

Chemisches Zentralblatt

1946. I. Halbjahr

Nr. 18

Band 3

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

R. C. L. Bosworth, *Der Physiker in der chemischen Industrie*. Vf. beschreibt die Aufgaben des Physikers in der chem. Industrie u. macht Vorschläge für eine entsprechende Berufsausbildung. (J. sci. Instruments 20. 142—45. Sept. 1943. Killara, New South Wales Australien.)
GERHARD GÜNTHER. 10

H. M. Terrill und Lucile Sweeny, *Tafeln des Integrals von e^{x^2}* . In einer Tafel werden die Integrale für e^{x^2} von $x = 0$ bis $x = 2$ um 0,01 steigend angegeben. (J. Franklin Inst. 238. 220—22. Sept. 1944.)
PLIETH. 10

Henry Margenau und V. W. Myers, *Die Kräfte zwischen den Wassermolekülen und der zweite Virialkoeffizient für Wasser*. In früheren Arbeiten ist der zweite Virialkoeff. numer. berechnet worden unter der Annahme von intermol. Kräften, die noch wenig bekannt sind. Hier werden die verhältnismäßig weit reichenden Kräfte aus Messungen des Dipol-u. Quadrupolmoments in Übereinstimmung mit der BERNAL-FOWLER-Analyse u. aus der opt. Dispersion berechnet. Die Energie, die einem Mol. durch die potentielle Energie eines anderen aufgeprägt wird, ist verhältnismäßig klein (Induktionseffekt). Die nahe wirkenden abstoßenden Kräfte können theoret. noch nicht erfaßt werden. Sie werden so gewählt, daß die Temperaturabhängigkeit des zweiten Virialkoeff. so gut wie möglich mit dem Experiment übereinstimmt. Das Molekülmodell starrer Kugeln ist nicht befriedigend, ebensowenig die Modelle, bei denen die polare Kraftkomponente bei beliebig kleinen Entfernungen ins Gewicht fällt. Bessere Übereinstimmung ergibt sich, wenn die polaren Kräfte für alle Entfernungen, die kleiner als das Potentialminimum sind, eliminiert werden. Das beste intermol. Potential, das den Anforderungen gerecht wird, wird angegeben. (Physic. Rev. [2] 66. 307—15. 1/15. 12. 1944. New Haven, Conn., Yale Univ., Sloane Phys. Labor.)
LINDBERG. 19

R. T. Lagemann, *Schallgeschwindigkeit und Assoziation von Molekülen in Flüssigkeiten*. Es werden zwei neue empir. Kriterien angegeben, um die Assoziation von Moll. in Fl. zu bestimmen. Das eine Kriterium ist die für alle Fl. annähernd konstante Größe $P_c \cdot R/T_c (P_c, T_c \text{ krit. Druck bzw. Temp., } R = M V^{1/2}/d, \text{ wobei } V \text{ die Schallgeschwindigkeit in einer Fl. bedeutet)}$; das andere ist das Verhältnis der Schallgeschwindigkeit in der Fl. zur Schallgeschwindigkeit im Gas der gleichen Verbindung. In beiden Fällen zeigt ein niedriger numer. Wert des Verhältnisses die Assoziation von Moll. an. (J. chem. Physics 12. 464—65. Nov. 1944. Georgia, Emory Univ., Dep. of Phys.)
HELLMIG. 19

H. Furukawa und G. Brooks King, *Das System Magnesiumselenat-Selensäure-Wasser bei 30°*. Untersucht wurden die Löslichkeitsverhältnisse im Syst. $MgSeO_4 \cdot H_2SeO_4 \cdot H_2O$ bei 30°. Die Zuss. der Lsgg. u. der Rückstände sind tabuliert, die Löslichkeitsverhältnisse außerdem in einem Diagramm wiedergegeben. Es existieren vier feste Phasen, die bei 30° im Gleichgewicht mit Lsgg. der H_2SeO_4 sind. Von 0—35,50% H_2SeO_4 ist die stabile Phase $MgSeO_4 \cdot 6 H_2O$, zwischen 35,5 u. 43,09% H_2SeO_4 $MgSeO_4 \cdot 4 H_2O$. Sie kryst. in feinen, langen Nadeln. Die feste Phase zwischen 43,08 u. 56,79% ist das Salz $MgSeO_4 \cdot H_2SeO_4 \cdot 6 H_2O$, das sich in großen, gut ausgebildeten Platten abscheidet. Die im Gleichgewicht mit Lsgg. von mehr als 56,79% H_2SeO_4 stabile feste Phase ist wahrscheinlich $MgSeO_4$. (J. physic. Chem. 48. 174—78. Juli 1944. Pullman, Wash., State Coll., Dep. of Chem.)
GOTTFRIED. 22

I. G. Ryss, *Das Hydrolysegleichgewicht des Tetrafluorborat-Ions*. Es wird die Hydrolyse von $NaBF_4$ u. KBF_4 bei 20° ($K \cdot 10^3 = 2,2$), 25° (2,8), 80° (5,5), 90° (6,5), 100° (7,3) in Guttaperchagefäßen gemessen. Reaktionsschema $BF_4^- + H_2O \rightleftharpoons BF_3OH^- + HF$. Die aus den Hydrolysenkonstanten errechneten p_H -Werte stimmen mit den gemessenen überein. $\log K = -707/T - 0,25 \cdot \Delta H = 3,23 \text{ Kcal}$; $\Delta F_{298} = 3,57 \text{ Kcal}$; $\Delta S_{298} = -1,1 \text{ cal/}^\circ$. Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit noch nicht veröffentlichten Werten für die Bildungsgeschwindigkeit von BF_4^- . (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 52. 417—20. 20/5. 1946.)
WIECHERT. 22

Edward S. Amis und George Jaffé, *Die Temperaturabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten vom Standpunkt der Brønsted-Christiansen-Scatchard-Gleichung*. Versucht man, aus der allg. Gleichung von CHRISTIANSEN (C. 1925. I. 325) u. SCATCHARD (C. 1930. I. 2669) zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten den Abstand der

Reaktionspartner im reagierenden Komplex (= Radiensumme $\tau_A + \tau_B$) aus der Temperaturabhängigkeit zu berechnen, so werden für Rkk. zwischen Ionen ungleichen Vorzeichens negative Werte erhalten, während die entsprechende Berechnung aus der DE.-Abhängigkeit stets zu positiven Werten führt. Es scheint danach erforderlich, den $\log k_{\infty}^*$ -Term der allg. Gleichung in 2 Terme aufzuspalten, von denen der eine die auf einen Standardbezugszustand der Temp., DE. u. Konz. extrapolierte Geschwindigkeit darstellt, während der andere die Temperaturabhängigkeit liefert. Letzterer Teil läßt sich aus dem Abstoßungspotential zwischen den Reaktionspartnern bei geringem Abstand gewinnen. Die so erhaltene Gleichung wird auf vorliegende kinet. Daten von Rkk. zwischen Ionen sowohl gleichen als auch ungleichen Vorzeichens in A.-W.-Mischungen angewandt u. führt zu befriedigenden Ergebnissen. Ferner werden die nichtelektrostat. Abstoßungskräfte zwischen den Reaktionspartnern einerseits aus der Temperaturabhängigkeit allein, andererseits aus der Temp.- u. der DE.-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten berechnet u. mit den zwischenmol. Kräften von Edelgasen verglichen, wobei letztere aus den von FOWLER abgeleiteten 2. Virialkoeffizienten gewonnen werden. (J. chem. Physics 10. 646—50. Okt. 1942. Baton Rouge, La., Louisiana State Coll.) REITZ. 28

John D. Brandner und Harold C. Urey, *Kinetik der Isotopenaustauschreaktion zwischen Kohlenoxyd und Kohlendioxyd*. Untersucht wurde die Geschwindigkeit des Austausches von ^{13}C zwischen CO u. CO_2 . Das Reaktionsgefäß bestand aus Quarz u. war bei den verschied. Verss. mit Quarzstäbchen, Gold- oder Silberstreifen gefüllt. Ganz allg. wurde gefunden, daß es sich um eine an der betreffenden Oberfläche katalysierte Rk. handelt. Der Austausch ist unabhängig vom Druck u. von der Zus. der Gasmischung; ferner ist der Austausch hauptsächlich (wenn nicht ganz) heterogener Natur. Die scheinbare Aktivierungsenergie der Austausch-Rk. ist sehr groß, u. zwar in der Größenordnung von 100 kcal. Eine deutliche Zunahme der Austauschgeschwindigkeit trat ein bei Vergrößerung der Quarzoberfläche. Gold erwies sich als ein besserer Katalysator als Quarz u. Silber, die katalyt. gleich wirksam waren. Zugesetzter H_2 in Mengen bis zu einem Drittel der gesamten Gasmenge erhöhte die Austauschgeschwindigkeit an Quarz, während der Einfl. bei Au als Katalysator nicht sehr deutlich war. Wasserdampf katalysiert wie H_2 den Austausch an Quarz. Ein Zusatz von einigen % O_2 verursacht einen sofortigen starken Austausch; der weitere Austausch verläuft jedoch dann im allg. normal. — Verschied. Reaktionsmechanismen werden diskutiert. (J. chem. Physics 13. 351—62. Sept. 1945. New York, N. Y., Columbia Univ., Dep. of Chem.) GOTTFRIED. 28

I. M. Kolthoff, *Die Definitionen von Säuren und Basen nach Lewis und Brönsted-Lowry*. Histor. Überblick über die Entw. der Theorien von den Säuren u. Basen von der Frühzeit der Chemie bis heute. Abschließend wird gezeigt, daß die Theorien von LEWIS u. von BRÖNSTED einander nicht widersprechen, sondern daß beide gültig sind. (J. physic. Chem. 48. 51—57. Jan. 1944. Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem.) GERHARD GÜNTHER. 29

W. Hälgl, *Photodissoziation zweiatomarer Moleküle in Ionen bei Einstrahlung zwischen 2200 Å und 1700 Å*. Durch UV-Licht zwischen 2200 Å u. 1700 Å verschied. Funken werden die Dämpfe von InJ, InBr, InCl, GaJ, GaBr u. GaCl in In- u. Ga-Ionen u. Halogenionen zerlegt. Die Zahl der gebildeten Ionen kann als Funktion der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes gemessen werden. Für jedes Mol. ergibt sich ein enger, wirksamer Spektralbereich mit einem Höchstwert der Anregungsfunktion bei λ_{max} u. einer bestimmten langwelligen Grenze λ_g , die sich auch bei Erhöhung der Dampftemp. nicht überschreiten läßt. Mit Hilfe der Versuchsergebnisse wird für den Fall, daß das Mol. AB in die Ionen A' u. B' dissoziiert, eine Darst. des Verlaufs der potentiellen Energie als Funktion des Kernabstandes gegeben, für InJ die Kurve zahlenmäßig errechnet u. mit den übrigen, bekannten Molekülzuständen verglichen. Die Messung der eingestrahlten Lichtenergie ergibt als Abschätzung für den Wirkungsquerschnitt des Übergangs vom Grundzustand in diese Ionenkurve den Wert 10^{-17} cm^2 . Beobachtungen von Ionisation u. Fluoreszenz zeigen, daß es sich bei dem untersuchten Vorgang um einen erlaubten, unmittelbaren, opt. Übergang handelt. (Helv. physica Acta 16, 371—91. 1943. Basel, Univ., Phys. Anst.) WESLY. 30

Lawrence J. Heidt, *Die Photolyse von Persulfat*. Die Photolyse von verd. Lsgg. (zwischen 0,09 u. 1,19 Mol/Liter) von K- bzw. Na- bzw. Ammoniumpersulfat, zum Teil unter Zusatz anderer Elektrolyte wie NaOH, Na_2SO_4 , Na_2HPO_4 , Na_2CO_3 , H_3PO_4 , NaHSO_4 , H_2SO_4 , HClO_4 , CH_3COOH bei Einstrahlung von $\lambda 254 \text{ m}\mu$ wird mittels Methoden untersucht, die in früheren Arbeiten des Vf. näher angegeben sind (C. 1940. I. 2203. 2903; II. 162). Die Quantenausbeute ohne besondere Zusätze ergibt sich zu 0,6 in neutraler u. alkal. Lsg. bei Abwesenheit oxydabler Substanz. Essigsäure erhöht den Wert auf 1, die übrigen Stoffe erniedrigen ihn, soweit sie gesteigerte Acidität (pH mittels Glas-, Chinhydron- u. Chloranil-Elektrode sowie mit Bromthymolblau) bewirken, bis auf Werte unterhalb 0,01.

Doch geben Absorptionsspektren u. Leitfähigkeitsmessungen keine Anhaltspunkte für das Entstehen einer photolyt. inerten Form des Persulfats (schwache Säure). Es wird daher eine H-Ionenanlagerung angenommen, die nach der Aufnahme eines Photons eintritt u. stabilisierend wirkt. Ein ähnlicher Effekt kann durch HSO_4^- -Ionen hervorgerufen werden. Die Grundumsetzung wird durch $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{H}_2\text{O} + h\nu = 2\text{HSO}_4^- + \text{O}_2/2$ dargestellt. Eine prim. Spaltung in 2SO_4^- ist nicht anzunehmen. Peroxyde treten nicht auf. (J. chem. Physics 10, 297—302. Mai 1942. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Phys.-Chem. Res. Labor.)

AHRENS. 30

Richard A. Ogg jr. und Russell R. Williams jr., *Die hemmende Wirkung von Jod auf die Photolyse von gasförmigem Jodwasserstoff*. Die Photolyse von HJ in homogener Gasphase bei 108° u. Einstrahlung von $\lambda = 2537 \text{ \AA}$, bei HJ-Drucken zwischen 50 u. 150 mm Hg u. J₂-Drucken zwischen 0 u. 20 mm Hg wurde durch Feststellung des entwickelten H₂ verfolgt. Dabei ergab sich für das Verhältnis K_2/K_1 nach dem Schema $\text{HJ} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{J}$; $\text{H} + \text{HJ} \rightarrow \text{H}_2 + \text{J} (K_2)$; $\text{H} + \text{J}_2 \rightarrow \text{HJ} + \text{J} (K_3)$; $2\text{J} + \text{M} \rightarrow \text{J}_2 + \text{M}$ der Wert $4,9 \pm 0,3$ im Gegensatz zu dem vielfach in der Literatur verwendeten, bei sehr geringen Drucken ermittelten Wert von ungefähr 100 (nach BONHOEFFER u. FARKAS, Z. physik. Chem. 132. [1928.] 235). Dieser höhere Wert sei auf entscheidende Mitwrkg. von Wand-Rkk. zurückzuführen. — Diskussion einiger Folgerungen. (J. chem. Physics 11. 214—15. April 1943. Stanford Univ., Calif., Dep. of Chem.)

AHRENS. 30

A₁. Aufbau der Materie.

Guido Beck, *Bemerkungen zur Feinstruktur des „Positroniums“*. Das Syst. Elektron-Positron wird nach RUARK (C. 1946. I. 5) „Positronium“ genannt. Sein Spektr. ist genau diskutiert worden von PIRENNE, dessen Arbeit aber dem Vf. nur zum Teil zugänglich war, so daß es möglich ist, daß aus dieser Arbeit noch weitere Folgerungen über die Feinstruktur gezogen werden können, als es hier geschehen ist. Bisher läßt sich folgendes sagen: Das Positronium stellt nur einen Teil des allg. Problems der Wechselwrkg. von 2 DIRAC-Elektronen (Elektron-Elektron, Elektron-Positron, Positron-Positron) dar. Es gehorcht dem PAULI-Prinzip. Außer den trivialen Wechselwirkungstermen ergeben sich noch 2 weitere: $V\sigma = -q\mu^2 (1\sigma^2\sigma) \delta(r_{12})$ u. $V\alpha = -q'\mu^2 r \{1 + \frac{1}{2}(1 + 1\sigma^2\sigma)\} \delta(r_{12})$, wobei der erste für den Fall gleicher, der zweite für den ungleicher Teilchen gilt. Beide Terme beeinflussen die Feinstruktur des Positroniumspektrums. Nach der Theorie von MÖLLER u. BHABHA ergeben sich die Werte $q = 4\pi$, $q' = 4\pi$, nach der halbklass. FERMİ-Theorie ergibt sich $q = 8\pi/3$. (Physic. Rev. [2] 69. 532. 1/15. 5. 1946. Cordoba, Argentina, Observ. Astronom.)

LIERMANN. 80

Mario Schönberg, *Klassische Theorie des Punktelektrons*. Unter der Annahme, daß sich das Feld einer Punktladung in zwei Teile zerlegen läßt, das gebundene u. abgestrahlte Feld, wobei nur durch das strahlende Feld Energie abgegeben wird, werden der kinet. Vektor u. derjenige der beschleunigten Energie, aus dem Zusammenwirken von Ladung u. Strahlungsfeld, abgeleitet. Es ergibt sich, daß diese Theorie zu der klass. LORENZ-DIRACschen Bewegungsgleichung führt u. zu einer endlichen Feldenergie ohne Einführung von Energien oder Momenten nicht elektromagnet. Natur neben den kinetischen. (Vgl. auch C. 1946. I. 1172.) (Physic. Rev. [2] 67. 122. 1/15. 2. 1945. São Paulo, Brasilien, Univ.)

A. KUNZE. 81

L. Marton, *Ein 100 kV-Elektronenmikroskop*. Es wird ein magnet., dreistufig vergrößeres Elektronenmikroskop für eine Strahlspannung von 30—100 kV beschrieben. Das Gerät stellt eine Versuchsausführung dar, bei der Stereoaufnahmen, Dunkelfeldaufnahmen u. Beugungsaufnahmen möglich sind. (J. appl. Physics 16. 131—38. März 1945. Stanford Univ., Div. of Electron Optics.)

v. BORRIES. 81

Igor Bensen, *Tragbares Demonstrationselektronenmikroskop*. Eine Diskussion der Hauptmerkmale ermöglicht die Herst. eines in 2 Koffern untergebrachten Instruments mit geringem Gewicht. (Physic. Rev. [2] 65. 353. 15/6. 1944. General Electric Co.)

STEIL. 81

C. H. Bachman und Simon Ramo, *Vereinfachtes Elektronenmikroskop*. Vff. haben eine möglichst einfache Kombination von Elektronen- u. Lichtmikroskop konstruiert, deren Auflösung diejenige des reinen Lichtmikroskopes etwa um den Faktor 10 übertrifft. Das Gerät hat die folgenden kennzeichnenden Eigg.: 1. Beschleunigung u. Fokussierung der Elektronen durch nur eine einzige roh stabilisierte Spannung. 2. Kompakte Elektronenlinse u. daher bes. kleiner Vakuumraum. 3. Kurzer Elektronenweg zwischen Kathode u. Leuchtschirm. 4. Nach Einführung der Meßobjekte Abspumpzeit von nur wenigen Minuten. 5. Das gesamte Gerät ist als tragbare Einheit ausgebildet. (Physic. Rev. [2] 63. 224. 1/15. 3. 1948. General Electric Co.)

