines *Metallnaphthenats*, z. B. Mg-, Ca-, Al-, Pb-, Cu-, Fe-, Co- oder Ni-Naphthenat. (A. P. 2 388 439 vom 21/8. 1944, ausg. 6/11. 1945.) F. MÜLLER. 8221

XXI. Leder. Gerbstoffe.

Ju. S. Moszkowa, *Die Qualität des Haares bei der fermentativen Enthaarung*. Keratin wird von den Basen sowohl an der Bindung CO·NH als auch an der Brücke —S—S— aufgespalten, wodurch die Eigg. der Haare sehr leiden. Fermente wirken dagegen auf Keratin nur sehr schwach ein. Beim Enthaarungsprozeß muß die Keratinepidermis zerstört werden, das Keratin der Haare muß aber intakt bleiben. Vf. strebte dieses Ziel zu erreichen sowohl durch Basen als auch durch Fermentwrkg., wobei letztere die besten Resultate lieferte. (*Легкая Промышленность* [Leichtind.] 1. Nr. 5. 33—35. Mai 1941.)

GORDIJENKO. 8336

I. B. Bass und M. D. Frenkel, *Methode der Chrom-Sulfitcellulosegerbung*. Ausführliche Beschreibung einer ultraschnellen Gerbmeth. der Standleder, wobei die Anzahl der Arbeitsprozesse verringert, die Pflanzengerbstoffe durch andere Gerbstoffe ersetzt u. die Mechanisierung erhöht werden. (*Легкая Промышленность* [Leichtind.] 1. Nr. 5. 47—48. Mai 1941.)

GORDIJENKO. 8336

E. I. Waissfeld und I. W. Jegorow, *Kombinierte Methode zur Gerbung von Juchten*. Beschreibung der neuen Juchtingerbung mit Hilfe von Synthanen (in der UdSSR entwickelten synthet. Prodd. unbekannter Zus.) u. Sulfitcelluloseextrakten. (*Легкая Промышленность* [Leichtind.] 1. Nr. 5. 39—40. Mai 1941.)

GORDIJENKO. 8336

Je. Ss. Owetschkiss, *Verfahren zur Bestimmung des Verschleißes von Leder*. Vf. empfiehlt, zur Charakterisierung des Lederverschleißes die Maschine GRASSEL aus der Gummiindustrie zu benutzen. Die auf solche Weise erhaltenen Resultate stimmen mit denen beim prakt. Schuhtragen gut überein. (*Легкая Промышленность* [Leichtind.] 1. Nr. 5. 36—38. Mai 1941.)

GORDIJENKO. 8340

N. W. McLachlan, R. W. Brittain und H. Goodfellow, *Untersuchung über Abnutzung durch Abrieb unter besonderer Berücksichtigung der Abnutzungsbestimmung von Leder im Laboratorium*. Vff. untersuchten das Verh. von Durexsilgeweben verschied. Körnung als Schleifmaterial auf einem scheuernden Rad. Die Unters. wurde ausschließlich bei sehr geringer Umdrehungsgeschwindigkeit durchgeführt, etwa wie bei Best. des Abnutzungs-widerstandes von Sohlleder. Als Abriebmaterial diente Sohlleder, das entgegen der bei Best. des Abriebwiderstandes üblichen Arbeitsweise nicht im Einzelstück von der Narben-zur Fleischseite, sondern rechtwinklig dazu, mehrere Abschnitte zu einem Paket zusammengelegt, abgerieben wurde. Dadurch sollten die zwischen den einzelnen Schichten des Leders bestehenden Unterschiede im Abnutzungs-widerstand ausgeschaltet werden. In einem Anhang bringen Vff. eine Theorie der Abriebwirkung. (*J. int. Soc. Leather Trades Chemists* 25. 116—28. April 1941.)

GIERTH. 8340

M. I. Karpman und F. A. Westfried, *Neuer Extrakt aus Eichenholzspänen*. Eichenholzspäne aus jungem Holz (20—40jährig) besitzen bekanntlich ein sehr schlechtes Verhältnis Gerbstoff : Nichtgerbstoff. Darum zeigen auch die daraus erhaltenen Extrakte ein bedeutend schlechteres Verhältnis Gerbstoff : Nichtgerbstoff als die n. Eichenholzextrakte. (*Легкая Промышленность* [Leichtind.] 1. Nr. 5. 55—56. Mai 1941.)