REUSSE. 81

V. K. Zworykin und J. Hillier, Kompaktes Elektronenmikroskop mit magnetischen Linsen. Kurze Beschreibung eines pultförmig ausgebildeten Elektronenmikroskopes. Der Abstand zwischen Elektronenquelle u. Leuchtschirm bzw. Photoplatte beträgt 16 in., die Fokussierung kann wahlweise durch Spule oder Festmagneten vorgenommen werden, wobei die Scharfeinstellung durch die veränderliche Betriebsspannung (im Mittel 30 kV) vorgenommen wird. Die Beleuchtung kann mittels eines Steuerzylinders um die Kathode geregelt werden. Das Gesamtvol. des Gerätes beträgt ca. 1 Liter, Luftschleusen sind überflüssig, die Abspumpzeit beträgt nur 2 Minuten. (Physic. Rev. [2] 63. 224. 1/15. 3. 1943. Rad. Corp. of America, Mfg. Co.) REUSSE. 81

Robert G. Pickard und John H. Reissner, Das Universalelektronenmikroskop als Beugungskamera hoher Auflösung. Durch diese neu entwickelte Beugungskamera für das Elektronenmikroskop, Modell E.M.U., der RCA ist es möglich, nicht nur anorgan. Stoffe im Elektronenbeugungsdiagramm zu untersuchen, sondern auch organ. u. biologische. Während schon früher Atomabstände unter 7 Å untersucht werden konnten, bringt erst der Bereich von Atomabständen über 7 Å genauere Aufschlüsse über die Struktur der organ. Stoffe. Kleine Veränderungen im opt. Syst. des Elektronenmikroskops sind notwendig. Sie werden in der vorliegenden Arbeit ausführlich u. genau beschrieben (Brennweite der Linsen, geringe Kondensoraperturen, eine Sperrvorr. für den Teil der Elektronenstrahlen, der ungebeugt auf die Platte fällt, wodurch eine tiefere Dunkelheit der Platte hervorgerufen wird; damit werden auch schwache Beugungslinien gut sichtbar). Drei Aufnahmen von Beugungsdiagrammen von Tetraphenyl werden gezeigt, die bei verschied. effektiven Kameralängen hergestellt wurden. (Rev. sci. Instruments 17. 484—89. Nov. 1946. Camden, N. J., Radio Corp. of America, RCA Victor Division.) v. BORRIES. 81

H. R. Crane, Weitere Stabilisierung des Elektronenstrahles bei dem RCA-Elektronenmikroskop, Modell B. Durch einen zusätzlichen Stromkreis wird der Strahlstrom des Elektronenstrahles bei dem RCA-Elektronenmikroskop, Modell B, reguliert. Diese neue Einrichtung verhindert die ständigen Schwankungen des Elektronenstrahles, die leichte Bewegungen des Endbildes zur Folge haben u. scharfe Aufnahmen erschweren. Vf. beschreibt an Hand! einer Schaltskizze diesen ergänzenden Stromkreis, der die Temp. des Glühfadens reguliert u. damit die Schwankungen der Emission u. des Elektronenstrahles ausschaltet. (Rev. sci. Instruments 16. 58. März 1945. Ann Arbor, Mich., Univ. of Michigan.) v. BORRIES. 81

James Hillier und R. F. Baker, Erörterung des Beleuchtungssystems (Objektives) im Elektronenmikroskop. Die in den einschlägigen Veröffentlichungen wiedergegebenen Bilder von elektronenopt. Aufnahmen zeigen mitunter bemerkenswerte Qualitätsunterschiede, obwohl sie mit Instrumenten aufgenommen wurden, die im Prinzip einander sehr ähnlich sind. Der Klärung dieser Qualitätsunterschiede dient die vorliegende Untersuchung. Speziell wird das Beleuchtungssyst. (Elektronenobjektiv) untersucht, wobei vor allem nachgewiesen wird, wie groß die Bedeutung einer exakten Justierung dieses Teiles des Elektronenmikroskopes ist. Entstehung u. Verhütung von Mehrfachbildern werden erläutert. Die dargestellten Gedankengänge werden durch elektronenmkr. Aufnahmen sowie durch eingehende Behandlung der elektronenopt. Strahlengänge belegt. (J. appl. Physics 16. 469—83. Aug. 1945. Princeton, N. Y., RCA Labor.) REUSSE. 81

L. A. Matheson und R. D. Heidenreich, Kalibrierung der Vergrößerung von Elektronenmikroskopen. Zur Kalibrierung der Vergrößerung von Elektronenmikroskopen werden Abdrücke von Polystyrol oder SiO₂ von Strichgittern bekannter Dimensionierung vorgeschlagen. (J. appl. Physics 16. 263. April 1945. Midland, Mich., Chemical Co.) GOTTFRIED. 81

L. Marton, Elektronenmikrospektroskopie. Vf. beschreibt eine Variation des Elektronendurchstrahlungsmikroskopes, bei dem an Stelle der photograph. Platte zur Aufnahme des Elektronenbildes eine Platte mit einem Schlitz veränderbarer Weite angebracht ist. Die diesen Schlitz passierenden Elektronen werden in einem fokussierenden magnet. Elektronenspektrographen analysiert, so daß an Hand der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen die Zus. der untersuchten Probe ermittelt werden kann u. dadurch die Möglichkeit von Elektronenmikroanalysen gegeben ist. (Physic. Rev. [2] 66. 159. 1/15. 9. 1944. Stanford Univ., Div. of Electron Optics.) REUSSE. 81

H. C. O'Brien, Zur Herstellung extrem dünner Folien hochpolymerer Stoffe für die Untersuchung im Elektronenmikroskop. Kurzer informator. Hinweis auf ein im übrigen hier nicht beschriebenes Verf. zur Herst. extrem dünner Folien (0,1 . . . 1,0 μ) von hochpolymeren Stoffen, deren Unlöslichkeit die Benutzung der üblichen Methoden nicht erlaubt. Die Folien dienen zu Materialunters. im Elektronenmikroskop. (J. appl. Physics 17. 407. Mai 1946. Josephstown, Pa., St. Josephs Lead Co., Res. Labor.) REUSSE. 81

Lars Thomassen, Robley C. Williams und Ralph W. G. Wyckoff, *Oberflächenabdrucke für die Elektronenmikroskopie*. Vff. beschreiben verschied. Möglichkeiten für die Herst. von Oberflächenabdruckfilmen: 1. einfacher Abdruckfilm mit Formvar oder Kolloidium; 2. ein negativ erscheinender erster Abdruck in Polystyrol, welcher mit einem Quarzfilm überzogen wird, der seinerseits leicht abgehoben werden kann; 3. einfacher Abdruckfilm mit zusätzlicher schräger Bedampfung mit Chrom. Die letzte Meth. wird als sehr gut bezeichnet. Ein elektronenopt. Bild wird wiedergegeben, das die Oberfläche einer Cr-Ni-Legierung zeigt u. nach der letztgenannten Meth. angefertigt wurde. An dem Originalnegativ kann man mit Sicherheit eine scharf begrenzte Erhebung u. Vertiefung von 50 Å messen. (Rev. sci. Instruments 16. 155—56. Juni 1945. Ann Arbor, Mich., Univ. of Michigan.)
v. BORRIES. 81

Thomas F. Anderson, *Eine Einrichtung zur Metallschrägbedampfung für das Elektronenmikroskop*. Die Technik der schrägen Bedampfung von Metallen auf Präpp., die im Elektronenmikroskop untersucht werden sollen, ergibt Bilder, die ein hohes Auflösungsvermögen zeigen. Die Meth. wird vom Vf. sehr empfohlen. Vf. beschreibt eine Einrichtung, die es ermöglicht, den Prozeß der Bedampfung im Elektronenmikroskop selbst durchzuführen, wodurch eine raschere Kontrolle der erreichten Dicke möglich ist. Die Einrichtung ist für das Modell B der RCA-Elektronenmikroskope konstruiert. (Rev. sci. Instruments 17. 71—72. Febr. 1946. Philadelphia, Pa., Univ. of Pennsylvania, Eldridge Reeves Johnson Res. Found.)
v. BORRIES. 81

G. L. Simard und C. R. Stryker, *Ein Beugungspräparathalter für Elektronenmikroskope*. Beschreibung eines Präparatalters für Reflexions- u. Durchstrahlungsaufnahmen mit dem RCA-Elektronenmikroskop B. (Rev. sci. Instruments 16. 146. Juni 1945.)
PLIETH. 81

Ernest F. Fullam und Albert E. Gessler, *Ein Hochgeschwindigkeitsmikrotom für das Elektronenmikroskop*. Mit der Entw. des Hochgeschwindigkeitsmikrotoms öffnen sich für das Elektronenmikroskop neue Forschungsgebiete. Vff. beschreiben zwei Formen eines Hochgeschwindigkeitsmikrotoms, mit denen man Schnitte von 0,1—0,8 μ Dicke herstellen kann. Das Gerät besteht aus einer Spindel, die durch einen Motor angetrieben wird. Auf der Spindel ist eine Scheibe befestigt, die das Messer trägt. Die Scheibe kann mit einer Geschwindigkeit von bis zu ca. 60000 Umdrehungen/Min. gedreht werden, was einer Schnittgeschwindigkeit von 330 m/sec entspricht. Bei dieser Geschwindigkeit ist das Messer $4 \cdot 10^{-7}$ Sek. lang mit dem Objekt in Berührung. Vff. schlagen einige Verff. zum Arbeiten mit dem Mikrotom vor, auch einige Methoden zur Präparation der Objekte werden angegeben. Mit Hilfe dieses Mikrotoms können die hohe Auflsg. u. die Tiefenschärfe des Elektronenmikroskops für die Sichtbarmachung feiner innerer Einzelheiten zahlreicher Objektarten voll ausgenützt werden. Mit Hilfe stereoskop. Aufnahmen, die infolge der Tiefenschärfe des Elektronenmikroskops möglich sind, kann man die räumliche Anordnung der inneren Struktur genau ausmessen. Vff. zeigen einige Elektronenbilder von Schnitten, die mit dem neu entwickelten Gerät hergestellt wurden. Auch einige photographische Aufnahmen des Hochgeschwindigkeitsmikrotoms werden gezeigt. (Rev. sci. Instruments 17. 23—35. Jan. 1946. New York, Res. Labor. of Interchemical Corp.)
v. BORRIES. 81

Hugh M. Hulburt und J. O. Hirschfelder, *Der Übergangskoeffizient in der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten*. Quantentheoret. Abschätzung von Effekten zweiter Ordnung bei Potentialflächen, die nach der EYRINGSchen Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmten chem. Rkk. zugeordnet werden. Verengungen u. Krümmungen von Potentialmulden wirken sich prakt. nur bei Isotopen-Rkk. sowie bei tiefen Temp. aus, bewirken aber allg., daß die wahren Potentialunterschiede ausgezeichnetere Punkte nur bis zu einer minderen Genauigkeit festgestellt werden können. Übergänge von Schwingungsquanten treten erst nach Durchlaufen des aktivierten Zustandes auf. (J. chem. Physics 11. 276—90. Juni 1943. Madison, Wis., Univ., Dep. of Chem.)
AHEENS. 82

Frank A. Valente und Herbert Ivan Zagor, *Resonanz schneller Neutronen mit Stickstoff*. Die Unters. der Rk. $^{14}\text{N} (n, \alpha) ^{11}\text{B}$ zeigt die Möglichkeit auf, daß die Emission schwerer Teilchen das Resultat einer Resonanzumwandlung durch schnelle Neutronen aus einer Ra-Be-Quelle darstellt. Wird ein Stickstoffabsorber vor den Stickstoffdetektor gebracht, so bleiben die schweren Teilchen scheinbar aus. Nach Zwischenschieben von Kohlenstoff als verzögerndes Material zwischen den Stickstoffabsorber u. den Detektor treten die in Frage stehenden Teilchengruppen wieder in Erscheinung. Dieses Benehmen deutet darauf hin, daß Stickstoff eine größere Wahrscheinlichkeit besitzt, durch gewisse schnelle Neutronengruppen einer Umwandlung unterworfen zu sein. Zwei Interpretationsmöglichkeiten liegen auf der Hand: a) Die aufgenommenen Meßpunkte besitzen so große statist. Schwankungen, daß sie ein Resonanzphänomen vortäuschen; b) Stickstoff hat

tatsächlich einen Absorptionsquerschnitt für schnelle Neutronen von $60 \cdot 10^{-24}$ cm², der die theoret. obere Grenze von $0,7 \cdot 10^{-24}$ cm² bei weitem übersteigt. Die Resonanzdeutung wird durch zusätzliche Beobachtungen gestützt. Die weitere Entw. der Versuchstechnik sollte es ermöglichen, Energierterme des Kernes zu bestimmen, die Realität der beobachteten Gruppen nachzuprüfen u. zu bestimmen, welches Isotop für das Auftreten einer bestimmten Gruppe verantwortlich ist. (Physic. Rev. [2] 69. 55—59. 1/15. 2. 1946. Richland, Wash., Hanford Engineer Works and New York, N. Y., Reeves Sound Labor., Apparatus Div.) O. ECKERT. 85

R. G. Sachs, *Über das Termschema von ²⁴Mg und die Masse von ²⁴Na*. Die Unters. von STEGBAHN (C. 1946. I. 706) zeigten, daß das mit dem Zerfall von ²⁴Na verbundene γ -Spektr. aus 2 Linien von 1,38 u. 2,76 MeV besteht. Bei der Best. des entsprechenden Termschemas für ²⁴Mg nahm er an, daß diese beiden γ -Linien aufeinanderfolgend emittiert werden. Diese Annahme würde zu einer 1,5 MeV größeren M. für ²⁴Na führen, als bisher angenommen wurde. Vf. stellt nun ein anderes Termschema für ²⁴Mg zur Diskussion, wobei der Term mit 2,76 MeV die 2,76 MeV- γ -Strahlung durch unmittelbaren Übergang in den Grundzustand liefern würde, während die 1,38 MeV- γ -Strahlung durch stufenweisen Übergang vom Term 2,76 MeV über einen bei 1,38 MeV gelegenen erzeugt würde. Für dieses Termschema spricht a), daß die M. von ²⁴Na der bisher bestimmten gerecht würde; b) von LITTLE, LONG u. MANDEVILLE (C. 1946. I. 833) aus der unelast. Streuung von Neutronen an Mg ein Term bei 1,3 MeV gefolgert wurde. (Physic. Rev. [2] 70. 572. 1/15. 10. 1946. Chicago, Ill., Argonne National Labor.) O. ECKERT. 85

Paul K. Weimer, J. D. Kurbatov und M. L. Pool, *K-Elektroneneinfang in radioaktivem Argon ³⁷Ar*. Ein radioakt. Gas mit einer Halbwertszeit von $34,1 \pm 0,3$ Tagen wurde durch Beschuß von Proben, die K, Cl, Ca u. S enthielten, erhalten. Die beobachteten Daten fordern, daß die Aktivität dem ³⁷Ar zuzuschreiben ist. Es laufen folgende Rkk. ab: a) ³⁹K (d, α) ³⁷Ar, b) ³⁷Cl (d, 2 n) ³⁷Ar, c) ³⁷Cl (p, n) ³⁷Ar, d) ³⁴S (α , n) ³⁷Ar, e) ⁴⁰Ca (n, α) ³⁷Ar. Der Beschuß von Cl mit α -Teilchen lieferte keine meßbare Aktivität. Der Nachw. der 4,72 Å-K α -Linie von Cl beweist, daß ³⁷Ar durch K-Einfang in ³⁷Cl übergeht. Die Wahrscheinlichkeit der inneren Umwandlung der Röntgenstrahlung beträgt $0,96 \pm 0,03$. γ -Strahlung wurde nicht beobachtet. (Physic. Rev. [2] 66. 209—14. 1/15. 10. 1944. Columbus, O., Ohio State Univ., Dep. of Phys.) O. ECKERT. 85

Carl T. Hibdon, M. L. Pool und J. D. Kurbatov, *Umwandlung des Titans*. Die 16d-Aktivität des ⁴⁸V, das beim Deutonenbeschuß des Ti entsteht, wird vermessen: obere Grenze der Positronenenergie 0,58 MeV, γ -Strahlung 1,50 MeV. Das Häufigkeitsverhältnis von K-Einfang zu Positronenemission ist 18:1. — Sehr stark wird die Rk. Ti(d, α) Sc gefunden: es entstehen die Isomeren des ⁴⁴Sc u. die Isotope ⁴⁶Sc, ⁴⁷Sc u. ⁴⁸Sc. Zwei neue Rkk., ⁴⁹Ti(d, α) u. ⁵¹Ti(d, α) werden festgestellt. Eine 72 d-Periode des ⁵¹Ti u. die Erzeugung des 3,7h-⁵⁰V durch α -Beschuß von Ti konnten nicht beobachtet werden. (Physic. Rev. [2] 65. 351—52. 15/6. 1944. Ohio State Univ.) STAGE. 85

J. A. Swartout, G. E. Boyd, A. F. Cameron, C. P. Keim und C. E. Larson, *Massenbezeichnung des 2,6h-⁶⁵Ni*. Bei Beschießen von zwei Cu-Proben, die teils an ⁶⁵Cu, teils an ⁶³Cu angereichert waren, mit Neutronen ergab sich, daß die Ausbeute an dem 2,6h-Ni proportional zum Anteil des ⁶⁵Cu-Isotops war. Das 2,6h-Ni entsteht demnach gemäß der Rk. ⁶⁵Cu(n, p) ⁶⁵Ni*. (Physic. Rev. [2] 70. 232. 1/15. 8. 1946. Oak Ridge, Tenn., Clinton Labor., Monsanto Chemical Co. and Tennessee Eastman Corp., Clinton Engineer Works.) O. ECKERT. 85

E. E. Conn, A. R. Brost und J. A. Swartout, *Bestätigung der Zuordnung des 2,6 h-Ni zur Massenzahl 65*. SWARTOUT, BOYD, CAMERON, KEIM u. LARSON (vgl. vorst. Ref.) haben die 2,6 h β -Aktivität des Nickels dem ⁶⁵Ni zugeordnet. Die zugrundeliegende Rk. war: ⁶⁵₂₉Cu (n, p) ⁶⁵₂₈Ni, ⁶⁵Ni 2,6 h β -aktiv. Diese Zuordnung wird durch die Arbeit der Vf. bestätigt, wobei das durch die Rk. ⁶⁴Ni(n, α) ⁶⁵Ni hergestellte ⁶⁵Ni dieselbe 2,6 h β -Aktivität aufweist. (Physic. Rev. [2] 70. 768—69. 1/15. 11. 1946. Oak Ridge, Tenn., Eastman Corp.) O. ECKERT. 85

Harold Lewis und David Bohm, *Das β -Spektrum geringer Energie von ⁶⁴Cu*. Es wird festgestellt, daß die von BACKUS (C. 1946. I. 8) mitgeteilten Ergebnisse über das β -Spektr. geringer Energie von ⁶⁴Cu nicht im Einklang mit der FERMISCHEN Theorie stehen. Es wird ein Weg angegeben, um Übereinstimmung zwischen Theorie u. Experiment zu erzielen. (Physic. Rev. [2] 69. 129—130. 1/15. 2. 1946. Berkeley, Calif., Univ. of California, Dep. of Phys.) O. ECKERT. 85