GORDIJENKO. 8344

R. Ja. Medwedewa und E. S. Margules, *Neuer Lederersatz für Schuhkappenfutter*. Bis jetzt wird zur Herst. der inneren Schuhkappen *Granitol* gebraucht, das aus Baumwollgewebe durch Tränkung mit Nitrocellulose erzeugt wird. Sowohl Nitrocellulose als auch ihre Lösungsmittel stehen nicht in ausreichender Menge zur Verfügung. Vf. hat einen guten Ersatz dafür in der M. Leinenfaser u. Lederabfälle, getränkt mit konz. Bitumenemulsion gefunden. Die Verss. werden fortgesetzt. (*Легкая Промышленность* [Leichtind.] 1. Nr. 5. 35—36. Mai 1941.)

GORDIJENKO. 8352

G. A. Labsin, *Schnellmethode zur Bestimmung der auswaschbaren Substanzen im Leder*. In einen Glaszylinder von 6—700 cm³ bringt man 5 g des entfetteten (aber nicht durch Extraktion) Leders u. 500 cm³ dest. W. von 40°. Nach Verschluss kommt der Zylinder in einen Schüttelapp. u. wird bei Zimmertemp. (20°, 3 Stdn. bis 20 Min.) je nach der Ledersorte, geschüttelt. Dann folgt gewöhnliche Arbeitsweise. Dadurch wird die volle Lederanalyse von 48—60 Stdn. auf ca. 20 Stdn. verkürzt. Außerdem sind die Resultate für Auswaschbares zuverlässiger, da die offizielle Meth. durch die Temperaturschwankungen stärker beeinflußt wird als die neue Methode. (*Легкая Промышленность* [Leichtind.] 1. Nr. 5. 54. Mai 1941.)

GORDIJENKO. 8364

S. Zuravlev, *Über die Zuckerbestimmung in Gerbextrakten und Ledern*. Der Gesamtzucker wird in Pflanzengerbextrakten u. pflanzlich gegerbten Ledern nach Fällung der Gerbstoffe mit Pb-Acetat mit FEHLING'scher Lsg. gravimetr. oder titrimetr. bestimmt. Vf. schlägt vor, die Entgerbung der Lsg. mit schwach chromiertem Hautpulver vorzunehmen u. den Gesamtzucker als in A. unlösl. Ba-Saccharat gravimetr. zu bestimmen. Der Vorteil der neuen Meth. liegt in der direkten Best. des Zuckers ohne den Umweg über das red. Cu. (*Technická Hlídka Koželužská* 19. 126—28. 15/12. 1943.)

ROTTER. 8364

XXIV. Photographie.

Jan Schlemmer, *Physikalische und chemische Einflüsse auf die lichtempfindliche photographische Schicht*. Vortrag. — Überblick mit Literaturangaben u. Abbildungen. (Chem. Obzor 18. 108—13. 30/6. 1943.)

Josef Doležal, *Gelatine in der Photographie*. Anwendungsbereich u. Funktion der Gelatine in der Photographie, schädliche Einflüsse auf die photograph. Schicht. (Chem. Obzor 18. 192—95. 30/10. 1943.)

E. S. Barr und **L. B. Scott**, *Herstellung von Streifen kontinuierlich sich ändernder Schwärzung*. Lichtempfindliches Papier oder Film wird in Form einer beliebigen Kurve gebogen (lichtempfindliche Schicht nach innen) u. dann mit streng parallelem Na-Licht bestrahlt. Dort, wo dasselbe senkrecht auftrifft, erzeugt es die maximale Schwärzung, die von Belichtungszeit, Lichtstärke u. Entfernung von der Lichtquelle abhängig ist; wo das Licht die Schicht nur parallelstreift, entsteht die minimale Schwärzung, dazwischen nimmt diese kontinuierlich zu u. ist vom \cos des Winkels abhängig, unter dem das Licht auftrifft. (Rev. sci. Instruments 13. 533—34. Dez. 1942. New Orleans, La., Tulane Univ., Dep. of Phys.)