Franklin Miller jr., *Mit dem K-Einfang verbundene Auger-Elektronen*. Die Energie der stärksten Gruppe von AUGER-Elektronen, die zu den mit dem K-Einfang von ⁶⁵Zn verbundenen Röntgenstrahlen gehören, liegt in einem engen Band von ca. 300 eV bei einem maximalen Wert von 7056 eV. Diese konnten aus den Übergängen K—L² in dem

resultierenden Cu-Atom entstehen. Die Elektronen aus den Übergängen K—LM sind ca. $\frac{1}{3}$ so zahlreich u. liegen bei einem Maximum von 8016 eV. Die weichen Elektronen, die bei ^{65}Zn reichlich emittiert werden, haben eine Absorptionsgrenze in Kollodium von $0,15 \pm 0,3$ mg/cm², annähernd 7500 eV. Proben, die 0,6—1,3 cm vom Schirm des mit H₂ bei 2cm Hg Druck gefüllten Zählers entfernt waren, ergaben als untere Grenze 8000 ± 1700 eV, woraus sich ergibt, daß eine Übereinstimmung mit der Hypothese besteht, daß die weichen Elektronen von ^{65}Zn AUGER-Elektronen sind, die durch den K-Einfang verursacht werden. Ähnliche Ergebnisse wurden bei ^{55}Fe gefunden. (Physic. Rev. [2] 67. 309—12. 1/15. 6. 1945. New Brunswick, N. J., Univ.) A. KUNZE 85

J. E. Edwards und M. L. Pool, *Radioaktive Isotopen von Mo und Tc*. Eine $(4,2 \pm 1)^d$ -Tc-Aktivität wurde durch die Rkk. Mo + d, Mo + p u. Nb + α erzeugt. Die Aktivität wird dem ^{96}Tc zugeordnet. ^{96}Tc emittiert 0,92 MeV- γ -Strahlung u. Mo-Röntgenstrahlung, was anzeigt, daß Te unter K-Einfang zerfällt. (Physic. Rev. [2] 69. 253. 1/15. 3. 1946. Ohio State Univ.) O. ECKERT. 85

L. K. Hurst und M. L. Pool, *Radioaktives Silber*. Beim Beschuß von Ag mit energiereichen Deutonen wird die Bldg. einer 225a-Aktivität beobachtet. — Die Ergebnisse lassen auf einen K-Elektroneneinfang schließen. Es werden Röntgenstrahlen mit einer Wellenlänge von 0,6 Å beobachtet, die nahe bei der K- α -Linie des Pd liegt, u. 1,0 MeV γ -Strahlen, die vom angeregten Pd-Kern erwartet werden können; ebenso werden 0,5 MeV-Elektronen beobachtet. Die beim Deutonenbeschuß entstehenden Neutronen sind energiereich genug, um die $(n, 2n)$ -Rk. einzuleiten, die zum $24,5^{m-106}\text{Ag}$ führt. — Auf Grund dieser Ergebnisse müssen die Bildungsprozesse des ^{106}Ag durch eine d-, ^3H - oder d, p 2 n-Rk. ernsthaft in Frage gestellt werden. (Physic. Rev. [2] 65. 351. 15/6. 1944. Ohio State Univ.) STAGE. 85

J. E. Edwards und M. L. Pool, *Radioaktives Te durch Beschuß von Sb*. Durch die Rkk. Sb(d, 2n) u. Sb(p, n) wird ^{121}Te ($17 \pm 1d$) erzeugt. Diese kurze Periode emittiert Sb-Röntgenstrahlung u. 0,61 MeV- γ -Strahlung. Die von SEABORG, LIVINGHOOD u. KENNEDY (C 1940. II. 984) gefundene lange Periode mit einer Halbwertszeit von 125d wird von Vff. zu $143 \pm 5d$ neu bestimmt. Die Beobachtungen werden einfach durch einen isomeren Übergang erklärt. (Physic. Rev. [2] 69. 140—44. 1/15. 3. 1946. Columbus, O., Ohio State Univ., Mendenhall Labor.) O. ECKERT. 85

S. B. Burson, P. T. Bittencourt, R. B. Duffield und M. Goldhaber, *Zerfallsschema für ^{121}Te* . ^{121}Te emittiert Sb- u. TeK-Röntgenstrahlung u. 225 keV- γ -Strahlung, die in Koinzidenz mit der Röntgenstrahlung steht. Außerdem wird weiche Elektronenstrahlung von 17 keV, ebenfalls in Koinzidenz mit der 225 keV- γ -Strahlung beobachtet. Die weiche Elektronenstrahlung stammt aus innerer Umwandlung einer 48 keV-Strahlung. (Physic. Rev. [2] 70. 566. 1/15. 10. 1946. Urbana, Ill., Univ. of Illinois, Dep. of Phys.) O. ECKERT. 85

M. L. Pool und J. E. Edwards, *Röntgenstrahlen des radioaktiven Te*. Mit Hilfe eines Röntgenspektrographen wurde neben der bereits bekannten Aktivität des ^{121}Te ($143 \pm 5d$) aus den Prozessen Sb (d, 2n) u. Sb (p, n) ein radioakt. Isomer mit $17 \pm 1d$ Halbwertszeit gefunden. Es wurden die Sb- u. Te-Röntgenstrahlen, eine 0,61 MeV- u. eine 0,223 MeV- γ -Strahlung sowie Umkehrelektronen bei der langlebigen Aktivität, Sb-Röntgen- u. 0,61 MeV- γ -Strahlen bei der kurzlebigen Aktivität gemessen. Die Messungen sind durch Isomerie erklärbar. (Physic. Rev. [2] 69. 49. 1/15. 1. 1946. Ohio State Univ.) STAGE. 85

S. De Benedetti und F. K. McGowan, *Ein metastabiler Zustand von 22 Mikrosekunden in ^{181}Ta* . Kurzlebige metastabile Zustände können durch die Unters., ob den β -Strahlen aus einer radioakt. Substanz innerhalb einer kurzen, aber meßbaren Zeit γ -Strahlung oder Umwandlungselektronen folgen, nachgewiesen werden. Die Strahlungsquelle wird zwischen zwei GEIGER-MÜLLER-Zählrohre gebracht u. durch Verzögerung der Impulse der β -Strahlenkoinzidenz mit den nachfolgenden γ -Strahlen erzwungen. Die Lebensdauer des metastabilen Zustandes in ^{181}Ta wird zu 22 msec, die Energie des Zustandes zu 0,18 MeV u. die zugehörige Spinquantenzahl zu $\frac{1}{2}$ bestimmt. (Physic. Rev. [2] 70. 569. 1/15. 10. 1946. Oak Ridge, Tenn., Clinton Laborr.) O. ECKERT. 85

W. M. Schwarz, *γ -Strahlung aus Wolfram*. Durch die mit Deutonenbeschuß in W angeregte γ -Strahlung werden Photoelektronen aus Th u. U ausgelöst u. deren Energie wird spektrometr. gemessen. Die Elektronenenergie wird zu 570 u. 370 keV bestimmt. Unter der Annahme, daß es sich um K-Elektronen handelt, wird die Energie der γ -Strahlung zu 680 u. 480 keV bestimmt. (Physic. Rev. [2] 70. 102. 1/15. 7. 1946. Ohio State Univ.) O. ECKERT. 85

J. M. Cork, *Die relative Wahrscheinlichkeit für (d,p)- und (d,n)-Reaktionen in beschossenem Wismut*. Beim Beschuß von ^{209}Bi mit energiereichen Deutonen spielen sich folgende Rkk. ab: $^{209}\text{Bi}(d,p)$ Radium E (β -Strahler 5 Tage) u. $^{209}\text{Bi}(d,n)$ Radium F

(α -Strahler 140 Tage). Das Verhältnis der Ausbeuten der Rkk. (d,p)/(d,n) ist eine Funktion der Deutonenenergie u. fällt im Energiebereich von 6,3—8,5 MeV-Deutonenenergie von 10 auf 5, um dann bei noch höheren Deutonenenergien (gemessen bis zu 14,5 MeV) konstant zu bleiben. (Physic. Rev. [2] **70**. 563. 1/15. 10. 1946. Ann Arbor, Mich., Univ. of Michigan, Harrison M. Randall Labor. of Phys.) O. ECKERT. 85

M. Perey, *Physikalische Eigenschaften des Elementes 87: Actinium K und seine Verwendung zur quantitativen Bestimmung von Actinium*. Die aus AcK stammenden Strahlungen werden untersucht. AcK emittiert β -Strahlen mit einer mittleren Energie von 265 keV u. einer maximalen Energie von 1200 keV, sowie γ -Strahlung von 95 keV. Die Halbwertszeit wird zu 21 Min. berechnet. — AcK entsteht aus Ac durch Emission von α -Teilchen mit einer Reichweite von 3,5 cm; 1,2% des Ac gehen auf diese Weise in AcK über. Es wird eine Meth. angegeben, die durch Messung der β -Strahlung aus AcK eine quantitative Best. von Ac auch bei Anwesenheit anderer radioakt. Körper erlaubt. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. **43**. 269—78. Dez. 1946. Paris, Inst. du Radium, Labor. Curie.) O. ECKERT. 85

G. Starck, *Neuere Untersuchungen über die Spaltung des Uranatoms*. Bericht über die Unters. von HAHN u. STRASSMANN u. anderen. (Elementa [Stockholm] **28**. 21—31. März 1945.) R. K. MÜLLER. 85

E. M. Fryer und **H. Staub**, *Ein Neutronenstrahl-Überwacher*. Es wird in allen techn. Einzelheiten eine Vorr. angegeben, die es erlaubt, große Neutronenstrahlintensitäten während des Experimentes unter Kontrolle zu halten. (Rev. sci. Instruments **13**. 187—88. April 1942. Stanford, Calif., Stanford Univ.) O. ECKERT. 85

—, *Kontrolle der Atomenergie*. Bericht über die Anstrengungen in Amerika zur Kontrolle der Atomenergie. (J. appl. Physics **17**. 313. Mai 1946.) GOTTFRIED. 85

—, *Atomenergie für militärische Zwecke*. Es wird ein Überblick gegeben über die wissenschaftliche u. techn. Entw. seit 1940; damals begann Amerika, die Atomenergie für militär. Zwecke auszunützen. (J. appl. Physics **16**. 493—500. Sept. 1945.) GOTTFRIED. 85

Luke Thorington, **Ralston Russell jr.** und **Alexander Silverman**, *Einfluß des Eisengehaltes auf die Fluoreszenz beim Glas*. Die Unters. der Fluoreszenz des Glases hat prakt. Bedeutung, weil durch fluoreszierendes Glas die Bedeckung der Innenseite der Fluoreszenzlampen mit entsprechenden Phosphoren entbehrlich gemacht werden kann u. weil solche Gläser für Röntgenstrahlen u. bei Oscillographen- u. Fernsehrohren zu verwenden sind. Vff. untersuchen den Mechanismus der Fluoreszenz von Uranglas u. geben eingehend die Versuchsbedingungen, bes. die Zus. der verwendeten Gläser an. Kurven der Absorptionsspektren, der Ultrarotabsorption, des Einfl. von Fe auf Absorption u. Fluoreszenz werden gegeben u. eingehend diskutiert. Vff. kommen zu dem Schluß, daß Fe einen großen Teil der erregenden Strahlen absorbiert u. so die Intensität der Fluoreszenz verringert, daß es die absorbierte Energie als infrarote Strahlung zurückwirft u. daß es elektr. Störungen um das Uranyl-Ion verursacht, welche die Aufnahme der erregenden Strahlung durch dieses Ion verhindern u. dadurch die Intensität der Fluoreszenz verringern. Das Fe verschiebt außerdem das Fluoreszenzspektrum leicht nach der Seite der kürzeren Wellenlängen. (J. Amer. ceram. Soc. **29**. 151—58. 1/6. 1946.) KÜHNERT. 140

E. G. Ebbighausen und **J. W. Coltman**, *Fluoreszenzausbeute beim Calciumwolframat durch Röntgenstrahlen*. Durch Vgl. mit einer W-Glühlampe wurden die Energieausbeute u. das Spektr. eines durch Röntgenstrahlen zur Fluoreszenz angeregten Calciumwolframat-schirmes gemessen, wobei die Daten für die Glühlampe berechnet wurden auf Grund der Glühtemp., der spektralen Verteilung der Emission des W-Lichtes u. — der Durchlässigkeit des Quarzfensters. Die Ergebnisse über den Spektralbereich von 3500—6200 Å zeigen ein Maximum bei 4150 Å. Die totale Lichtenergieausbeute betrug 14,8 erg/cm² je r-Einheit einer 80 kV-Strahlung. (Physic. Rev. [2] **69**. 48. 1/15. 1. 1946. Westinghouse Res. Labor.) STAGE. 140

J. Gibson Winans, *Eine besondere Auswahlregel für sensibilisierte Fluoreszenz*. Die Verss. des Vf. u. seiner Mitarbeiter über sensibilisierte Fluoreszenz zeigen: 1. Atome können beim Stoß Anregungsenergie übertragen, wobei die Energiedifferenz in therm. Energie umgewandelt wird oder von ihr geliefert wird. 2. Die Wahrscheinlichkeit für die Übertragung ist größer für kleinere Energiedifferenzen. 3. Die Übertragungswahrscheinlichkeit ist größer, wenn $\Delta S = 0$, wobei S gleich der Vektorsumme des Elektronenspins für alle Elektronen in beiden Atomen ist. 4. Die Übertragungswahrscheinlichkeit ist größer, wenn $\Delta J = 0$, wo J das resultierende Winkelmoment für das Quasimol. ist, das von den beiden Atomen beim Stoß gebildet wird. — Diese Beobachtungen bedeuten, daß die sensibilisierte Fluoreszenz der Prädissoziation in Moll. ähnelt u. die gleichen Auswahlregeln befolgt, u. daß die Kurven der potentiellen Energie, welchen die meisten Atome

beim Stoß folgen, ähnlich denen für ein Mol. mit hoher Rotationsenergie sind u. die Kurven sich bei großen Werten des Abstandes schneiden. Dies erklärt einmal die Auswahlregel $\Delta J = 0$, weiter den großen effektiven Querschnitt angeregter Atome, der für die Fluoreszenztülgung durch Fremdgase benötigt wird, u. schließlich die Zunahme des effektiven Querschnittes für Stöße zweiter Art bei abnehmendem Energieunterschied. (Rev. mod. Physics 16. 175—81. Juli/Okt. 1944. Madison, Wis., Univ., Dep. of Phys.)

SCHOENECK. 140

H. W. Leverenz, *Vergleich korpuskularer und undulatorischer Anregung von Phosphoren*. Phosphore können nach dem für sie gültigen Abklingungsgesetz in zwei Klassen eingeordnet werden: Ein e^{-t} -Gesetz gilt, wenn O oder F in den Krystallanionen vorherrschen, während bei Vorherrschen von S oder Se ein t^{-n} -Abfall erfolgt. Die Anregung eines Leuchtstoffes zu einem gegebenen Wert der Lumineszenz durch UV-Strahlung liefert später einen langsameren Abfall, als man ihn nach Anregung durch Kathodenstrahlen bekommt. Dieses unterschiedliche Verh. ist bei t^{-n} -Phosphoren viel ausgeprägter. Die Anregungs- u. Ausbeuteverhältnisse für UV u. Kathodenstrahlen werden bestimmt. Die zehnfach niedrigere Energieausbeute während der Kathodenstrahlanregung erwärmt den Phosphor stärker u. beschleunigt dadurch die späteren Stadien des Abklingsens. Der viel größere Differentialeffekt der Phosphoreszenz von t^{-n} -Phosphoren wird der größeren therm. Empfindlichkeit ihrer wahrscheinlich auf Zwischengitterplätzen sitzenden Aktivierungszentren zugeschrieben; die Zentren von e^{-t} -Phosphoren werden in ihren n. Gitterlagen weniger gestört. (Physic. Rev. [2] 69. 686. 1/15. 6. 1946. Princeton, N. J., RCA-Laborr.)

SCHOENECK. 140

B. V. Thosar, *Krystallumineszenz-paramagnetische Ionen als Zentren*. In einer früheren Unters. des Vf. (C. 1946. I. 1364) über die Polarisation der Lumineszenz des Rubins hatte Vf. festgestellt, daß eine allg. Deutung der Krystallumineszenz durch folgende Feststellung versucht werden könnte: „Die Abwesenheit oder das Auftreten von Lumineszenz wird bedingt durch das vollständige Löschen des Bahnmomentens eines möglichen Zentrums oder dessen Erhaltung entlang einer oder mehrerer Richtungen innerhalb des Krystalls“. Zu den lumineszierenden festen Körpern, welche diskrete oder Linienspektren liefern, gehören jene, in denen paramagnet. Ionen als Lumineszenzzentren wirken. Es ist bekannt, daß die scharfe Linienlumineszenz der reinen seltenen Erden oder von festen Körpern, die seltene Erden als Verunreinigungen enthalten, von den Übergängen innerhalb der abgeschirmten, unvollständigen 4 f-Schale des seltenen Erdions herrührt. Diese Abschirmung von den umgebenden Feldern bewirkt, daß das Bahnmoment des Ions sich in einem magnet. Feld wie ein paramagnet. gasförmiges Atom frei orientieren kann. Ohne Rücksicht auf die Struktur der umgebenden Materie verbleibt das Ion als Zentrum einer scharfen Linienlumineszenz, da keine Löschung des Bahnwinkelmomentens entlang irgendeiner Richtung innerhalb des Krystalls eintritt. Es besteht also keine gerichtete Fixierung des L-Moments des Ions infolge der umgebenden Felder. Weitere Betrachtungen von Daten aus der Literatur führen zu dem allg. Ergebnis, daß im Falle von Krystallumineszenz, die durch paramagnet. Ionen als Zentren verursacht wird, die Wechselwrg. zwischen Bahnmoment u. umgebenden Feldern in Betracht gezogen werden muß, wobei die Existenz der Lumineszenz bedingt wird durch die Erhaltung des Bahnwinkelmomentens entlang einer oder mehrerer Richtungen innerhalb des Krystalls. (J. chem. Physics 12. 424. Okt. 1944. Nagpur, India, Coll. of Sci.)

GOTTFRIED. 140

Frederick Seitz, *Farbzentren in Alkalihalogenidkrystallen*. Zusammenfassende Übersicht über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse über das obige Thema. (Rev. mod. Physics 18. 384—408. Juli 1946. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technol.)

GOTTFRIED. 140

P. Pringsheim, *Fluoreszenz und Phosphoreszenz von mit Thallium aktivierten Kaliumhalogenidphosphoren*. In wss. konz. Lsgg. von Alkali- oder Erdalkalihalogeniden in kleiner Menge (Größenordnung 10^{-4}) gelöstes TlCl verursacht zusätzliche UV-Absorption (FROMHERZ u. KU-HU-LI, Z. physik. Chem., Abt. A 153. [1929.] 321) u. sichtbare Fluoreszenz. Absorption u. Fluoreszenz verschwinden, wenn bei Übersättigung die Krystallisation beginnt, das Tl überwiegend in die feste Phase geht. Die entsprechenden Tl-haltigen Krystalle (mit bis zu 3% Tl) zeigen die von POHL u. Mitarbeitern (HILSCH, C. 1938. I. 538) beschriebenen Eigg., jedoch gegenüber diesen viel hellere sichtbare Fluoreszenz infolge größeren Tl-Gehaltes. Das Fluoreszenzlicht besteht aus 3 oder 4 Spektralbanden (einschließlich einer ultravioletten), deren relative Intensitäten von der erregenden Wellenlänge u. der Tl-Konz. abhängig sind, da eine Erhöhung der letzteren die erregende Absorption verbreitert. Der höhere Tl-Geh. führt auch bei der Phosphoreszenz der Krystalle zu Unterschieden gegenüber den Ergebnissen der POHLSchen Schule. So ist die Nachleuchtdauer vergrößert, Anfang u. Ende des zeitlichen Verlaufs des Abklingsens erfolgen parabolisch; sonst ist der Verlauf exponentiell. Die Lichtsumme ist nicht

temperatur unabhängig, Ausleuchtbarkeit ist vorhanden, der Lichtsummenverlust ist dabei kleiner als beim Ausheizen. Das Gesamtverhalten wird mit Hilfe eines Modells im Anschluß an MOTT (Proc. phys. Soc. 49. [1937.] 37) gedeutet. (Rev. mod. Physics 14. 132 bis 138. April/Juli 1942. Chicago, Ill., Univ., G. H. Jones Chem. Labor.) BRAUER. 140

Kenneth S. Pitzer und William D. Gwinn, *Energieniveaus und thermodynamische Funktionen für Moleküle mit innerer Rotation*. I. Mitt. *Starres System mit anhängenden Kreiseln*. Die innere Rotation wird allg. behandelt für Moll., deren Trägheitsmomente für die Gesamrotation von den Koordinaten der inneren Rotation unabhängig sind. Für verschied. thermodynam. Funktionen werden Tabellen gegeben, die für Moll. mit einer inneren Rotation u. für ein einfaches cos-Potential exakt sind. Wenn die potentielle Energie als Summe von Gliedern dieses Typs dargestellt werden kann, bedeuten diese Tabellen für Moll. mit mehreren Freiheitsgraden der inneren Rotation eine gute Annäherung. Es wird gezeigt, wie man bei komplizierteren Potentialen vorgehen kann. Die Ausdrücke für die Energieniveaus werden in den allgemeineren Fall, daß man die potentielle Energie durch eine FOURIER-Reihe ausdrücken kann, abgeleitet. Einige Sonderfälle wurden mit Potentialschwellen abweichender Form ausgearbeitet; dabei ergab sich, daß die einfache cos-Form für viele Zwecke genügt. Man kann allein mit Hilfe thermodynam. Daten die Form der Potentialkurve bestimmen, braucht aber sogar zur Unterscheidung extremer Fälle einen experimentellen Fehler $< 0,1$ cal/Grad; spektroskop. Messungen versprechen in dieser Hinsicht mehr Erfolg. Die Arbeit enthält mehrfach Hinweise auf organ. Moll., welche als Beispiele für die jeweiligen Betrachtungen gelten können. (II. Mitt. vgl. C. 1946. I. 586.) (J. chem. Physics 10. 428—40. Juli 1942. Berkeley, Calif., Univ. of California, Dep. of Chem.) SCHOENECK. 141

G. W. Stewart, *Über die Änderung der Wasserstruktur in Ionenlösungen*. II. Mitt. Früher an 15 starken Elektrolyten durchgeführte Experimente wurden auf 38 erweitert, um die Übereinstimmung zwischen der Veränderlichkeit des mol. Ionenpartialvol. mit der Konz. u. der Änderung der Wasserstruktur, wie sie sich aus Röntgeninterferenzen ergibt, zu prüfen. Die Konz. der Lsgg. variierte von 0,001 (in Molbrüchen) bis 0,096 u. betrug im Mittel 0,028. Die Einflüsse der Konz. auf die adiab. Kompressibilität u. der Löslichkeit auf die Wasserstruktur werden erwähnt u. können durch folgende Auffassung erklärt werden: Im reinen W. verursacht ansteigende Temp. ein Aufbrechen von H-Brücken u. eine Änderung der Wasserstruktur unter Verkleinerung seines Molvol., sowie andererseits eine reine Temperaturausdehnung, die das Molvol. vergrößert. Ionen in wss. Lsg. verursachen ebenfalls ein Aufbrechen von H-Brücken u. eine Änderung der Wasserstruktur unter Verkleinerung seines Molvol. — als Folge davon vergrößern sie die reine Temperaturausdehnung der Lösung. (J. chem. Physics 11. 72—74. Febr. 1943. Univ. of Iowa.) NIEMITZ. 141

Robert S. Mulliken, *Elektronenstrukturen und Spektren dreiatomiger Oxydmoleküle*. VI. gibt einen Überblick über die Elektronenspektren u. die daraus folgende Gestalt dreiatomiger Oxydmoleküle. Im einzelnen werden besprochen: SO₂, O₃, ClO₂, NO₂, CO₂, CS₂. Die Abhängigkeit der Ionisationsenergie vom Sauerstoff-Valenzwinkel wird in einem neuartigen Diagramm dargestellt, das das Verständnis von Elektronenstruktur u. -spektren erleichtert. Die Struktur wird vor allem durch die Anzahl der Außenelektronen des ganzen Mol. bestimmt (Größe des Valenzwinkels). Die spitzwinklige Dreiecksform des Ozonmol. wird durch neue Argumente aus dem Elektronenspektr. bestätigt u. kann etwa durch die Formel O²⁺O⁻ beschrieben werden. (Rev. mod. Physics 14. 204—15. April/Juli 1942. Chicago, Ill., Univ., Ryerson Phys. Labor.) A. REUTER. 141

J. Karle, *Berechnung des Anteiles frei rotierender Gruppen auf die Streuung von Elektronen in Gasen*. Mathemat. Behandlung des Problems der Streuung freier Elektronen in Gasen mit frei rotierenden Atomen oder Molekülen. Anwendung der Theorie auf Hexamethyläthan u. Biphenyl. (J. chem. Physics 13. 155—58. April 1945. Ann Arbor, Mich., Univ., Chem. Dep.) REUSSE. 142

E. O. Barrett, *Das Wachstum von Wassertröpfchen in einer Wilsonschen Nebelkammer*. Die Geschwindigkeitszunahme der fallenden Wassertröpfchen wurde mit Hilfe period. Lichtblitze bestimmt u. daraus nach dem STOKESschen Gesetz der Tröpfchenradius r als Funktion der Zeit t berechnet. Es ergab sich für sichtbare Tröpfchen $dr^2/dt = 7,8 \cdot 10^{-6}$ cm²/sec. Die Extrapolation auf kleinere Tröpfchengrößen zeigt, daß während der ersten 0,1 Sek. der Tröpfchenbildg. die Wachstumsgeschwindigkeit kleiner ist. (Physic. Rev. [2] 66. 158. 1/15. 9. 1944. Univ. of California.) POLLERMANN. 143

J. A. Campbell und J. H. Hildebrand, *Die Struktur des flüssigen Xenons*. Die röntgenograph. Beobachtungen an fl. X liefern einen Beitrag zur Ermittlung der Abhängigkeit der Struktur bei einatomigen fl. Nichtmetallen von spezif. Vol. u. Temp., die bereits in anderen Arbeiten theoret. u. experimentell (an fl. Ar) untersucht wurde. Es wurden

Messungen bei -90 u. -110° u. Drucken zwischen 1 u. 130 at durchgeführt. Die Aufnahmeapp. u. die Anordnung zur Herst. der hohen Drucke u. tiefen Temp. wird beschrieben. Gearbeitet wurde mit Ag-K α -Strahlung u. Steinsalzmonochromator. Die Zahl der nächsten Nachbarn variiert zwischen 9 u. 10 u. ihr Abstand vom Zentralatom zwischen 4,43 u. 4,50 Å. Änderungen des spezif. Vol. üben einen größeren Einfl. auf die Struktur aus als Temperaturänderungen. Die Intensitäts-, Ladungsdichte- u. Wahrscheinlichkeitskurven (Wahrscheinlichkeit W in Abhängigkeit vom Abstand r des Zentralatoms) werden diskutiert. Es besteht eine große Ähnlichkeit zwischen den W -Kurven des Ar u. X, wenn man für die Berechnung die red. Zustandsgrößen verwendet u. W gegen r/r_{\max} aufträgt (r_{\max} = r -Wert für maximales W). Die Ermittlung der Potentialkurve des X aus diesen Daten soll später durchgeführt werden. (J. chem. Physics 11. 334—37. Juli 1943. Berkeley, Calif., Univ. of California, Dep. of Chem.)

E. REUBER. 142

J. A. Campbell und J. H. Hildebrand, *Die Struktur des flüssigen Quecksilbers*. Von 9 zitierten, unabhängig voneinander durchgeführten röntgenograph. Unterss. an fl. Hg (der ersten mit Röntgenstrahlen untersuchten Fl.) liefert keine ein exaktes Bild der Atomlagen. Vff. schufen präzise experimentelle Grundlagen; sie arbeiteten mit Mo-K α -Strahlung u. nahmen als Monochromator einen Steinsalzkrystall. Sie machten Aufnahmen bei 6 verschied. Temp. zwischen -38 u. $+200^{\circ}$. Aus den erhaltenen Intensitätskurven wurden die Ladungsdichte- u. Wahrscheinlichkeitskurven berechnet u. mit den Ergebnissen anderer Autoren verglichen. Das Hauptmaximum liegt unabhängig von der Temp. bei 3 Å. Die Zahl der nächsten Nachbarn variiert zwischen 6 u. 5,3; das ist die bisher niedrigste Koordinationszahl für einatomige Elemente im fl. Zustand. Eine Berechnung der Potentialkurve des Hg nach diesen Daten soll später durchgeführt werden. (J. chem. Physics 11. 330—33. Juli 1943. Berkeley, Calif., Univ. of California, Dep. of Chem.)

E. REUBER. 142

Maurice L. Huggins, Kuan-Han Sun und Ruth M. Welch, *Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf den Brechungsindex und den „Abbe-Wert“ in ternären Silicatglas-systemen*. Aus dem Kehrwert der „relativen Dispersion“ (dem „Abbe-Wert“) werden die Formeln entwickelt, die zur graph. Darst. für ein Na₂O—CaO—SiO₂-Syst. führen. Deren Genauigkeit ist durch die Möglichkeit begrenzt, die in Betracht kommenden Konstanten genau zu ermitteln. Die bisher in der Literatur angegebenen lassen viel zu wünschen übrig. Darüber hinaus hängen die Unterlagen für die Brechung von der D. u. diese wieder von der Führung der Schmelze ab: Man wird also gewisse Schwankungen der Voraussage der opt. Eigg. in Kauf nehmen müssen. Hinzu kommt noch, daß häufig Verschiedenheiten der Gläser durch kleine Verschiedenheiten der Gemenge bedingt sind u. oft sehr geringe Verunreinigungen der Ausgangsmaterialien wesentliche Verschiedenheiten der opt. Eigg. bedingen. (J. Amer. ceram. Soc. 29. 159—61. 1/6. 1946.)

KÜHNERT. 143

W. A. Weyl, *Die Verwendung von Farben- und Fluoreszenzindikatoren für Strukturbestimmung des Glases*. Es wird kurz darauf hingewiesen, daß Lichtabsorption u. -emission von der Umgebung emittierender oder absorbierender Ionen u. Moll. abhängen u. daher in gleicher Weise geeignet sind, wie andere Erscheinungen, z. B. Röntgenstrahlbrechung, Schlüsse auf die Konst. des Glases zuzulassen. (J. appl. Physics 17. 405. Mai 1946.)

EBERT. 143

Max Born, *Thermodynamik der Krystallgitter*. I. Mitt. *Besprechung der Rechenverfahren*. (Vgl. C. 1940. I. 513.) In der vorliegenden Mitt. wird der jetzige Stand der Arbeiten „Über die Stabilität der Krystallgitter“ rekapituliert. Als Stabilitätskriterium einer Krystallstruktur für lange elast. Wellen kann die positive Definitheit der elast. Energie betrachtet werden. Ferner konnte die Stabilität für kurze Wellen für eine kub. flächenzentrierte Packung nachgewiesen werden. Auf Grund des numer. gefundenen überraschenden Resultats, daß die Koeffizienten der freien Energie nur sehr schwach mit dem Wellenvektor variieren, konnte die Theorie so vereinfacht werden, daß eine Berechnung der Temperaturabhängigkeit der elast. Moduln möglich erscheint. (Proc. Cambridge philos. Soc. 39. 100—03. Juni 1943. Edinburgh, Univ.)

SCHUBERT. 144

Max Born und Mary Bradburn, *Thermodynamik der Krystallgitter*. II. Mitt. *Berechnung bestimmter in der Thermodynamik vorkommender Gittersummen*. (I. vgl. vorst. Ref.) Bei der Unters. der thermodynam. Eigg. eines Krystalls kommt eine allg. Sorte von Gittersummen vor, die Wellenphasen enthält. Zur Auswertung dieser Summen wird eine Rechenmeth. durch einfache u. eine durch verallgemeinerte Thetafunktionen entwickelt. Numer. Tabellen werden angegeben. (Proc. Cambridge philos. Soc. 39. 104—13. Juni 1943. Edinburgh, Univ.)

SCHUBERT. 144

Mary Bradburn, *Thermodynamik der Krystallgitter*. III. Mitt. *Die Zustandsgleichung für ein flächenzentriert-kubisches Gitter*. (II. vgl. vorst. Ref.) Die Zustandsgleichung für den einfachsten stabilen Krystall, die kub.-flächenzentrierte Packung, wird so genau wie mög-

lich mit Hilfe numer. Methoden hergeleitet, um die Ergebnisse mit denjenigen vergleichen zu können, die durch größere Annäherungen gewonnen wurden, u. auf diese Weise die Zuverlässigkeit dieser Methoden für verwickelte Probleme, wo numer. Rechnungen undurchführbar sind, abzuschätzen. (Proc. Cambridge philos. Soc. 39. 113—27. Juni 1943. Edinburgh, Univ.) SCHUBERT. 144

Elliott W. Montroll, *Frequenzspektrum fester Krystalle*. Theoret. Grundlagen für die im nachstehend referierten II. Teil enthaltenen Einzelheiten. (J. chem. Physics 10. 218 bis 229. April. 1942. New Haven, Conn., Yale Univ., Sterling Chem. Labor.)

SCHOENECK. 144

Elliott W. Montroll, *Frequenzspektrum fester Krystalle*. II. Mitt. *Allgemeine Theorie und Anwendungen auf einfache kubische Gitter*. (I. vgl. vorst. Ref.) Bei Temp., die nicht zu dicht am F. liegen, schwingen die Moll. eines Krystalls harmon. um feste Gleichgewichtslagen in einem Raumgitter. Um die thermodynam. Eigg. des festen Körpers ableiten zu können, muß man die Verteilung der Normalfrequenzen kennen. Der Gang dieser Berechnungen an Hand des BORN-KÄRMÄNSchen Modells (vgl. Physik. Z. 13. [1912.] 297; 14. [1913.] 15) wird aufgezeigt. Für ein einfaches kub. Gitter werden das Frequenzspektr. u. die spezif. Wärmen angenähert berechnet; das Spektr. hat zwei Maxima, eines im mittleren Frequenzbereich, das andere am hochfrequenten Ende. (J. chem. Physics 11. 481—95. Okt. 1943; 12. 111. März 1944. Princeton, N. J., Princeton Univ., Palmer Phys. Labor.)

SCHOENECK. 144

G. Antonoff, *Über die Definition eines Krystalls*. Vf. führt aus, daß es vom Standpunkt des Kristallographen aus im strengen Sinne des Wortes keine isotropen Krystalle geben kann, da nach Definition „ein Krystall ein homogener anisotroper Körper ist, der die natürliche Form eines Polyeders besitzt“. (J. physic. Chem. 48. 95. März 1944. New York, N. Y., Fordham Univ.)

GOTTFRIED. 144

A. C. Shuman, *Über die Definition eines Krystalls*. Vf. nimmt bezug auf die vorst. referierte Notiz von ANTONOFF u. weist darauf hin, daß es im beschränkten Sinne wohl isotrope Krystalle geben kann, u. zwar wenn man nur die opt. Eigg. in kub. Krystallen in Betracht zieht. (J. physic. Chem. 48. 425—26. Nov. 1944. Hoboken, N. J., General Foods Corp., Central Laborr.)

GOTTFRIED. 144

George Antonoff, *Über isotrope Krystalle*. In Ergänzung zu seinen früheren Ausführungen (vgl. vorvorst. Ref.) u. in Erwiderung auf eine Kritik von SHUMAN (vgl. vorst. Ref.) weist Vf. erneut darauf hin, daß es opt. isotrope Krystalle im strengen Sinne des Wortes nicht gibt. Ebenso gibt es keine magnet. isotropen Krystalle. (J. physic. Chem. 50. 488. Nov. 1946. New York, N. Y., Fordham Univ., Dep. of Chem.)

GOTTFRIED. 144

Paul S. Epstein, *Über die elastischen Eigenschaften von Gittern*. Die Potentialenergie eines deformierten Gitters kann wiedergegeben werden durch den Ausdruck $V = V_0 + V_1 + V_2$ (V_0 ist die Energie des nichtdeformierten Gitters, V_1 ist der lineare Teil der Verschiebungen der Gitterpunkte aus ihren n. Lagen u. V_2 der quadrat. Teil dieser Verschiebungen). Im Hinblick auf die Forderung, daß die n. Lage jedes Gitterpunktes eine Gleichgewichtslage sein muß, verschwindet der lineare Teil ($V_1 = 0$), so daß die Energie einfach gleich V_2 ist. Da die Energie nun invariant mit Bezug auf Drehungen des Syst. sein muß, postulierte VOIGT die Invarianz von V_2 u. leitete aus dieser Voraussetzung die sogenannten CAUCHYSchen Beziehungen zwischen den elast. Koeffizienten her. Eine genauere Analyse ergab nun, daß diese Schlußfolgerung nicht berechtigt ist. Der Term V_2 repräsentiert die Energie nur, weil die Hilfsbedingung $V_1 = 0$ Invarianz in bezug auf Drehungen ausschließt. Daher ist auch V_2 nicht invariant; diese Tatsache entzieht der theoret. Basis der CAUCHY-Beziehungen den Boden. (Physic. Rev. [2] 70. 915—22. 1/15. 12. 1946. Pasadena, Calif., Inst. of Technol.)

GOTTFRIED. 145

R. F. S. Hearmon, *Die elastischen Konstanten von anisotropen Materialien*. Zusammenfassende Übersicht mit ausführlichem Literaturverzeichnis. (Rev. mod. Physics 18. 409—40. Juli 1946. Princes Risborough, England, Forest Products Res. Labor., Physic. Section.)

GOTTFRIED. 145

C. M. Lucht, M. Mann und R. Smoluchowski, *Röntgenmikrographische Untersuchung von Spannungen in Krystallen*. In einer früheren röntgenmikrograph. Unters. von Beugungseffekten in verschied. Metallen u. Legierungen wurde eine selektive Durchlässigkeit bei verschied. Krystalliten beobachtet (HURD, LUCHT u. SMOLUCHOWSKI, C. 1946. I. 585). Bestimmte Körner erscheinen mit einem „scheckigen“ Reflex versehen, der noch mit der Orientierung veränderlich ist. Durch verbesserte Experimentalmethode zeigten sich viele zusätzliche Besonderheiten, die diese Deutung bestätigen u. ein Hilfsmittel für das Studium der Verzerrungen in einzelnen Körnern darstellen. Mit dieser Meth. lassen sich Verzerrung u. Temperatureinfl. bei Wärmebehandlung u. Kaltbearbeitung untersuchen; es lassen sich Unstetigkeiten der Verzerrung bei Zwillingen- u. Korngrenzen beobachten. (Physic. Rev. [2] 69. 256—57. 1/15. 3. 1946. General Electric Co.)