T. H. James, *Auffindung einer Zwischenstufe in der Autoxydation von Hydrochinon*. Luftscheier photographischer Emulsionen. Gebräuchliche photograph. Schichten schleiern, wenn sie in alkal. Hydrochinonlsg. gebadet u. dann der Luft ausgesetzt werden. Vf. schließt als Ursache Chemilumineszenz u. mol. H_2O_2 des Luftscheiers aus. Verantwortlich ist dagegen entweder das als Zwischenprod. bei der Oxydation des Hydrochinons durch den Luftsauerstoff auftretende Semichinon oder das Radikal HO_2 . Verschied. Beobachtungen u. Überlegungen veranlassen Vf., letzteres als die eigentliche Ursache anzusehen. (J. chem. Physics 11. 183—87. April 1943. Rochester, N. Y., Eastman Kodak Co., Res. Labor.)

T. H. James, *Photographische Entwicklung als eine katalysierte, heterogene Reaktion*. Die Entw. wird als eine katalysierte Rk. betrachtet, die zwischen dem Ag-Kern u. dem festen Ag-Halogenidkristall stattfindet. Die gebildeten Ag-Atome können längs der Ag-Oberfläche etwas wandern, ehe sie in das Ag-Gitter eingebaut werden. Auf dieser Basis wird eine Erklärung der Fadenbildung gegeben. (J. chem. Physics 11. 338—41. Juli 1943. Rochester, N. Y., Kodak Park Works, Kodak Res. Labor.)

Iford Ltd., England, *Verstärkungsschicht für Röntgenemulsionen*. Als Verstärkungsmaterial für Halogensilberschichten, die durch Röntgen- oder γ -Strahlen belichtet werden sollen, werden Mischkristalle aus $BaSO_4 + PbSO_4$ verwendet, die durch Ausfällen aus einer gemeinsamen Lsg. der Nitrate oder Chloride oder durch Eindampfen einer Suspension von $BaSO_4$ in $PbSO_4$ -Lsg. gewonnen worden sind. Die Mischkristalle sollen 5—20% $PbSO_4$ u. 95—80% $BaSO_4$ enthalten u. aus reinsten Ausgangsprod. hergestellt sein, die absol. frei von Fe, Mn, Cr u. Cu sein müssen u. nur einen sehr geringen Geh. an Si, As, Sb, Ag, Ni u. Co haben dürfen; dagegen können $CaSO_4$ u. $SrSO_4$ in Mengen bis zu 20% darin vorhanden sein. Die ausgefallten Mischkristalle werden 1—2 Stdn. bei 850 bis 1050° geglüht u. dann der lichtempfindlichen Schicht zugesetzt oder zu einer besonderen Schicht verarbeitet, so daß in beiden Fällen 1 qdm 20 g enthält. Bei der Herst. von Filmen mit besonderen Verstärkungsfolien verwendet man zu den letzteren ein Bindemittel, als im Entwickler lösliche oder abziehbare Schichten ergibt. Die verstärkende Wrkg. ist um so größer, je geringer der Geh. an $PbSO_4$ ist. Man löst z. B. 235 g reinstes $Ba(NO_3)_2$ u. 25,5 g $Pb(NO_3)_2$ in 1 Liter W. u. 150 g wasserfreies Na_2SO_4 in 1 Liter 0,01 n HNO_3 u. mischt beide Lsgg. bei 90—95°. Nach 5 Min. langem Rühren läßt man absetzen, filtriert, wäscht den Nd. öfters mit heißem W. aus, trocknet bei 100° u. glüht bei 1000—1050°. (F. P. 897 685 vom 13/6. 1941, ausg. 28/3. 1945. E. Prior. 9/4. 1940.)

Iford Ltd., übert. von: **Geoffry B. Harrison**, **Robert J. Hercock** und **Reginald G. Horner**, *Iford, England, Prüfung von lichtempfindlichen Schichten auf Emulsionsfehler*. Die Schicht wird punktweise, z. B. mit einer NIPKOW-Scheibe oder mit einer gleichwirkenden Vorr. mit einem Lichtstrahl abgetastet, der keine Wellenlängen enthält, für die die Schicht empfindlich ist. Der durchgelassene Anteil fällt auf eine Photozelle, deren Strom in bekannter Weise verstärkt wird. Die durch Emulsionsfehler, wie Luftblasen, verursachten unregelmäßigen Stromstöße werden dazu benutzt, verschied. Anzeigevorr. zu betätigen, z. B. Fluoreszenzschirme, Kondensatoren u. Schreibapp., wobei auch eine Vorr. zum Anhalten des unter dem Lichtstrahl durchlaufenden Papier- oder Filmbandes an der Fehlerstelle eingeschaltet werden kann. — 10 Abbildungen. (A. P. 2 393 631 vom 18/11. 1941, ausg. 29/1. 1946. E. Prior. 27/11. 1940.)