SCHUBERT. 145

Arthur E. Ruark, *Einfaches Relaxationsmodell zur Erklärung der Abhängigkeit des Bruchtyps von Deformationsschnelligkeit und Temperatur*. Ableitung des je nach der angewandten Deformationsgeschwindigkeit u. der dabei herrschenden Temp. verschiedenenartigen mehr oder weniger spröden oder plast. Bruches gewisser plast.-fließender Stoffe, wie Teer, Asphalt u. dgl., aus einem einfachen mechan. Modell mit mehreren sich überlagernden, getrennten Deformationsvorgängen. (Physic. Rev. [2] 65. 356. 15/6. 1944. Univ. of North Carolina.)

WALTER SCHULZE. 145

David Harker, *Über die Struktur eines Metalls während der Deformation*. In der Mitte einer Röntgenkammer wurde eine Ecke von gehärtetem Stahl derart befestigt, daß um sie ein 0,1 mm dickes, sehr hartes u. elast. Cu-Band hin u. hergezogen werden konnte u. gleichzeitig röntgenograph. Aufnahmen hergestellt werden konnten. Aufnahmen mit dem Cu-Band in Bewegung u. in Ruhe waren in bezug auf die Lage der Reflexe u. der Intensitäten sowie auf die Linienbreiten vollkommen identisch. Ganz allg. ergibt sich aus den Beobachtungen, daß ein Metall ebenso schnell rekryst. wie es deformiert wird. (J. chem. Physics 10. 692. Nov. 1942. Schenectady, N. Y., General Electric Co.)

GOTTFRIED. 145

Edward Saibel, *Ein thermodynamisches Kriterium für den Bruch von Metallen*. Unter Benützung der Arbeiten von BORN über das Schmelzen von Krystallen entwickelt Vf. eine neue thermodynam. Theorie des Bruchs von Metallen, wobei die folgenden Voraussetzungen gemacht werden: 1. Die ganze Spannungsenergie ist verfügbar zur Überwindung der Kohäsionskräfte, 2. die Schmelzwärme ist gleichmäßig über das ganze von der Substanz eingenommene Vol. verteilt u. 3. die für die Überwindung der Kohäsionskräfte benötigte Energiemenge ist der Teil der Schmelzenergie, welche verbunden ist mit der Volumenänderung bei dem Übergang vom festen in den fl. Zustand. Unter diesen Voraussetzungen kann das Kriterium für den Bruch ausgedrückt werden in der Form $U = JQ \Delta V/V$, wo U die Spannungsenergie pro Einheitsvol., Q die latente Schmelzwärme in kcal pro Mol, V das von einem Mol der Substanz besetzte Vol., ΔV die Änderung im Vol. eines Mols der Substanz beim Übergang von dem festen in den fl. Zustand u. J das mechan. Wärmeäquivalent bedeuten. In anderer Form lautet die Gleichung $U = \sigma^2/2 E$, wo σ die Hauptspannung u. E den Elastizitätsmodul bedeuten. Unter der Annahme, das plast. Fließen dem Bruch vorausgeht, wurde für eine Reihe von Metallen die Bruchspannung berechnet u. mit Angaben aus der Literatur verglichen. Die Übereinstimmung ist als gut zu bezeichnen. (Physic. Rev. [2] 69. 667. 1/15. 6. 1946. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technol.)

GOTTFRIED. 145

Rodney M. Squires und Arthur E. Ruark, *Statistische Schwankungen in der Maximalst- und -dehnung von Kupferdrähten und ihre Beziehung zum Abmessungseffekt*. Aus dem statist. Verteilungsbild für Bruchlast u. Bruchdehnung von Kupferdrähten ergibt sich, daß die mittlere Streuung bei sehr homogenen u. relativ kurzen Drähten sehr gering ist u. dementsprechend der Einfl. der Probenlänge auch nur klein ist u. wesentlich geringer als bei längeren Proben von vermutlich weniger homogenem, handelsüblichem Material. Im übrigen sind die Abweichungen weniger Durchmesserchwankungen als solchen in der Struktur u. Zus. des Metalls zuzuschreiben. (Physic. Rev. [2] 65. 356. 15/6. 1944. Univ. of North Carolina.)

WALTER SCHULZE. 145

P. W. Bridgman, *Wirkungen hoher hydrostatischer Drucke auf die plastischen Eigenschaften von Metallen*. In der Einleitung wird Vf. zunächst der oft vertretenen Auffassung entgegen, daß ein fester Körper im plast. Zustand als Fl. mit hoher Viscosität anzusehen sei, da es Erscheinungen im plast. Zustand gibt, die kein Analogon bei viscosen Fl. haben. Vf. untersucht experimentell den für die Technik so wichtigen Fragenkomplex der Wirkungen hoher hydrostat. Drucke (bis 30000 kg/cm²) auf die plast. Eigg. von Metallen. Der Einfl. des Druckes bei ein- u. zweidimensionaler Beanspruchung des Metalls wird genau erörtert. Allg. Kriterien für den Bruch werden angegeben. Auch der Einfl. auf die Leitfähigkeit wird untersucht. Für eine präzise quantitative Theorie ist allerdings wegen der großen Komplexität der Erscheinungen die Zeit noch nicht reif. (Rev. mod. Physics 17. 3—14. Jan. 1945. Cambridge, Mass., Univ., Phys. Labor.)

LIERMANN. 145

P. W. Bridgman, *Die Dehnungseigenschaften von mehreren Spezialstählen und bestimmten anderen Materialien unter Druck*. In einer Reihe von Unterss. hat Vf. die Wirkungen des hydrostat. Druckes (bis zu 30000 kg/cm²) auf die Dehnungseigg. verschied. Stahlsorten erforscht. Nach einer kurzen Beschreibung der App. u. der Meth. werden die Meßergebnisse in Form von Tabellen u. Schaubildern mitgeteilt u. im einzelnen diskutiert. Außer den verschied. Stahlsorten werden noch viele andere Stoffe, wie Al, Cu, Bronze, Messing, As, Te, Sb, Natronglas, Kalkstein, Gußeisen, Bi u. Hartgummi untersucht. (J. appl. Physics 17. 201—12. März 1946. Cambridge, Mass., Univ., Phys. Labor.)

LIERMANN. 145

Marjorie Lassette und J. O. Everhart, *Beziehungen zwischen Belastung und Spannung bei keramischen Stoffen*. Auf Grund von Unterss. über das elast. Verh. keram. Werkstoffe

mit einem vielseitig anwendbaren Gerät, das auf der Änderung des elektr. Widerstandes gleichzeitig mit den Prüfplatten gespannter Drähte beruht, lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Vom techn. Standpunkt betrachtet, kann man keram. Werkstoffe als elast. Stoffe ansehen, die dem HOOKEschen Gesetz gehorchen. Die Kurven für die Deformation in Abhängigkeit von der Belastung ähneln weitgehend denjenigen für Bauholz, Beton u. Gußeisen, nicht aber denen für Stahl. Schwach gebrannte Massen zeigen eine der Belastung proportionale Elastizitätsgrenze, haben aber keinen ausgesprochenen Fließpunkt. Hart gebrannte Massen zeigen kaum eine mit der Belastung proportionale Elastizitätsgrenze, ihre Deformationskurven verlaufen bis zum Bruch nahezu geradlinig. Bei keram. Stoffen beobachtet man auch eine Hysteresis, indem das Gleichgewicht eines gespannten Körpers hinter einer Belastungsänderung zurückbleibt, u. zwar bei höheren Brenntemp. in geringem Maße. Langdauernde Belastung führt selbst unterhalb der Grenzbelastung bei keram. Massen zu einer bleibenden Deformation. (J. Amer. ceram. Soc. **29**, 261—66. 1/9. 1946. Columbus, O., Ohio State Univ.) HENTSCHEL. 145

A₂. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

F. Láska, *Interessante Probleme*. Übersicht über deutsche Arbeiten (Literaturangaben) über lichtelekt. Zellen. (Chem. Listy Vědu Průmysl **37**, 236. 10/10. 1943.) ROTER. 165

J. N. Ferguson jr., *Die Photoleitfähigkeit von Natriumchlorid im fernem Ultraviolett*. PEIERLS (Ann. Physik **13**, [1932.] 905), FRENKEL (C. 1936. II 933) u. MOTT (C. 1938. II. 1739) hatten die Vorstellung einer Nichtleitfähigkeitsabsorption in kristallinen Isolatoren eingeführt infolge der möglichen Existenz von diskreten Energieniveaus, die dicht unterhalb der Leitungsbänder liegen u. „angeregte“ (exciton) Niveaus genannt worden waren. Zur Nachprüfung dieser Theorie untersuchte Vf. die Wellenlängenabhängigkeit der Photoleitfähigkeit von ungefärbten NaCl-Krystallen im Gebiet von 900—1350 Å. Beobachtet wurde zwischen 1300 u. 1350 Å ein Gebiet starker Absorption, in dem weder eine meßbare Photoleitfähigkeit noch ein photoelekt. Effekt nachweisbar war. Diese Tatsachen sind eine Bestätigung der oben angeführten Theorie. Bei Wellenlängen unterhalb 1300 Å beginnt die Photoleitfähigkeit u. tritt ein photoelekt. Effekt auf; beide zeigten Dublettstruktur. Die Photoleitfähigkeit steigt plötzlich beim zweiten Absorptionsmaximum im Absorptionsspektr. u. zeigt eine Struktur, welche die Energieniveaus über den Grundzustand verlegt. (Physic. Rev. [2] **66**, 220—23. 1/15. 10. 1944. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.) GOTTFRIED. 165

Rudolph Ferriehs und Ruth Warminsky, *Die Messung von β - und γ -Strahlen durch inneren Photoeffekt in Kristallphosphoren*. Photoleitende Cadmiumsulfid-Einkristalle von 10 mm Länge, 0,1 mm Dicke u. einem wirksamen Zwischenraum von $10 \cdot 0,3 \text{ mm}^2$ zwischen zwei aufgedampften Al-Elektroden ergaben bei einer Feldstärke von 600 V/cm bei β -Bestrahlung mit einem 10 mg-Ra-Präp. einen Photostrom von $3,9 \cdot 10^{-8}$ A; die γ -Strahlen des gleichen Präp. ergaben einen Photostrom von $1,7 \cdot 10^{-8}$ A. Die Vorzüge für die Kernphysik u. die Anwendbarkeit als Bildfängerröhre mit halbleitendem Dielektrikum für β - u. γ -Strahlen u. als „Elektronen-“ oder „ γ -Quantenzählkristall“ werden angedeutet. (Naturwiss. **33**, 251. 30/10. 1946. Berlin-Dahlem, KWI für Physikal. Chem. u. Elektrochem.) W. BROSER. 165

Max Born, *Zur Quantentheorie der Pyroelektrizität*. BOGUSLAWSKI fand in seiner elementaren Theorie für die Temperaturabhängigkeit der Pyroelektrizität ein T⁴-Gesetz. Messungen von ACKERMANN bis zu tiefen Temp. ergaben ein T²-Gesetz. Vf. zeigt, daß es ein Fehler der ursprünglichen Rechnung war, die Atome oder Ionen mit einer starren Struktur anzunehmen. Unter Berücksichtigung der Deformation der die Kerne umgebenden Elektronenwolke ergibt sich ein T²-Gesetz. (Rev. mod. Physics **17**, 245—51. Apr./Juli 1945. Edinburgh, Univ.) WEISS. 165

H. Ekstein, *Freie Schwingungen anisotroper Körper*. Vf. berechnet näherungsweise piezoelekt. erregte Schwingungen in Kristallen u. vergleicht die Lösung mit Versuchsergebnissen anderer Autoren. (Physic. Rev. [2] **66**, 108—18. 1/15. 9. 1944. Kansas City, Mo., Commercial Equipment Co., Res. Labor.) ROEDER. 165

Hans Jaffe, *Berechnung des piezoelektrischen Effektes in Ionengittern vom Zinkblendetyp*. Berechnet wurde der piezoelekt. Koeff. e_{14} für einen Ionenkristall vom ZnS-Typ. Mit der Annahme, daß durch die angelegte Zugspannung der Abstand zwischen nächsten Nachbarn nicht geändert wird, ist die relative Verschiebung zwischen den positiven u. negativen Ionen vollständig bestimmt, u. die resultierende Polarisation ist $P_z = e_{14} \cdot x_y = ne/a^2 \cdot x_y$, worin ne die Ladung pro Ion u. a die Gitterkonstante bedeutet. Für einen Zinkblendekristall mit $a = 5,43 \text{ Å}$ ergab sich $e_{14} = 1,08 \text{ Coul/m}^2$ für $n = 2$. (Physic. Rev. [2] **66**, 357—58. 1/15. 12. 1944. Brush Development Company.) GOTTFRIED. 165

Robert J. Maurer, *Abweichungen von den stöchiometrischen Verhältnissen in Cupro-jodid*. Mit Hilfe einer Quarzmikrowaage wurde die Absorption von Jod durch Cupro-jodid untersucht. Gefunden wurde, daß sich bei 132,1° die Konz. des absorbierten Jods änderte gemäß der Quadratwurzel des Joddampfes, der sich im Gleichgewicht mit der Jodidprobe befindet. Aus der Temperaturabhängigkeit der Rk. bei konstantem Joddampfdruck ergab sich pro absorbiertes Jodatome eine Reaktionswärme von 0,24 eV. Hierauf wurde die elektr. Leitfähigkeit von Cupro-jodid in Abhängigkeit von der Temp. u. dem Gleichgewichtsdruck des J₂ gemessen. Von NAGEL u. WAGNER (Z. physik. Chem., Abt. B 25. [1934.] 71) war gezeigt worden, daß, wenn Cupro-jodid bei konstanter Temp. im Gleichgewicht mit Joddampf ist, die Leitfähigkeit eine komplizierte Funktion des Joddampfdruckes ist. Nach den Verss. des Vf. ist der von NAGEL u. WAGNER angegebene Mechanismus nicht zutreffend; die Leitfähigkeit des Cupro-jodids bei 132,1° ändert sich angenähert mit der $\frac{4}{3}$ -Potenz der Konz. des absorbierten Jods. (J. chem. Physics 13. 321—26. Aug. 1945. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Labor. for Insulation Res.)

GOTTFRIED. 165

A. van Itterbeek und A. de Bock, *Messungen über den elektrischen Widerstand dünner Wismut-schichten unter der Einwirkung eines Magnetfeldes bei tiefen Temperaturen*. Herst. von 100 μ bis 300 μ dicken Bi-Schichten auf Glas durch Kathodenzerstäubung in H₂-Atmosphäre von 10⁻² mm Hg. Messung des elektr. Widerstandes bei Raumtemp. u. bei 90° K in Magnetfeldern von 0—21 400 Gauß ergibt: Der Temperaturkoeff. des Widerstandes wächst mit zunehmender Schichtdicke von $-3 \cdot 10^{-3}$ auf $-6 \cdot 10^{-3}$. Die magnet. Widerstandsänderung ist bei tiefen Temp. wesentlich größer (0,6% bei dünner Schicht, 33% bei dicker Schicht, 20 000 Gauß) als bei Raumtemp. (0,4% bzw. 9%). Die Bi-Schichten verhalten sich also wie Halbleiter. (Ann. Physique [11] 20. 636—46. Nov./Dez. 1945. Louvain, Belg., Centre d'étude sci. et techn. du froid.)

W. MAIER. 165

Andrew Gemant, *Potentialmessungen an Silber-Konzentrationsketten mit Flüssigkeiten niedriger Dielektrizitätskonstante*. Die Arbeit dient der Erforschung von Natur u. Eig. der Ionen, die Elektrolyte in Lösungsmitteln mit niedriger DE. bilden. Vf. verwendet Konzentrationszellen aus Ag u. AgCl-Elektroden u. Fl., deren DE. kleiner ist als 2,6 bei einer spezif. Leitfähigkeit um 10⁻¹¹. Diese Verss. werden durch Leitfähigkeitsmessungen an den verwendeten Lösungsmitteln ergänzt. Die Meßergebnisse ermöglichen die Berechnung von Näherungswerten für die Dissoziationskonstanten u. die Überführungszahlen der Elektrolyte für verschied. Kombinationen von Elektrolyten u. organ. Lösungsmitteln. (J. chem. Physics 10. 723—30. Dez. 1942. Detroit, Edison Co.)

SEIDEL. 171

—, *Vergleichende Messungen an Platin- und Palladium-Wasserstoff-Elektroden in wäßrigen Lösungen von saurem Kaliumphthalat*. Wegen der schlechten Erfahrungen betreffs Reproduzierbarkeit von Potentialen der Elektrode Pt, H₂ in Pufferlsgg. gegen Kalomelektroden, die man häufig bei Eichung von μ -Meßgeräten gemacht hat, wird auf eine Veröffentlichung von HAMER u. ACREE (C. 1945. II. 351) hingewiesen. Es handelt sich um Unterss. der Reproduzierbarkeit von H-Elektroden in Lsgg. von saurem K-Phthalat u. verschied. Gemischen von o-Phthalsäure u. KOH bei 0—60°. Anstatt Verwendung von Kalomelzellen steht die Lsg. in direktem Kontakt mit einer Ag, AgCl-Elektrode, wodurch eventuelle Überführungspotentiale ausgeschaltet werden. Pd-Elektroden zeigten bessere Konstanz der EK. sowie geringere Empfindlichkeit gegen die Art der Vorbehandlung als solche aus Pt. Diese Unterschiede können aus der verschied. katalyt. Aktivität von Pd u. Pt erklärt werden. (J. Franklin Inst. 238. 213—14. Sept. 1944.)

SEIDEL. 171

Roland Gauguin, *Potentiometrisches Studium der reduzierenden Wirkung von Rhodanidionen*. Die Oxydation des Rhodanions verläuft nach $\text{SCN}' + 4\text{H}_2\text{O} - 6e \rightarrow \text{SO}_4'' + \text{CN}' + 8\text{H}'$. In dieser Arbeit wird seine reduzierende Wrkg. untersucht. Zunächst wurde das Oxydoreduktionspotential in Rhodanidlsgg., teils rein, teils mit geringen Mengen J oder Permanganat versetzt, studiert. In allen 3 Fällen wurden übereinstimmende Resultate erzielt. Das Oxydoreduktionspotential ist unabhängig von der Konz. an SO_4'' - u. CN' -Ionen. Betreffs des Einfl. des pH u. der Konz. an SCN' -Ionen ergeben sich für das Oxydoreduktionspotential folgende Abhängigkeiten:

$$\begin{array}{ll} \text{pH} > 7 & E = 1,12 + R T/6 F \log [\text{H}']^8 [\text{SCN}'] \quad V \\ \text{pH} < 5 & E = 0,57 - R T/F \log [\text{SCN}'] \quad V \end{array}$$

Im Zwischengebiet pH 5—7 zeigt sich kontinuierlicher Übergang. Ferner wurde die Oxydation von Rhodanid mit 4-wertigem Cer u. Permanganat untersucht. Dabei zeigte sich, daß infolge der Langsamkeit der Rkk. die Oxydation von Rhodanid niemals vollständig verläuft, was eine Fehlerquelle für oxydimetr. Bestimmungen von Rhodanid bedeutet. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 42. 136—48. Okt./Nov./Dez. 1945. Ecole de Phys. et Chim. Industrielles, Labor. de Chim. Analyt.)

SEIDEL. 171

H. F. McMurdie, D. N. Craig und G. W. Vinal, *Arbeiten über die Gleichgewichtsreaktionen in der Leclanché-Zelle*. Die Rkk. in der Zelle sind weitgehend vom p_H -Wert abhängig. In saurer Lsg. bilden sich lösl., in alkal. Lsg. unlösl. Salze. Im ersteren Fall ist der p_H -Einfl. auf die Badspannung 0,12 V/ p_H -Einheit, in alkal. Lsg. 0,06 V/ p_H -Einheit. Infolge Anreicherung von ZnO in dem Elektrolyten bildet sich zunächst $ZnCl_2 \cdot 2 NH_3$, bis schließlich 4 $Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2$ auftritt. Der Einfl. von Mn-Salzen führt zu $Mn_2O_3 \cdot H_2O$ bzw. $Mn_2O_3 \cdot ZnO$ (Hetairolith). Diese Bldg. nimmt mit steigendem NH_4OH -Geh. zu. (Trans. electrochem. Soc. 90. Preprint 31. 1946.) J. FISCHER. 171

Ralph Wehrmann und L. F. Yntema, *Die Elektrochemie der Bäder geschmolzener Aluminiumhalogenverbindungen*. III. Mitt. Bromidbäder. (I. u. II. vgl. J. physic. Chem. 46. [1942.] 344.) Vff. bestimmen bei 218° die Zersetzungsspannung (I) einiger Schwermetallbromide in 1 mol-%ig. Lsgg. in Al-Bromid-Alkalibromid- u. in Al-Chlorid-Alkalibromid-Schmelzen u. die Abscheidungsspannung (II) der Schwermetalle aus den gleichen Schmelzen gegen eine Al-Bezugselektrode. Aus den reinen Bromidbädern erhielten sie folgende Werte (in V): Al: I 1,61, II -0,02; H: I 0,53, II 1,05; Cu: I 1,17, II 0,41; Ag: I 1,22, II 0,37; Zn: I 1,56, II 0,05; Hg: I 0,99, II 0,66; Hg-Reduktionspotential: I 0,57, II 1,02; Pb: I 1,45, II 0,17; Bi: I 1,27, II 0,31; Bi-Reduktionspotential: I 0,76, II 0,82. — In Chlorid-Bromid-Schmelzen wurden folgende Werte erhalten: Al: I 1,71, II 0,02; Ag: I 1,12, II 0,58; HgCl: I 0,88, II 0,85; Reduktionspotential: Hg⁺⁺-Hg⁺: I 0,64, II 1,04; HgBr: I 0,87, II 0,85; Reduktionspotential: I 0,01, II 1,07. (J. physic. Chem. 48. 259-68. Sept. 1944. St. Louis, Mo., Univ., Dep. of Chem.) GABRIELE GÜNTHER. 172

Ralph G. Verdick und L. F. Yntema, *Die Elektrochemie der Bäder von geschmolzenen Aluminiumhalogenverbindungen*. IV. Mitt. (III. vgl. vorst. Ref.) Die Unterss. über Zersetzungsspannungen (I) u. Abscheidungsspannungen (II) 1 mol-%ig. Lsgg. von Metallchloriden in Schmelzen von Al-Alkalichloriden werden an weiteren Metallen fortgesetzt. Bei 156° werden folgende Werte gefunden (in V): Ga: Ia 1,22, IIa 0,83 (Reduktionspotential); Ib 1,26 (2,0), II 0,20; Tl: I 2,06, II 0,01; Ge: I 1,58, II 0,51; Sn: Ia 1,61, IIa 0,48 (bei niedrigeren Stromdichten), Ib 1,62, IIb 0,43 (bei höheren Stromdichten); Pb: I 1,74, II 0,36; Ti: I 2,11, II -0,05; Ag: I 1,09, II 0,98; Sb: I 1,09, II 0,95; Bi in Bi₂O₃: Ia 1,01, IIa 1,11 (Reduktionspotential), Ib 1,62, IIb 0,51; Bi in BiOCl: II 1,08 (Reduktionspotential); V in K₂VO₂F₃: I 2,20, II -0,11; V in V₂O₅: I 2,19, II -0,07; Nb in Nb₂O₅: II +0,03; Nb in K₂NbF₇: I 2,10, II +0,01; Ta: II 0,84 (Reduktionspotential); Ta in K₂TaF₇: Ia 1,31, IIa 0,84 (niedrigere Stromdichten), Ib 2,16, IIb 0,00 (höhere Stromdichten); Ta in Ta₂O₅: I 2,11, II -0,02; Te: Ia 0,60, IIa 1,47 (Reduktionspotential), IIb 1,07. Die erhaltenen Werte werden mit denen anderer Autoren verglichen. II ist das Elektrodenpotential des Metalls in einer 1 mol-%ig. Lsg. bezogen auf das Potential des Al in reiner 66 mol-%ig. Lsg., während I die Zersetzungsspannung einer 1 mol-%ig. Lsg. des Metallchlorids darstellt. (J. physic. Chem. 48. 268-79. Sept. 1944. St. Louis, Mo., Univ., Dep. of Chem.) GABRIELE GÜNTHER. 172

Scott Anderson, *Mechanismus der elektrolytischen Oxydation von Aluminium*. Wenn eine Al-Platte als Anode in gewisse Elektrolyte getaucht wird, bildet sich auf ihrer Oberfläche eine Oxydschicht u. trennt das Metall u. den Elektrolyten. Weitere Oxydation kann nur so vor sich gehen, daß entweder Al- oder O-Ionen diese Sperrschicht durchdringen. Es wird ein Reaktionsmechanismus erwogen, bei welchem von 3 Al-Ionen eines vom Metall zum Elektrolyten diffundiert, während die anderen beiden unter Erweiterung des Oxydgitters darin weitere Al-Lagen bilden. Die dazu erforderlichen O-Schichten werden aus dem Oxyd geliefert. Die dort entstandenen O-Ionen-Leerstellen diffundieren in die Grenzfläche Oxyd/Elektrolyt. Dieser Mechanismus erklärt die große Haftfestigkeit des Überzuges u. ermöglicht es, das Gewichtsverhältnis zu gebildetem Oxyd u. umgesetztem Metall sowie weitere Eigg. anzugeben. (Physic. Rev. [2] 65. 351. 15/6. 1944. Carleton Coll.) SEIDEL. 172

A₃. Thermodynamik. Thermochemie.

Paul C. Cross und Hartley C. Ekstrom, *Der dritte Hauptsatz der klassischen Thermodynamik*. Eine Definition des dritten Hauptsatzes muß so beschaffen sein, daß sie allgültig ist u. als Grundlage einer Weiterentwicklung dienen kann, ferner muß sie die bisher bekannten Definitionen implizit enthalten. Die hier gegebene Definition als partieller Differentialquotient hat den Vorteil, bei vielen Anwendungen des dritten Hauptsatzes direkt benutzbar zu sein, sie schließt das Grenzverh. der Entropie als Funktion der Zustands- u. Zusammensetzungsvariablen für $T \rightarrow 0^\circ K$ ein, bes. wird dadurch der dritte Hauptsatz zum Gesetz erhoben. Behandelt werden einige Anwendungen des dritten Hauptsatzes, die Abhängigkeit der Entropie von der Temp., das NERNSTsche Wärmethorem, die sogenannte absol. Entropie, scheinbare Ausnahmen vom NERNSTschen Wärme-

theorem u. die Unerreichbarkeit des absol. Nullpunkts. (J. chem. Physics 10. 287—91. Mai 1942. Providence, R. I., Univ.)
SCHÜTZA. 179

A. F. Richter, *Über die obere Temperaturgrenze*. Ergänzung der Arbeit von PTÁČEK (C. 1939. II. 3540; 1943. I. 2575) über diesen Gegenstand mit eigenen Überlegungen u. Zitaten älterer Literatur. (Chem. Obzor 18. 101—02. 30/6. 1943.)
ROTTER. 179

T. Alfrey und H. Mark, *Statistische Mechanik binärer Mischungen*. Die Konfiguration einer bin. Mischung wird nicht durch die Art der Besetzung einzelner Gitterpunkte, sondern durch die Besetzung von Punktpaaren beschrieben. Vf. nimmt an, daß die gesamte Wechselwirkungsenergie des Gitters als Summe von Energietermen dargestellt werden kann, von denen jeder einem Punktpaar angehört. Die Verteilungsfunktion u. damit die wahrscheinlichsten Zustände ergeben sich daraus direkt. (J. chem. Physics 10. 303—04. Mai 1942. Brooklyn, N. Y., Brooklyn Polytechnic Inst.)
WEISS. 179

F. Kottler, *Statistische Mechanik binärer Mischungen*. Vf. sagt, daß ALFREY u. MARK zwei Fehler in ihrem Aufsatz (vgl. vorst. Ref.) unterlaufen seien. Sie hätten fälschlich angenommen, daß die Gesamtzahl der Paare A B proportional der Zahl der ausgesuchten A B-Paare sei, während dies wegen Überlappung der Paare nicht der Fall sei. Außerdem sei das Ersetzen der Verteilungsfunktion durch ihr größtes Glied nicht hinreichend begründet. (J. chem. Physics 11. 153—55. März 1943. Rochester, N. Y., Eastman Kodak Co., Res. Labor.)
WEISS. 179

T. Alfrey und H. Mark, *Statistische Mechanik binärer Mischungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. widerlegen die Einwände von KOTTLER in dem vorst. Ref. zu ihrem Aufsatz (vgl. vorvorst. Ref.). (J. chem. Physics 11. 496. Okt. 1943. Brooklyn, N. Y., Polytechnic Inst.)
WEISS. 179

Arthur Tobolsky, *Eine systematische Methode zur Erlangung von Beziehungen zwischen thermodynamischen Differentialkoeffizienten*. Es wird eine einfache systemat. Meth. zur Erlangung von Beziehungen zwischen thermodynam. Größen angegeben. Die Meth. ist auf jede gewünschte Zusammenstellung unabhängiger Variabler anwendbar, ferner kann sie zur Ableitung der Funktionen von thermodynam. Variablen benutzt werden. (J. chem. Physics 10. 644—45. Okt. 1942. Princeton, N. J., Univ.)
SCHÜTZA. 179

A. V. Tobolsky und P. J. Blatz, *Thermodynamik linear assoziierter Systeme*. Die gitterthermodynam. Betrachtungsweise stabiler Kettenpolymere nach HUGGINS (J. Amer. chem. Soc. 64. [1942.] 1712) wird allg. auf die reversible Assoziation ausgedehnt, so auf assoziierte Fl. (Alkohol) u. Lsgg. assoziierter Stoffe in nicht assoziierten Fl. (Äthanol-Toluol). Es wird eine Verteilungsfunktion aufgestellt, in die folgende Größen eingehen: Anzahl u. Schwingungsverteilungsfunktion für jedes nicht assoziierte Lösungsmittelmol., sowie beide Größen für jeden Kettenbaustein, die Gesamtzahl der Grundbausteine des Gelösten (assoziiert u. nichtassoziiert), die Symmetriezahl des Gelösten, die Koordinationszahl der Gitterabstände, die Assoziations- u. Mischungswärme nach VAN LAAR, sowie zwei Konstanten, deren Bedeutung diskutiert wird. (J. chem. Physics 13. 379—80. Sept. 1945. Princeton, N. J., Frick Chemical Labor.)
WIECHERT. 179

Paul J. Flory, *Thermodynamik verdünnter Lösungen von hochpolymeren Stoffen*. Die mittels der statist. Mechanik auf Grund gittermäßiger Betrachtungsweise bei den hochpolymeren Stoffen abgeleiteten Eigg. stimmen für das Gebiet der hochverd. Lsgg. nicht mit den gemessenen überein. Die gemessene red. molare Entropie u. der red. osmot. Druck liegen tiefer als die theoret. Werte. Die Abweichungen beruhen auf der fälschlichen Annahme, daß die Gitterplätze durch die einzelnen Kettenbausteine nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit belegt sind. Vielmehr herrscht in hochverd. Lsgg. eine diskontinuierliche Verteilung. Übereinstimmend hiermit ist auch der VAN LAARsche Ausdruck für die Mischungswärme in diesem Konzentrationsbereich nicht gültig. In dem erfüllten Raum finden sich Bereiche, die von völlig regellos geknäuelten Polymermoll. erfüllt sind, u. in ihnen ist die Zahl der Gitterplätze, die von Kettenbausteinen belegt werden, ausschließlich abhängig von der Konfiguration des Polymeren, unabhängig von der Durchschnittskonzentration. Daneben finden sich Bereiche von reinem Lösungsmittel. Auf Grund dieser Theorie werden die mathemat. Ansätze neu entwickelt. Die Neigung der Kurve osmot. Druck gegen Konz. kann in Beziehung gesetzt werden zu dem Verhältnis Raumbedarf des geknäuelten Polymeren in Lsg. zu dem Molekularvolumen. Diese Größe ergibt sich aus Viscositätsmessungen u. ist nur wenig vom Molgewicht abhängig. Da die geschilderten Abweichungen abhängig sind von der Konfiguration des Polymeren, so lassen sie Schlüsse auf dessen Gestalt zu, was am Beispiel des Serumalbumin u. Hämoglobin näher ausgeführt wird. (J. chem. Physics 13. 453—65. Nov. 1945. Akron, O., Goodyear Tire & Rubber Co., Res. Labor.)
WIECHERT. 179

O. Redlich und P. W. Schutz, *Die Thermodynamik azeotroper Lösungen*. I. Mitt. Gleichgewichtsverschiebung in binären Systemen. Die beiden thermodynam. Gleichungen, welche

die 3 azeotropen Variablen — Zus., Druck u. Temp. — in einem bin. Syst. miteinander verknüpfen, werden mit Hilfe der üblichen thermodynam. Größen ausgedrückt unter der einzigen einschränkenden Vereinfachung, daß der Dampf wie ein Gemisch idealer Gase behandelt werden darf. Die azeotropen Kurven für Temp. u. Zus. hängen in charakterist. Weise davon ab, ob eine oder beide Komponenten n. oder dissoziiert oder assoziiert sind. Verd. azeotrope Lsgg. eines dissoziierenden Stoffes gehören unbedingt zum Typ mit Dampfdruck-Minimum. Die Neigung der azeotropen Temp.-Zus.-Kurve nimmt unbegrenzt ab oder zu mit sinkender Konz. allein bei verd. Lsgg. mit dissoziierender Komponente. Für die Temp., bei der beide reinen Komponenten den gleichen Dampfdruck besitzen, wird die Bezeichnung „isobare Temp.“ vorgeschlagen. Die Neigung in der azeotropen Zus.-Temp.-Kurve ist bei der isobaren Temp. steil, falls beide Komponenten nur geringe Abweichungen von der TROUTONschen Regel zeigen. Wenn die azeotrope Temp.-Zus.-Kurve für ein Syst. mit einem Maximum (Minimum)-Dampfdruck sich zu einer reinen Komponente erstreckt, dann stellt diese Komponente die leichter (schwerer) flüchtige dar. Diese Regel trifft für die obere u. untere Grenze im azeotropen Temperaturgebiet zu. Zusammen mit der Tatsache, daß dieser Bereich die isobare Temp. einschließt, liefert diese Regel einen bequemen Hinweis für den Richtungsverlauf der Kurve. (J. Amer. chem. Soc. 66, 1007—11. Juni 1944. Pullman, Washington State Coll. u. New York, Columbia Univ.) HENTSCHEL 179

A₄. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

D. N. Broad und A. G. Foster, *Die Sorption kondensierbarer Dämpfe an porösen festen Körpern*. II. Mitt. *Die Gültigkeit der Regel von GURWITSCH*. (I. vgl. C. 1932. II. 3068.) Die Isothermen von Essigsäure, Aceton, Diisopropyläther, Dioxan, n-Hexan, Morphin, n-Octan, Toluol u. Triäthylamin werden an SiO₂-Gel bei 25° bestimmt. Die bei Sättigung adsorbierten Mengen nehmen mit steigendem Mol.-Radius ab. Die beobachteten Werte können unter der Annahme, daß das Adsorbens sich verjüngende Capillaren enthält, erklärt werden. Für diese Systeme verliert die Regel von GURWITSCH ihre Gültigkeit; es wird gezeigt, daß sie ein spezieller Fall einer allgemeineren Beziehung ist. Die Zahl der in monomol. Schichten vorhandenen Moll. fällt ebenfalls mit steigendem Mol.-Radius. (J. chem. Soc. [London] 1945. 366—71. Juni. Strand, King's Coll. u. Gillingham, Medway Technical Coll.) SCHÜTZA 207

A. Graham Foster, *Isothermen bei niedrigen Drucken und Sorptionswärmen*. Es wird eine neue Meth. zur Eichung eines PIRANI-Manometers beschrieben, wobei der Druck kondensierbarer Dämpfe bis herauf zu 0,5 mm gemessen wird. An SiO₂-u. Fe₂O₃-Gel werden die Sorptionsisothermen von W., A., Toluol, Dioxan, n-Octan u. CCl₄ bei 25° bestimmt; sie alle geben die lineare Beziehung von p/c gegen p entsprechend der LANGMUIRSchen Theorie. Die Berechnung der in monomol. Schichten vorhandenen adsorbierten Mengen entspricht den früher bei höheren Drucken erhaltenen Werten. Die Sorptionswärmen werden nach CLAUDIUS-CLAPEYRON berechnet u. in Übereinstimmung mit den Werten gefunden, die sich aus der statist. Theorie für die Konstante der LANGMUIRSchen Gleichung ergeben. Die den Sorptionsvorgang begleitenden Entropieänderungen werden gleichfalls berechnet; sie stehen mit der Vorstellung in Übereinstimmung, daß sich die adsorbierten Moll. als dreidimensionale Oscillatoren verhalten. Die Werte sind in der gleichen Größenordnung wie beim Übergang des Dampfes zur n. Flüssigkeit. (J. chem. Soc. [London] 1945. 360—66. Juni. Gillingham, Medway Technical Coll.) SCHÜTZA 207

D. N. Broad und A. G. Foster, *Vergleichsisothermen von Wasser und Deuteriumoxyd an porösen festen Körpern*. Die Adsorptionsisothermen von W. u. D₂O an SiO₂-u. Fe₂O₃-Gel u. an Aktivkohle bei 25° werden miteinander verglichen. Die relativen Druck-Volumen-Kurven sind für beide Fl. an den untersuchten Adsorbentien identisch. Die Ergebnisse stützen, insgesamt genommen, die Capillartheorie, jedoch zeigen sich im Verh. von W. an Aktivkohle einige Anomalien. (J. chem. Soc. [London] 1945. 372—75. Juni. Strand, King's Coll.) SCHÜTZA 207

William D. Harkins und George Jura, *Ein absolutes Verfahren zur Bestimmung der Oberfläche feiner Kristallpulver*. (Vgl. C. 1946. I. 1535.) Bei dem bes. für TiO₂ entwickelten Verf. wird das betreffende Pulver nach vollständigem Entgasen im Vakuum bei konstanter Temp. mit dem Dampf einer Fl. in Berührung gebracht, die mit dem festen Stoff den Randwinkel bilden muß. Nach Einstellung des Gleichgewichtes, das einige Tage erfordern kann, wird das mit einem Oberflächenfilm überzogene Pulver in einem empfindlichen Calorimeter mit einem größeren Vol. der gleichen Fl. in Berührung gebracht. Die in erg/g gemessene Wärmemenge, dividiert durch die Gesamtoberflächenenergie der Fl. (für W. 118,5 erg/cm² ergibt die spezif. Oberfläche des Pulvers. Das Verf. beruht auf der Vorstellung, daß die Oberfläche eines solchen durch Adsorption aus gesätt. Dampf ge-

bildeten Duplexfilms mit einem Randwinkel = 0 genau die Oberflächenenergie der Fl. selbst aufweist. (J. chem. Physics 11. 430. Sept. 1943. Chicago, Ill.) HENTSCHEL 207