General Aniline & Film Corp., New York, übert. von: **Verne H. Reckmeyer**, **Binghamton, N. Y.**, V. St. A., *Alkalifreier Feinkornentwickler*. Als Entwicklungssubstanz wird ein

Gemisch aus *Hydrochinon* u. *N-Alkyl-o-aminophenolen*, bes. *N-Monomethyl-o-aminophenol*, ohne Alkalizusatz verwendet, dem als Beschleuniger Verbb. vom Typus des *2-[Di-(oxyäthyl-1-amino)]-1-oxybenzols* (I) zugesetzt werden oder andere Verbb., die bei Oxydation ein schwaches Alkali in Freiheit setzen, dessen Ggw. im Entwickler nicht kernvergrößernd wirkt, z. B. die im A. P. 1712716 beschriebenen Verbindungen. Ein erfindungsgemäßer Entwickler enthält z. B. im Liter 7 g *Hydrochinon*, 5 g *Methyl-o-aminophenol*, 4 g *Na-Salz* von I u. 100 g *Sulfit*. Er entwickelt *Feinkornfilme* vom Typus des „*Supreme*“ bei 68° F (20° C) in 12–18 Minuten. (A. P. 2385763 vom 19/5. 1942 ausg. 2/10. 1945.) KALIX. 8611

Eastman Kodak Co., übert. von: **Louis M. Minsk**, **Walter J. Weyerts** und **Wendell H. McDowell**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Kopieren von nassen Negativen*. Die lichtempfindliche Schicht wird bei ihrer Herst. mit einem Überzug versehen, der aus einem *Copolymer aus Methacrylsäure* u. einem *Alkylmethacrylat* besteht, z. B. aus *Methyl- α -methacrylat* (I) u. *Butyl- α -methacrylat*. Eine solche Schicht ist für die photograph. Bäder durchlässig u. ermöglicht es, das ungetrocknete Negativ zu kopieren, ohne daß es am Positiv anklebt. Eine solche Schicht, die z. B. aus einer Lsg. von 10 g I, 69 95%ig. A., 8 *Methylcellulose* u. 13 W. besteht, kann auch als Schutz-, Lichthof- u. Filterschicht für photograph. Emulsionen verwendet werden. (A. P. 2391181 vom 2/5. 1944, aus. 18/2. 1945.) KALIX. 8615

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Rowland S. Potter**, **Brightford Heights**, N. Y., und **Robert F. Brown**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Abziehbare lichtempfindliche Schicht*. Papier oder hydrophiler Film wird mit einer Lsg. überzogen, die 5–10% *Zein*, 85–95% A., 5–15% W. u. gegebenenfalls eine geringe Menge *Wachs* enthält. Nach Trocknen dieser Schicht wird darauf eine n. zusammengesetzte lichtempfindliche Schicht mit *Gelatine* als Bindemittel aufgetragen. Diese kann vor oder nach der Bildherst. leicht auf eine Glas- oder Metallplatte übertragen werden, wenn man die letztere mit einer verd. *Gelatine*lsg. u. einem Härtemittel für diese bestreicht u. das stark angefeuchtete Papier darauf preßt. Nach einiger Zeit läßt sich das Papier allein leicht abziehen, u. die Bildschicht bleibt auf dem Glas oder Metall haften. (A. P. 2392503 vom 28/9. 1942, ausg. 8/1. 1946.) KALIX. 8615

General Aniline & Film Corp., New York, N. Y., übert. von: **André Schoen**, **Binghamton**, N. Y., und **Letha L. Patterson**, **Arlington**, Va., V. St. A., *Photographische Herstellung von geätzten Linienrastern und Skalen auf Glas*. Eine Glasplatte wird mit einer Kolloidschicht überzogen, die durch ein *Bichromat* lichtempfindlich gemacht worden ist (z. B. *Gelatine*, *Fischleim*, *Casein* usw.). Dann wird ein *Negativ* darauf kopiert, das einen *Raster*, eine *Skala* oder eine ähnliche *Strichzeichnung* enthält. Die unbelichteten Teile der Schicht werden mit warmem W. ausgewaschen u. die übrigen (belichteten) Teile mit 40%ig. *Gallussäure* 5 Min. lang gehärtet u. schließlich durch 30 Min. anges Erhitzen auf 450° F (232° C) eingebrannt. Sie werden dadurch absol. undurchlässig für beim nachfolgenden Ätzen des Glases verwendete *Flußsäure*. (A. P. 2393821 vom 11/5. 1943, ausg. 29/1. 1946.) KALIX. 8615