George Jura und William D. Harkins, *Eine neue, in einem weiten Druckbereich geltende Adsorptionsisotherme*. (Vgl. vorst. Ref.) Auch für kondensierte Oberflächenfilme auf festen Stoffen gilt die für Fl. abgeleitete Beziehung für den Druck-Flächenbedarf: $\pi = b - a \cdot \sigma$, doch ist der Oberflächenfilm nur bei niedrigen π -Werten monomolekular. Die Gleichung läßt sich in die äquivalente Beziehung $\log(p/p_0) = B - A/v^2$ umformen, mit den unmittelbar gemessenen Größen p u. v . Mit dieser Gleichung werden für nicht zu hohe Drucke die experimentellen Ergebnisse der Adsorption von N₂ an Anatas u. porösen Adsorbentien besser als mit der B.E.T.-Isotherme wiedergegeben. (J. chem. Physics 11. 430—31. Sept. 1943. Chicago, Ill.) HENTSCHEL 207

William D. Harkins und George Jura, *Ein Adsorptionsverfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche eines festen Stoffes ohne Annahme der Flächenbeanspruchung eines Moleküls und die von den Stickstoffmolekülen auf der Oberfläche fester Stoffe eingenommene Fläche*. (Vgl. vorst. Ref.) Es läßt sich zeigen, daß in der Gleichung $\log(p/p_0) = B - A/v^2$ beim Auftragen in halblogarithm. Netz A die Neigung einer Geraden u. \sqrt{A} der spezif. Oberfläche des festen Adsorbens proportional ist. Aus den Messungen der Adsorption von Stickstoff an einer großen Zahl fester, poröser Adsorptionsmittel errechnet sich als mittlerer Flächenbedarf für das N₂-Mol. 16,2 Å², in prakt. Übereinstimmung mit dem aus der D. des fl. N₂ bestimmten Wert. (J. chem. Physics 11. 431—32. Sept. 1943. Chicago, Ill.) HENTSCHEL 207

William D. Harkins und George Jura, *Die Ausdehnung der Anziehungsenergie eines festen Stoffes auf eine benachbarte Flüssigkeit oder einen Oberflächenfilm und die Abnahme der Energie mit der Entfernung*. (Vgl. vorst. Ref.) Zur Entscheidung der Frage, ob die auf einer festen Oberfläche adsorbierte Substanz in monomol. oder polymol. Schicht vorliegt, wird unter Verwendung von TiO₂ als Adsorbens u. N₂ bei -195,8° sowie W. bei 25° eine kurz skizzierte calorimetr. Meth. der Messung der Emersionsenergie benutzt. Die experimentellen Ergebnisse sprechen eindeutig für eine polymol. Bedeckung. (J. chem. Physics 11. 560—61. Dez. 1943. Chicago, Ill.) HENTSCHEL 207

George Jura und William D. Harkins, *Die Beziehungen zwischen der Adsorptionsenergie eines Dampfes an einen festen Stoff und der Immersion des festen Stoffes in eine Flüssigkeit*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Adsorptionswärme eines Dampfes an der Oberfläche eines festen Stoffes kann im allg. genauer aus der Immersions- u. Kondensationswärme als durch direkte oder indirekte Verff. aus Adsorptionsverss. ermittelt werden. Es wird eine Gleichung abgeleitet, die sich von den früheren durch Berücksichtigung eines Gliedes für die Immersionswärme des festen Adsorbens unterscheidet. (J. chem. Physics 11. 561—62. Dez. 1943. Chicago, Ill.) HENTSCHEL 207

William D. Harkins und George Jura, *Die Oberfläche fester Stoffe. X. Mitt. Die Reichweite der Anziehungsenergie eines festen Stoffes in einer angrenzenden Flüssigkeit oder einem Film, die mit der Entfernung abnehmende Energie und die Filmdicke*. Fast alle bisher untersuchten Filme, die an Oberflächen nichtporöser fester Stoffe adsorbiert sind, bestehen bei hohen Dampfdrücken wenig unterhalb der Sättigung aus zahlreichen Molekül-Lagen. Es wird erstmalig eine Best. des Einfl. auf die intermol. Anziehung (in Energieeinheiten) zwischen einem festen Stoff u. einer angrenzenden Fl. oder einem adsorbierten Film vorgenommen. Diese Wechselwirkungsenergie erfährt einen Abfall, der im wesentlichen nach einer Exponentialfunktion des Abstandes erfolgt. Bei 25° beträgt die Verdampfungswärme des W. 10540 cal/Mol. Liegt jedoch das W. als monomol. Schicht auf der sonst reinen Oberfläche des TiO₂ (als Anatas), so erhöht sich die Verdampfungswärme um 62% oder 6550 cal/Mol. Für die 2. Molekül-Lage der Adsorptionsschicht red. sich dieser Anstieg auf 13% oder 1380 cal/Mol u. für die 3. Lage auf 4% bzw. 450 cal/Mol, während für die 4. u. 5. Lage die Werte in der Größenordnung von 80 bzw. 40 cal/Mol liegen. Aus diesen Energiewerten ist zu entnehmen, daß der Film des an TiO₂ adsorbierten W. eine Mindestdicke von 5 Molekül-Lagen erreicht, bevor Sättigung des Dampfes erreicht wird. Messungen der Filmdicke eben unterhalb der Sättigung zeigen, daß dieses Verf. berechtigt ist, da die erreichte Dicke über 15 Å (5 Molekülschichten) beträgt. Für N₂ bei -195,6° beträgt die gemessene Dicke 36 Å oder 10 Molekül-Lagen. Nichtpolare adsorbierte Stoffe erreichen beträchtliche Dicke; so erreicht n-Butan bei 0° eine Dicke von 64 Å, während die Dicke der ersten Molekül-Lage nur ca. 4 Å beträgt, da die Moll. flach auf der Oberfläche liegen. Jedoch ist in der 6. oder 7. Molekülschicht der Orientierungsgrad geringer, u. in der Oberfläche des Films dürfte prakt. die gleiche Orientierung herrschen wie an der Oberfläche des fl. Butans bei gleicher Temperatur. Die Dicke dieses Films beträgt ca. 11—12 Molekül-Lagen. Diese Ergebnisse stehen in Widerspruch zu der Theorie von LANGMUIR über das ausschließliche Auftreten monomol. Adsorptionsfilme bei der Sätti-

gung hinreichend nahen Drucken. Sie zeigen auch, daß die von manchen Forschern vertretene Theorie einer monomol. Bedeckung kombiniert mit der Capillarkondensation, nicht richtig ist. Sie zeigen jedoch nicht, daß es überhaupt keine monomol. Adsorption gibt u. stehen auch nicht in Widerspruch zu der Vorstellung vom Auftreten einer Capillarkondensation bei porösen Stoffen. An glatten Oberflächen adsorbierte Filme erreichen meist eine größere Dicke als die an porösen Stoffen. Dies gilt jedoch nicht für die Adsorption von W. an hydrophoben festen Stoffen oder von Propylalkohol an Bariumsulfat. Die durch die vorliegenden Ergebnisse gestützte Theorie der Adsorption steht in Übereinstimmung mit dem allg. Bild, das man sich auf Grund der multimolekularen Theorie von BRUNAUER, EMMETT u. TELLER (B. E. T.) macht. Dabei wird auf die Unrichtigkeit einer der Grundannahmen dieser Theorie hingewiesen, nämlich daß die Verdampfungsenergie der 2. adsorbierten Molekül-Lage nicht größer sei als die Verdampfungsenergie der Fl. oder $E_2 = E_1$. Dies soll keine abträgliche Kritik dieser Theorie sein, da diese Annahme von den Autoren nur eingeführt wurde, um eine einfache Isothermengleichung mit 2 Konstanten zu erhalten. Die nach ihrer vereinfachten Theorie wiedergegebenen spezif. Oberflächen sind überraschend richtig, aber die Energiewerte für E_1 — E_1 sind zu niedrig. So gibt z. B. die Theorie nach B. E. T. für E_1 — E_1 einen Betrag von 2100 cal/Mol, während man nach den experimentellen Ergebnissen der Vff. 6550 cal/Mol erhält. Der große Wert der B. E. T.-Isotherme liegt darin, daß sie die erste u. einzige Meth. zur Berechnung der Molekülzahl in einer völlig aufgefüllten monomol. Schicht liefert, wenn die Isotherme die gewöhnliche S-Form aufweist. Auch die Gleichung nach LANGMUIR gibt die Zahl der Moll. an, aber für nichtporöse Stoffe scheint ein Fall vorzuliegen, auf den sie anwendbar ist. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß die Capillarkondensation keine erhebliche Rolle bei der Sorption an kryst. pulverförmigen Stoffen, wie sie bei vorliegender Unters. benutzt wurden, spielen kann. (Vgl. auch C. 1945. II. 958.) (J. Amer. chem. Soc. 66. 919—27. Juni 1944. Chicago.) HENTSCHEL. 207

George Jura, E. H. Loeser, P. R. Basford und William D. Harkins, *Eine Umwandlung erster Ordnung bei der zweidimensionalen Verdampfung von n-Heptan auf Silberoberflächen*. Eine genaue Unters. der Adsorptionsisotherme für n-Heptan an Ag-Pulver ließ bei einem Druck von 0,019 mm u. einer Temp. von $14,90 \pm 0,05^\circ$ eine bisher nur auf Fl. beobachtete Umwandlung erster Ordnung erkennen. Als krit. Werte werden angegeben: für die Oberfläche zwischen 310 u. 2200 \AA^2 , für die krit. Temp. zwischen $288,1$ u. $298,1^\circ \text{ K}$ u. für den krit. Druck $> 0,18 \text{ Dyn/cm}$. (J. chem. Physics 13. 535—36. Nov. 1945. Chicago, Ill., Univ.) HENTSCHEL. 207

H. K. Livingston, *Die Übereinstimmung zwischen der Adsorptionsisotherme nach Brunauer-Emmett-Teller und der neuen Isotherme nach Jura und Harkins*. Vff. untersucht die Beziehung zwischen der BET-Isotherme, der ersten, gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ergebenden Isotherme, u. der neuen nach JURA u. HARKINS. Durch mathemat. Behandlung der beiden Ausgangsformeln (Einführung der GIBBSschen Gleichung) werden die Beziehungen nachgewiesen u. durch die Übereinstimmung mit den mathemat. Ergebnissen bestätigt, u. zwar für einen beachtlichen Druckbereich. Dieser Druckbereich ist am weitesten, wenn c die Werte von 10 — 250 hat, was für die meisten Systeme zutrifft. (J. chem. Physics 12. 466. Nov. 1944. Wilmington, Del., E. I. du Pont de Nemours & Co., Jackson Labor.) JÄGER. 207

B. Anorganische Chemie.

W. D. Bickford und J. A. Wilkinson, *Flüssiger Schwefelwasserstoff*. Die Darst. erfolgt aus CaS , MgCl_2 u. Wasser. — 10 g MgCl_2 u. 50 g CaS werden zu 500 cm^3 gesätt. MgCl_2 -Lsg. zugegeben. H_2S -Entw. beginnt beim Erwärmen des Gemisches auf 60° . Der entwickelte H_2S wird durch W. u. gesätt. BaCl_2 -Lsg. geleitet, über CaCl_2 u. P_2O_5 getrocknet u. mit CO_2 + Ae.-Kältegemisch kondensiert. F. — $82,9^\circ$; Kp. — $59,4^\circ$. Krit. Temp. $100,5^\circ$, krit. Druck 89 at ; Oberflächenspannung $25,43 \text{ Dyn}$, spezif. Leitfähigkeit $0,2 \cdot 10^{-9}$, DE. $8,6$ u. Viscosität $0,0041 \text{ Dyn/cm}$. (Inorg. Syntheses 1. 111—13. 1939.) TROFIMOW. 238

H. R. Allen und R. N. Maxson, *Sulfurylchlorid*. Die Darst. erfolgt kontinuierlich nach der Meth. von DANNEEL (Z. angew. Chem. 39. [1926.] 1553) aus SO_2 u. Cl_2 mit Kohle als Katalysator. — Ein Gemisch aus äquimol. Mengen von SO_2 u. Cl_2 wird in einem Kühlerrohr über akt. Kohle geleitet u. das gebildete Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 , nach Kühlen aufgefangen. Ausbeute 96 — 97% . Farblose Fl., Kp. $69,2^\circ$; $D_0 = 1,7045$. (Inorg. Syntheses 1. 114—17. 1939.) TROFIMOW. 238

Harold Hibbert und J. C. Pullman, *Thionylbromid*. Die Darst. erfolgt durch Einleiten von trockenem HBr in SOCl_2 . — In $50 \text{ cm}^3 \text{ SOCl}_2$ wird bei 0° $12 \text{ Stdn. lang HBr}$ eingeleitet u. die gebildete rote Fl. im Vakuum dest., Kp.₆₂ 69 — 70° . Thionylbromid,

SOBr₂, wird durch Redest. gereinigt. Kp.₂₀ 48°, rotgelbe Fl., D.₂₀ = 2,688; F. -52°. Zers. sich langsam beim Stehen. (Inorg. Syntheses 1. 113—14. 1939.) TROFIMOW. 238

H. H. Sisler, M. Joesetta Butler und L. F. Audrieth, *Sulfamsäure*. Darst.: 1. nach: (NH₂OH)₂SO₂ + 2 SO₂ = 2 NH₂SO₃H + H₂SO₄. 82,5 g (0,5 Mol) Hydroxylammoniumsulfat in 250 cm³ W. lösen u. mit CO₂-A. auf -30° oder tiefer kühlen. Überschuß von SO₂ (ca. 100 g) einleiten (Verflüssigung). Behälter im Autoklaven bei 20° stehenlassen (1 Tag), wobei sich ein Druck von ca. 4 at einstellt. Nach Druckentlastung wird Luft durch die Fl. geblasen, bis das freie SO₂ entfernt ist. Die kryst. Säure wird im BÜCHNER-Trichter abgesaugt u. an der Luft getrocknet. Zur Mutterlauge setzt man 150 cm³ H₂SO₄ u. kühlt auf 0°. Gesamtausbeute: 72%. 2. nach: (CH₃)₂C=NOH + SO₂ + H₂O = (CH₃)₂C=O + NH₂SO₃H. 50 g Acetoxim in 50 cm³ W. u. ca. 50 g SO₂ im Autoklaven bei 20° 5 Stdn. unter Druck halten. SO₂ langsam abblasen, Säure auf Filter sammeln, mit A. u. Ae. waschen. Ausbeute: 60 g (90%). Reinigung: 125 g Säure des Handels in 300 cm³ W. von 70—75° geben u. 3mal heiß durch einen BÜCHNER-Trichter filtrieren, wobei die Temp. auf 20—25° sinkt. Die hierbei ausfallenden Krystalle werden verworfen u. das Endfiltrat (40—45°) wird schnell unter Rühren mit Eis-NaCl gekühlt. Nach 30 Min. werden die Krystalle auf einem Glasfrittiegel gesammelt, mit 50 cm³ kaltem dest. W., 2mal mit kaltem absol. A., dann mit Ae. gewaschen. An der Luft in lose bedeckter Schale 1 Stde. trocknen, im Achatmörser zerreiben, im Exsiccator über Trockenmittel stehenlassen (nicht unbedingt nötig). Aufheben in gut schließender Flasche. Ausbeute: 41 g (33%). Reinheit: 99,945%. Eig.: Krystalle, nicht hyroskop., F. 205° (Zers.). Löslichkeit in 100 g W. 14,689 g bei 0°, 47,08 g bei 80°. In O-haltigen organ. Lösungsmitteln schwer, in fl. NH₃ u. Formamid leicht löslich. H₂SO₄ verringert die Löslichkeit in Wasser. Starke Säure, titrierbar mit Indicatoren, die zwischen p_H 4,5 u. 9 umschlagen. Analyt. verwendet als Urtiter u. zur Best. von Nitrat neben Nitrit. (Inorg. Syntheses 2. 176—79. 1946.) FREE. 238

H. H. Sisler und L. F. Audrieth, *Triammoniumidosulfat-1-hydrat*. (Vgl. vorst. Ref.) Darst. nach: a) NH₃ + NH₂SO₃H = NH₂SO₃NH₄ (I); b) 2 NH₂SO₃NH₄ = NH₃ + HN(SO₃NH₄)₂ (II); c) HN(SO₃NH₄)₂ + NH₃ + H₂O = NH₄N(SO₃NH₄)₂·H₂O (III). Gereinigte Sulfamsäure (vgl. l. c.) in fl. NH₃ lösen. Nach Verdampfen des NH₃ wird fast quantitativ I (NH₄-Sulfamat) erhalten. Man kann auch die Säure mit wss. NH₃ neutralisieren, doch muß beim Eindampfen die Lsg. ammoniakal. gehalten werden, um Hydrolyse zu vermeiden. I ist in W. u. fl. NH₃ sehr leicht, in heißem A. etwas lösl., F. 131°. 200 g I allmählich auf 290—305° erhitzen. Bei ca. 200° heftige NH₃-Abspaltung. Bei Maximaltemp. 1/2 Stde. rühren. Bei ca. 260° erstarrt II. Die M. enthält etwas Sulfat u. unverändertes I. Lösen in 500 cm³ W., dem etwas NH₃ zugesetzt ist (sonst Hydrolyse), unter Erwärmen auf nicht über 50° Lsg. in Eis-NaCl kühlen u. mit NH₃-Gas sättigen. Das kryst. Triammonsalz III abtrennen, mit A. u. Ae. waschen. Ausbeute: 165 g = 76% SO₄-freies Produkt. III ist instabil u. spaltet an der Luft W. u. NH₃ ab unter allmählichem Übergang in das Diammonsalz. Lsgg. von III geben mit BaCl₂ undefinierte Ndd., lösl. in Säuren. (Inorg. Syntheses 2. 179—81. 1946.) FREE. 238

H. H. Sisler und L. F. Audrieth, *Additionsverbindungen von Schwefeltrioxyd*. Bei Sulfonierungen können Additionsverb. von SO₃ mit tert. Aminen oder mit anderen starken Elektronenüberträgern das sonst verwendete SO₃ ersetzen. Die Herst. der SO₃-Verb. von Pyridin (I), Dimethylanilin (II) u. Dioxan (III) wird beschrieben. a) ClSO₃H + 2 C₅H₅N = C₅H₅N·SO₃ + C₅H₅N·HCl. 62 g trockenes I im Dreihalskolben in 350 cm³ trockenem CHCl₃ lösen. In Eis-NaCl setzen u. 38,5 g Chlorsulfonsäure (IV) so langsam unter Rühren zusetzen, daß 0° nicht überschritten werden. Das feste I-SO₃ auf BÜCHNER-Trichter sammeln u. schnell 4mal mit 30—40 cm³ eiskaltem CHCl₃ waschen. Im Vakuum über konz. H₂SO₄ 2 Stdn. auf poröser Unterlage trocknen. Ausbeute: 33 g = 62% mit etwas I-Sulfat. Weiß, kristallisiert. Nur langsam in kaltem W., Ae., CHCl₃ u. CCl₄ löslich. Hydrolysiert quantitativ zu I u. H₂SO₄ mit heißem Wasser. Mit Anilin Bldg. des I-Salzes von N-Phenylsulfamsäure. Mit NH₃ Bldg. von NH₄-Sulfamat. b) ClSO₃H + 2 C₆H₅N·(CH₃)₂ = C₆H₅N(CH₃)₂·SO₃ + C₆H₅N(CH₃)₂·HCl. 45 g gereinigtes II in 80 cm³ CHCl₃ mit 19,5 g IV wie unter a. behandeln. Ausbeute: 16 g = 45% II-SO₃. Weiß, kristallisiert. Hydrolysiert leichter als I-SO₃. Rk. mit absol. A., Phenol, Anilin u. NH₃. c) O(CH₂CH₂)O + SO₃ = O(CH₂CH₂)O·SO₃. In eine Lsg. von 88 g redest. III in 300 cm³ Äthylenchlorid unter Kühlung u. Rühren weniger als die äquivalente Menge SO₃ aus 60% ig. Oleum überdestillieren. III-SO₃ fällt sofort aus, wenn SO₃ an die Oberfläche von III gelangt. Abfiltrieren u. Trocknen wie vorher. III-SO₃ ist SO₄-haltig infolge Zers. an feuchter Luft. Erst unmittelbar vor Verwendung herstellen, da länger aufbewahrtes Prod. oft explosionsartig zerfällt. An trockener Luft beständig. In CCl₄ auf 75° erhitzt, Zers.; reaktionsfähiger als I-SO₃, hydrolysiert sofort zu III u. H₂SO₄. (Inorg. Syntheses 2. 173—75. 1946.) FREE. 238

Walter C. Schumb, *Herstellung und physikalische Eigenschaften von Schwefelhexafluorid*. Vortragskurzreferat. Zur Herst. von SF_6 wird S in F bei Atmosphärendruck verbrannt u. die so erhaltene Mischung, welche außer dem Hauptanteil von SF_6 noch niedrigere Schwefelfluoride sowie etwas Luft u. Fluorwasserstoffe enthält, gereinigt. Das dabei angewandte Verf. umfaßt therm. Zers. eines instabilen niederen Fluorids, Durchwaschen mit W. u. NaOH-Lsg., Trocknen mit festen Absorptionsmitteln u. Kondensieren als fester Stoff in Pyrex-Auffanggefäßen. Aus diesen wird das gereinigte SF_6 durch Verdampfen u. Rekondensieren als Fl. bei Raumtemp. bei einem absol. Druck von ca. 25 at in Stahlflaschen überführt. SF_6 ist bemerkenswert stabil u. chem. fast so indifferent wie N_2 . Die Best. physikal. Eig. wird kurz erwähnt. (Physic. Rev. [2] 69. 692. 1/15. 6. 1946. Massachusetts Inst. of Technol.)