General Aniline & Film Corp., New York, übert. von: **Hermann H. Duerr** und **Herbert Moreall jr.**, **Binghamton**, N. Y., V. St. A., *Mehrschicht-Umkehrfarbfilm*. Die unterste Schicht ist rotempfindlich u. enthält keinen Farbbildner, darüber liegt eine grünempfindliche Schicht mit einem nichtdiffundierenden Farbkuppler für *Purpur*, eine Gelbfilterschicht, u. zu oberst eine blauempfindliche Schicht, die einen Farbbildner für *Gelb* enthält. Nach der Belichtung wird der Film zunächst schwarz-weiß entwickelt, indem man z. B. einen Entwickler anwendet, dessen Oxydationsprod. nicht farbkuppeln, z. B. *Amidol*, dann werden die beiden obersten u. die unterste Schicht getrennt zweibelichtet u. getrennt farbig entwickelt. Anschließend wird die unterste (rotempfindliche) Schicht rot bestrahlt, um sie entwickelbar zu machen, u. dann mit einem Entwickler behandelt, der eine blaue Farbkomponente enthält. Das nach der Schwarz-Weiß-Entw. verbleibende *Halogensilber* kann auch auf andre Art und Weise statt durch Belichtung entwickelbar gemacht werden, z. B. durch Verschleierung mit *Thiosinamin*. Schließlich wird das gelbe u. violette Bild entwickelt u. das gesamte noch vorhandene Ag mit einem der dafür bekannten Mittel herausgelöst. (A. P. 2393027 vom 6/11. 1942, ausg. 15/1. 1946.) KALIX. 8617

* **John D. Kendall** und **Douglas J. Fry**, *Farbkuppler für die Farbenphotographie*. Gelbe bis orangefarbene Bilder werden bei der Entw. von belichteten *Halogensilberschichten* mit prim. aromat. Aminen in Ggw. von Verbb. der allg. Formel $\bar{D} \cdot \text{RN} \cdot (\text{CH} : \text{CH})_n \cdot \text{C} : \text{CHCOCH}_2\text{COR}'$ erhalten. Hierin stellt D den Rest eines 5- oder 6-gliedrigen heterocycl. N-Ringes dar, R eine Alkyl- oder Aralkylgruppe, R' eine KW-stoff- oder heterocycl. Gruppe, u. n = 0 oder 1. Beispiele hierfür sind: *1-Acetoacetylmethin-2-methyl-5,6-dihydro-*

naphthothiazol, F. 100°; 1-Acetoacetylmethin-2-methyldihydrobenzthiazol, F. 124°; 2-Benzoylacetylmethin-1-methyldihydrochinolin, F. 166°; u. 1-Furoylacetylmethin-2-äthyl-4-chlor-dihydrobenzthiazol, F. 175°. (E. P. 577 259, ausg. 10/5. 1946.)

* John D. Kendall und Douglas J. Fry, *Farbkuppler für die Farbenphotographie*. Purpurfarbene Bilder, die als Teilfarbenbilder für ein Dreifarbenverf. geeignet sind, werden bei der Entw. von belichteten Halogensilberschichten mit prim. aromat. Aminen in Ggw. von Verb. der allg. Formel $R_1N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NR_2$ erhalten. Hierin sind R_1 u. R_2 gleich oder verschieden u. stellen substituierte oder unsubstituierte aliph. oder aromat. KW-stoff-Gruppen dar. Die Substituenten können OH-, NH_2 -, SO_3H -, $COOH$ - oder Alkoxygruppen oder Halogenatome sein. Beispiele hierfür sind: 1,2-Diphenyl-3,5-diketopyrazolidin u. 1,2-Bis-(p-chlorphenyl)-3,5-diketopyrazolidin, F. 177°. (E. P. 577 260, ausg. 10/5. 1946.)

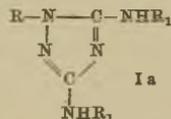
KALIX. 8617

* John D. Kendall und Douglas J. Fry, *Farbkuppler für die Farbenphotographie*. Rote bis purpurfarbene Bilder werden bei der Entw. von belichteten Halogensilberschichten mit prim. aromat. Aminen in Ggw. von Verb. der allg. Formel $N : \underset{D}{(CH-CH)_n} : C \cdot CH_2CN$

erhalten. Hierin stellt D den Rest eines 5- oder 6-gliedrigen heterocycl. N-Ringes mit nur 1 N-Atom dar u. n = 0 oder 1. Ein Beispiel hierfür ist: 2-Benzothiazolylacetonitril, F. 102°. (E. P. 577 295, ausg. 13/5. 1946.)

KALIX. 8617

General Aniline & Film Corp., New York, übert. von: Abraham Bawley, Birmingham, N. Y., V. St. A., *Farbkuppler für die Farbenphotographie* stellen 1-Aralkyl- oder 1-Arylguanazole (3,5-Diamino-1,2,4-triazole nach BEILSTEIN 26, 193—195) von der allg. Formel Ia dar. Hierin bedeutet R eine Aryl-, Aralkylgruppe, die gegebenenfalls durch Halogen, NO_2 , NH_2 , SO_3H , OH, $COOH$, Alkyl oder Alkoxy substituiert ist, u. R_1 ein H-Atom oder eine Acylacetogruppe von der allg. Form $CO \cdot CH_2 \cdot COOR_2$, wobei R_2 eine organ. Gruppe darstellt, die keine farbgebenden phenol. OH-Gruppen enthält, z. B. eine Alkyl-, Aralkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder heterocycl. Gruppe.



Ein R_1 muß stets eine Acylacetogruppe sein; wenn es beide sind, können sie gleich oder verschieden sein. Es werden vorzugsweise Mono- u. Diacetylaceto-1-benzyl-, -1-phenyl-, -1-naphthyl- u. -1-diphenylguanazole verwendet, z. B. folgende Deriv. von Guanazol (I): 3,5-Di-(benzoylaceto)-1-phenyl-I, F. 195°, 3,5-Di-(furoylaceto)-1-phenyl-I, 3,5-Di-(nicotinoylaceto)-1-phenyl-I, 3,5-Di-(stearylaceto)-1-benzyl-I, 3,5-Di-(α -naphthylaceto)-1-naphthyl-I, 3,5-Di-(β -naphthylaceto)-1-phenyl-I, 3,5-Di-(p-stearylaminobenzoylaceto)-1-phenyl-I, 3-Acetylaceto-5-benzoylaceto-1-phenyl-I u. 3-Acetylaceto-5-furoylaceto-1-benzyl-I (Strukturformeln im Original). Die Verb. werden durch Kondensation von 1 Mol I mit 2 Mol β -Ketoestern von der Formel $R_3 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot COOCH_3$ (oder C_2H_5), bes. mit Acetessigester in inerten Lösungsmitteln, wie Bzl., Xylol u. Dioxan, hergestellt. Die Verb. können dem Entwickler oder der Emulsion zugesetzt werden; im letzteren Falle ist es zweckmäßig, in bekannter Weise diffusionsfestmachende Gruppen einzuführen. Die Verb. geben beim Kuppeln mit p-Aminodialkylanilinen gelbe Farbstoffe. (A. P. 2 395 776 vom 13/1. 1944, ausg. 26/2. 1946.)

KALIX. 8617

Eastman Kodak Co., übert. von: Arnold Weissberger, Rochester, N. Y., V. St. A., *Diffusionsfeste Farbkuppler für die Farbenphotographie*. Die im A. P. 2 271 238 beschriebenen Verb. werden durch Ersatz des H-Atoms der Sulfonamidgruppe durch organ. Radikale diffusionsfest gemacht. Die neuen Verb. besitzen die allg. Formeln p-(R'COCH₂CONH)C₆H₄N(Y)SO₂R u. p-(R'COCH₂CONH)C₆H₄SO₂N(Y)R. Hierin bedeutet R eine Arylgruppe u. R' u. Y eine Aryl- oder Alkylgruppe. Die Verb. sind diffusionsfest gegenüber Gelatine u. a. Schichtbildnern für lichtempfindliches Halogensilber. Ihre Darst. erfolgt nach den im obengenannten Patent beschriebenen Prinzipien. Als Beispiele werden genannt: N-[p-(α -Benzoylaceto)-phenylsulfonyl]-N-methylanilin, N-[p-(α -Benzoylaceto)-phenylsulfonyl]-N-isoamylanilin, N-[p-(α -Benzoylaceto)-phenylsulfonyl]-N-äthyl- α -naphthylamin, p'-Nitro-N-methyl-p-(α -Benzoylaceto)-benzolsulfanilid, p-(α -Benzoylaceto)-N-(p-tolylsulfonyl)-N-methylanilin, N-[p-(α -Benzoylaceto)-phenylsulfonyl]-N-amyl-p-tert.-amylanilin, N-[p-(α -Benzoylaceto)-phenylsulfonyl]-N-amylanilin, N-[p-(α -Benzoylaceto)-phenylsulfonyl]-N-(3-phenylpropyl)-anilin, N-[p-(α -Benzoylaceto)-phenylsulfonyl]-N-benzyl-p-toluidin, N-[p-(α -Benzoylaceto)-phenylsulfonyl]-N-(3-phenylpropyl)-p-tert.-amylanilin, N-[p-(α -Benzoylaceto)-phenylsulfonyl]-N-amyl-p-sek.-amylanilin, N-[p-(α -Benzoylaceto)-phenylsulfonyl]-N-benzylanilin, N-[p-(α -Benzoylaceto)-phenylsulfonyl]-N-benzyl-p-tert.-amylanilin, N-[p-(α -Benzoylaceto)-phenylsulfonyl]-N-(3-phenylpropyl)-o-(m- oder -p)-toluidin, N-[p-(α -Benzoylaceto)-phenylsulfonyl]-N-amyl-o-(m- oder -p)-toluidin, N-[p-(α -Anisoylaceto)-phenylsulfonyl]-N-benzyl-m-toluidin, N-[p-(α -Benzoylaceto)-phenylsulfonyl]-N-benzoyl-m-toluidin, N-p-(α -Anisoylaceto)-phenylsulfonyl]-N-(m-methylbenzyl)-anilin, N-[p-(α -Anisoylaceto)-

amido-phenylsulfonyl-*N*-(3-phenylpropyl)-*p*-tert.-amylanilin. Als farbgebenden Entwickler benutzt man dazu z. B. eine Lsg., die im Liter 2,5 g *p*-Aminodijäthylanilinsulfat, 2 g wasserfreies Na₂SO₃, 20 g wasserfreie Soda u. 1 g KBr enthält. (A. P. 2 350 138 vom 22/8. 1940, ausg. 30/5. 1944.) KALIX. 8617

Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y., übert. von: **Bernard Beilenson**, Harrow, England, *Diffusionsfeste Farbstoffschichten für photographische Zwecke*. Eine Farbbase, wie Malachitgrün, Magenta oder Fuchsin, wird in einer mit W. mischbaren Fl., wie Methyl- oder Äthylcellosolve, gelöst u. dann ein Koll. mit so viel freien OH-Gruppen zugegeben, daß die Base ein Salz, z. B. ein Resinat, bildet. Verwendbare Koll. sind z. B. Polyvinylphthalate mit einer SZ. von 250—275. Man löst z. B. 2 g Malachitgrün oder 3 g Chrysoidin in 2 ccm Methyl- oder Äthylcellosolve u. gibt dann das Ganze zu 100 ccm einer 10%ig. Lsg. von Polyvinylphthalat. Das Gemisch kann unmittelbar zur Herst. von Lichtschutz- u. Filterschichten verwendet werden, man kann aber auch die organ. Lösungsmittel abdampfen u. das Farbsalz in einer Gelatineschicht dispergieren. Es ist auch darin diffusionsfest. (A. P. 2 350 090 vom 15/5. 1941, ausg. 30/5. 1944. E. Prior. 17/5. 1940.) KALIX. 8617

Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y., V. St. A., übert. von: **Edward B. Knott**, Wealdstone, Harrow, England, *Verarbeitung schwerlöslicher Farbkuppler für photographische Zwecke*. Schwerlös. Farbkuppler werden in Gelatine-Halogen Silber-Schichten eingebracht, indem man sie zusammen mit wasserlös. Salzen wasserunlös. Schichtbildner, wie Natur- u. Kunstharz, mischt. Geeignete Schichtbildner sind Celluloseester mit freien COOH-Gruppen, Glyptalharz, Kolophonium, Mastix, Sandarak usw., von denen man solche Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Äthanolamin-, Al-, Th- oder Ce-Salze verwendet, die die photochem. Eig. des Halogensilbers nicht beeinflussen. Zu 250 cm³ Halogensilbergelatineemulsion, zu deren Herst. 15 g AgNO₃ verwendet wurden, gibt man z. B. 30 cm³ alkoh. Lsg. von 1% Nitrophenacetnitril u. 10% Na-Salz von Kolophonium. (A. P. 2 364 374 vom 3/7. 1941, ausg. 5/12. 1944. E. Prior. 23/7. 1940.) KALIX. 8617

Chromogen Inc., übert. von: **Béla Gáspár**, Hollywood, Calif., V. St. A., *Gefärbte Schichten für photographische Zwecke*. Ein wasserunlös. Farbbildner wird in einem Flüssigkeitsgemisch aufgelöst, das W., ein Netzmittel u. eine hydrotrope Verb. in solcher Menge enthält, daß eine echte Lsg. entsteht, außerdem können noch organ. Lösungsmittel, wie Methanol, A., Aceton, Dioxan, Pyridin u. Diacetin, zugesetzt werden. Schließlich wird noch ein Schichtbildner, gegebenenfalls noch eine Halogensilberemulsion, zugesetzt u. das Gemisch auf einem der üblichen Schichtträger vergossen. Man löst z. B. 0,5 g Cibacetblau in 50 cm³ W. u. 10 cm³ Sapamin MS u. gibt 40 cm³ 20%ig. Gelatinelsg. zu. (A. P. 2 310 228 vom 14/4. 1939, ausg. 9/2. 1943. E. Prior. 11/5. 1938.) KALIX. 8617

Eastman Kodak Co., übert. von: **Gerould T. Lane**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Abziehbare Film*. Es wird folgende Schichtenkombination angewandt: Auf einer Papierunterlage befindet sich eine Gelatineschicht u. darüber eine solche aus Wachs, z. B. mit 1,8 g Carnaubawachs auf 1 gm. Darauf ist ein Nitrocellulosefilm von 0,003—0,004 in. Dicke befestigt, der einen Gelatineunterguß u. darüber eine lichtempfindliche Schicht trägt. Der Film dient als permanenter u. das Papier als vorübergehender Schichtträger. Nach der Bilderzeugung in der üblichen Weise wird der Film durch Erwärmen der Wachsschicht vom Papier getrennt. Diese Art von abziehbaren Filmen ist bes. zur Verwendung bei photomechan. Verff. u. zur Maskenherst. in der Mehrfarbenphotographie geeignet. (A. P. 2 391 171 vom 7/6. 1941, ausg. 18/12. 1945.) KALIX. 8617

Eastman Kodak Co., übert. von: **Ralph M. Evans** und **Benjamin E. Luboshez**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Beschriftung von Farbenfilmen*. Die Rückseite der Filmkopien wird mit einer Lsg. beschriftet oder bedruckt, die einen rot durchlässigen Farbstoff, z. B. Magenta, in Cellosolve gelöst, sowie eine rotempfindliche Halogensilberemulsion enthält. Diese wird nicht durch die Hauptbelichtung, sondern erst durch eine Zweitbelichtung entwickelbar gemacht. An Stelle einer lichtempfindlichen Emulsion kann auch eine farblose Lsg. zur Beschriftung verwendet werden, aus der man durch Behandlung mit einer 2. Lsg., z. B. mit einer solchen von Jod, eine stark gefärbte Verb. ausfällt. (A. P. 2 350 101 vom 29/12. 1941, ausg. 30/5. 1944.) KALIX. 8617

Alien Property Custodian, übert. von: **Hugo Westerkamp**, Köln-Poll, *Matrizenmasse für mechanische Tonaufzeichnungen*. Zur Herst. von Duplikaten von Original-Tonaufzeichnungen in Wachsmatrizen verwendet man eine Lsg. von Gelatine oder ähnlichen Albuminen mit einem Zusatz von Seifen- oder Alkohollsg. zur Verminderung der Oberflächenspannung. Die Tonaufzeichnung wird damit mehrmals begossen u. die Fl. dazwischen zu einer festen Schicht getrocknet. Der Abguß wird abgezogen, wenn sich ein genügend dicker u. mechan. widerstandsfähiger Film gebildet hat. Die Auftragungsgeschwindigkeit der Lsg. soll das Fünffache der Aufzeichnungsgeschwindigkeit betragen. — 2 Abbildungen. (A. P. 2 352 052 vom 5/10. 1940, ausg. 20/6. 1944.) KALIX. 8623