KLEIN. 248

Don M. Yost, *Schwefel-, Selen- und Tellurhexafluoride*. Die Darst. der Hexafluoride erfolgt durch Überleiten von F_2 über S, Se u. Te in einem Kupferrohr. Die gebildeten niedrigen Fluoride (z. B. Tetrafluorid) kondensieren beim Abkühlen in einem HCl-Eis-Kältegemisch, die Hexafluoride in fl. Luft. Die Reinigung der Hexafluoride erfolgt durch wiederholte Sublimation. Die erhaltenen Verbb. sind weiße Salze, farblose Fl. oder farblose Gase. SF_6 , F. $-50,8^\circ$, Sublimationspunkt $-63,8^\circ$; SeF_6 , F. $-46,6^\circ$; TeF_6 , F. $-38,9^\circ$. SF_6 greift im Gegensatz zu SeF_6 u. TeF_6 Hg nicht an. Die Hexafluorid, greifen bei gewöhnlicher Temp. kein Glas an. (Inorg. Syntheses 1. 121—22. 1939.)

TROFIMOW. 248

H. Marshall, *Hexahalotellurate (IV)*. $(\text{NH}_4)_2\text{TeCl}_6: \text{TeO}_2 + 6 \text{HCl} = \text{H}_2\text{TeCl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{TeCl}_6 + 2\text{NH}_4\text{Cl} = (\text{NH}_4)_2\text{TeCl}_6 + 2\text{HCl}$: Eine Lsg. von 5 g TeO_2 in 15 cm^3 konz. HCl wird auf 7,5 cm^3 eingeeengt, mit einer Lsg. von 3,5 g NH_4Cl in 12 cm^3 W. versetzt u. auf einem Dampfbad bis zur Ausscheidung glitzernder, gelber Kristalle abgedampft, die auf einem Filter entwässert u. im Vakuum über Natronkalk getrocknet werden. Die Ausbeute beträgt 8,2—9,6 g. — $\text{K}_2\text{TeBr}_6: \text{TeO}_2 + 6\text{HBr} = \text{H}_2\text{TeBr}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{TeBr}_6 + 2\text{KBr} = \text{K}_2\text{TeBr}_6 + 2\text{HBr}$: Eine Lsg. von 0,5 g TeO_2 in 5 cm^3 40% ig. HBr wird mit einer Lsg. von 0,75 g KBr in 1,4 cm^3 W. versetzt u. unter Umrühren auf dem Dampfbad eingeeengt, bis sich orangefarbene Kristalle abscheiden, die aus 5—10% HBr enthaltendem W. umkryst. u. im Vakuum über Natronkalk u. schließlich über H_2SO_4 getrocknet werden. Die Ausbeute beträgt 1,6 g. — Die Halogenotellurate werden durch W. unter Bldg. von TeO_2 zers.; sie lösen sich in verd. Säuren ohne Zersetzung. $(\text{NH}_4)_2\text{TeCl}_6$ kann aus A. u. CH_3OH umkryst. werden; K_2TeBr_6 wird durch diese Alkohole zersetzt. Aliph. u. arom. Amine u. viele Alkaloide bilden kryst., den NH_4 -Salzen ähnliche Halogenotellurate. Auch Rb- u. Cs-Salze sind beschrieben worden. Alle Bromide sind rot, alle Chloride gelb gefärbt. (Inorg. Syntheses 2. 188—90. 1946.)

WESLY. 240

L. F. Audrieth und T. T. Nickles, *Hydrazinsulfat*. Die Darst. erfolgt durch Oxydation von NH_3 mit NaOCl in Ggw. von Leim oder Gelatine nach RASCHIG. — NaOCl-Lsg. wird durch Lösen von 320 g NaOH in 150 cm^3 W. + 1500 g Eis u. Durchleiten von Cl_2 bei 0° erhalten. — Zu einem Gemisch von 1 Liter 28% ig. NH_4OH , 600 cm^3 W. u. 250 cm^3 10% ig. Gelatinelsg. werden 800 cm^3 Hypochloritlsg. zugegeben. Die erhaltene Lsg. wird bis zum Sieden erhitzt, danach auf $\frac{1}{3}$ Vol. eingeeengt u. filtriert. Zum Filtrat werden bei 0° langsam 200—250 cm^3 40% ig. H_2SO_4 zugegeben u. nach 1 Stde. das auskryst. Hydrazinsulfat abgetrennt. F. 254° ; Ausbeute 37 g. (Inorg. Syntheses 1. 90—91. 1939.)

TROFIMOW. 264

Charles D. Hurd, *Hydroxylamin*. Die Darst. erfolgt durch Einw. von Na-Alkoholat auf Hydroxylaminhydrochlorid (I). — Zu 70 g I u. 0,01—0,02 g Phenolphthalein werden 100 g Butanol u. nach 10 Min. unter Rühren in 2,5 Stdn. Na-Butylat-Lsg., hergestellt aus 23,5 g Na u. 300 cm^3 Butanol, bis zur Entfärbung der Lsg. zugegeben. Nach Abtrennen von NaCl wird *Hydroxylamin* durch Abkühlen der Lsg. auf -10° auskrystallisiert. Weiße große Flocken, unbeständig, F. 33° , Kp.₂₂ 58° , Ausbeute 21 g. (Inorg. Syntheses 1. 87—89. 1939.)

TROFIMOW. 264

Arthur A. Blanchard, *Stickstoff(II)-oxyd*. $2 \text{NaNO}_2 + 2 \text{FeSO}_4 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2 \text{NaHSO}_4 + 2 \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$: In einem besonderen Gerät (Abb.) läßt man eine NaNO_2 -Lsg. auf eine mit H_2SO_4 versetzte $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -Lsg. einwirken. Die bekannten physikal. u. chem. Eig. des NO werden angegeben. (Inorg. Syntheses 2. 126—28. 1946.)

WESLY. 264

George H. Coleman, Gerald A. Lillis und Gilbert E. Goheen, *Nitrosylchlorid*. Die Darst. erfolgt durch Einw. von HCl auf *Nitrosylschwefelsäure*, die durch Einleiten von SO_2 in HNO_3 erhalten wird. — In 200 cm^3 rauchender HNO_3 (D. 1,60) wird unter Kühlen bei 5° SO_2 eingeleitet. Die gebildete Nitrosylschwefelsäure wird mit 35 cm^3 konz. H_2SO_4 versetzt u. 30—40 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Abkühlen auf 55° wird durch die Lsg. HCl durchgeleitet u. das gebildete *Nitrosylchlorid* in einem bei -45° ge-

kühlten Gefäß aufgefangen. Das erhaltene Prod. enthält HCl u. wird durch fraktionierte Dest. gereinigt. Die Fraktionierkolonne wird auf -5° abgekühlt. Gelbes Gas oder kirschröte Fl. Kp. $-5,5^{\circ}$, oder hellblutrotes Salz, F. $-61,5^{\circ}$. Nitrosylechlorid wird durch H_2O zers.; es ist in rauchender H_2SO_4 löslich. (Inorg. Syntheses 1. 55—59. 1939.)

TROFMOW. 264

C. A. Marlies, V. K. LaMer und Joseph Greenspan, *Nitramid*. Die Darst. erfolgt in Anlehnung an die Arbeit von THIELE u. LACHMANN (Liebigs Ann. Chem. 238. [1895.] 267) aus *Äthylcarbamat* u. *Äthylnitrat* über *Ammoniumnitroäthan*, $NO_2 \cdot NH \cdot COOC_2H_5$ (I), u. *Kaliumnitrocarbamat*, $NO_2 \cdot NH \cdot COOK$ (II), das mit H_2SO_4 in *Nitramid*, $NO_2 \cdot NH_2$ (III), gespalten wird. — Zu einer homogenen Lsg. von 100 g Äthylcarbamat in 500 cm³ konz. H_2SO_4 werden bei -5° 110 g Äthylnitrat zugegeben. Das Gemisch wird 1½ Stdn. gerührt u. dann auf 1,5 kg Eis gegossen. Die Lsg. wird 6 mal mit je 200 cm³ Ae. extrahiert. Die Extrakte werden langsam unter Rühren zu einer Lsg. von 100 cm³ konz. NH_4OH in 200 cm³ W. u. 100 g Eis gegossen. Die wss.-alkal. Lsg. wird getrennt u. die Ätherschicht 4 mal mit je 200 cm³ 0,5 mol. NH_4OH extrahiert. Zu der ammoniakal. Lsg. wird ein Gemisch von 100 cm³ konz. H_2SO_4 u. 300 g Eis zugegeben. Die Lsg. wird 6 mal mit je 200 cm³ Ae. extrahiert u. die vereinten Extrakte werden mit $CaCl_2$ getrennt. Die äther. Lsg. wird filtriert, mit 3 Liter A. verd. u. mit NH_3 gesätt. oder mit fl. NH_3 behandelt. Das hierbei gefällte I wird mit Ae. gewaschen. Weiße Kristalle, beständig an der Luft, Ausbeute 170 g. — 500 g KOH werden in 2 Liter Methylalkohol gelöst u. 1500 cm³ Lsg. auf $0-3^{\circ}$ gekühlt. Zu einem Gemisch von 100 cm³ W. u. 100 cm³ Methylalkohol werden 50 g I zugegeben. Die auf 5° abgekühlte Lsg. wird unter Rühren zu der abgekühlten alkoh. KOH-Lsg. zugegeben u. 2 Stdn. bei 0° gerührt. Das Gemisch wird filtriert u. II mehrmals mit kaltem A. gewaschen u. im Vakuum-exsiccator über KOH getrocknet. Sehr unbeständige Verb., empfindlich gegen Feuchtigkeit, Hirze u. CO_2 . Ausbeute 40—50 g. — Zu einer im Eis-Methylalkohol-Gemisch gekühlten Lsg. von 7,3 cm³ konz. H_2SO_4 in 50 cm³ W. werden unter Rühren 9,1 g II u. anschließend 60 cm³ Ae. zugegeben. Die Wasserschicht wird eingefroren u. die Ätherschicht in eine weithalsige 125 cm³-Gaswaschflasche dekantiert. Das Gefäß wird in W. von 30° gestellt u. durch die äther. Lsg. trockene Luft geleitet. Zu gleicher Zeit wird die gefrorene Wasserschicht aufgeschmolzen u. erneut mit Ae. behandelt. Der Extrakt wird bis zur Ausscheidung von III eingeeengt. III wird mit 20 cm³ PAe. behandelt u. durch ein Glasfilter filtriert. Weiße Blättchen, Ausbeute 2,3—2,6 g. Äußerst unbeständig, wird über P_2O_5 unter Kühlung aufbewahrt, greift Messing u. bas. Metalle an. (Inorg. Syntheses 1. 63—74. 1939.)

TROFMOW. 264

G. M. Bennett, J. C. D. Brand und Gwyn Williams, *Die Nitrierung in Schwefelsäure*. I. Mitt. *Die Natur der nitrierenden Substanz in Gemischen aus Salpetersäure und Schwefelsäure*. In Fortführung früherer Unters. von HANTZSCH u. a. nehmen Vff. die Erörterung der Frage nach dem wirksamen Bestandteil der Nitriersäure wieder auf. Eine krit. Diskussion bes. auf Grund physikal. Eig. der Gemische (UV- u. RAMAN-Spektren, kryoskop. Konstante, Leitfähigkeitmessungen) führt sie zu folgenden Schlüssen: Löst man Salpetersäure in überschüssiger Schwefelsäure, so liegt gemäß der Gleichung $HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightarrow NO_2^- + H_3O^+ + 2HSO_4^-$ das für die Nitrierung schwer nitrierbarer Stoffe wesentliche Nitroniumkation NO_2^+ vor. Die Auffassung von SSAPOSHNIKOW über das Vorliegen von N_2O_5 in Mischsäuren wird eingehend widerlegt. (J. chem. Soc. [London] 1946. 869—75. Okt. London, King's Coll.)

HETSCHEL. 264

G. M. Bennett, J. C. D. Brand und Gwyn Williams, *Die Nitrierung in Schwefelsäure*. II. Mitt. *Wanderung der Salpetersäure zur Kathode bei der Elektrolyse in Oleumlösung*. (I. vgl. vorst. Ref.) Zur weiteren Klärung des in der Mischsäure wirksamen Agens wurden Überführungsvers. an HNO_3 gelöst in Oleum mit bis zu 18% SO_2 (zur Eliminierung störender OH-Ionen) in U- u. W-förmigen Gefäßen vorgenommen. Es zeigte sich auf Grund der Salpetersäurebestimmungen (mit dem Nitrometer), daß HNO_3 zur Kathode wandert u. dort zum geringen Teil verd. wird. Als hauptsächlich kathod. Reduktionsprod. tritt SO_2 auf. Vers. mit Ba^{++} als Indicator — symm.-Trinitrobenzol erwies sich hierfür infolge Zers. als ungeeignet — ergaben, daß in Oleum mit 16—18% SO_2 die Beweglichkeit des NO_2^- -Ions 2—4 mal so groß wie die des Ba^{++} ist. Es werden auch Vers. über die Wanderung von HNO_3 u. N_2O_5 in 93,7% ig. H_2SO_4 vorgenommen; während im ersten Falle infolge Neben-Rkk. kein deutliches Bild der Wanderung der NO^- -Ionen gewonnen wurde, zeigt N_2O_5 ähnlich wie HNO_3 deutliche kathod. Wanderung. (J. chem. Soc. [London] 1946. 875—80. Okt.)

HETSCHEL. 264

Marvin T. Schmidt und L. F. Audrieth, *Guanidinnitrat aus Calciumcyanamid und Ammoniumnitrat*. Die Darst. erfolgt in Anlehnung an die Arbeit von GOCKEL (Angew. Chem. 47. [1934.] 55). — Ein Gemisch von 600 g $CaCN_2$ u. 1500 g NH_4NO_3 wird 6 Stdn. auf einem Dampfbad erhitzt, bis eine Probe mit 10% ig. ammoniakal. $AgNO_3$ -Lsg. keinen gelben Ag_2CN_2 -Nd. gibt. Das heiße Gemisch wird mit 2500 cm³ heißem W. versetzt, die

Lsg. filtriert u. der Rückstand mit 500 cm³ heißem W. gewaschen. Die vereinten Filtrate werden abgekühlt u. das auskryst. *Guanidinnitrat* aus 1500 cm³ heißem W. u. anschließend aus Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 450 g. (Inorg. Syntheses 1. 97—99. 1939.)

TROFIMOW. 264

J. B. Work, *Phosphoniumjodid*. $P_4 + 4 J_2 = 2 P_2J_4$; $10 P_2J_4 + 13 P_4 + 128 H_2O = 40 PH_4J + 32 H_3PO_4$: 25 g weißer, in kleine Stücke geschnittener u. sorgfältig getrockneter P werden in einen mit CO₂ angefüllten, 300 cm³ Kolben unter ständigem Durchleiten von CO₂ gegeben, mit 30 cm³ CS₂ versetzt u. in diesem unter Umschütteln gelöst. Unter beständigem Schütteln u. Kühlen setzt man 44 g J₂ in kleinen Mengen zu, entfernt CS₂ durch Eintauchen des mit einem Kühler versehenen Kolbens in warmes W., verdrängt die letzten Spuren CS₂ durch einen CO₂-Strom, zerkleinert die rote, aus P u. P₂J₄ bestehende M. im CO₂-Strom erst mit einem Glasstab im Kolben u. dann in einem sauberen, trockenen Mörser. Die Mischung wird in einen mit CO₂ angefüllten Rundkolben einer besonderen, bildlich dargestellten Vorr. gegeben u. tropfenweise mit ganz bestimmter Geschwindigkeit mit 15 cm³ W. versetzt, worauf der Kolben in kochendes W. getaucht wird, bis das entstandene PH₄J in die gekühlte Vorlage sublimiert ist. Das ist erforderlich, wenn durch Kühlung des Kolbens kein weißer Belag an der Wandung entsteht. Dieser Vorgang nimmt mehrere Stdn. in Anspruch. Man entfernt den Kolben, leitet CO₂ in die mit W. von 80° erwärmte Vorlage, deren Ende abwärts geneigt u. eisgekühlt wird. Unter Durchleiten eines CO₂-Stromes sublimiert man in 2—3 Stdn. das PH₄J in eine neue Vorlage. Die Ausbeute beträgt 28—34 g. PH₄J ist ein weißes, krystallines, mit NH₄J isomorphes Salz, das in der Hitze oder in feuchtem Zustand zu HJ u. PH₃ dissoziiert u. beim raschen Erhitzen an der Luft explodiert. Sein Dampfdruck beträgt 760 mm bei 62,5°. (Inorg. Syntheses 2. 141—44. 1946.)

WESLY. 265

M. C. Forbes, C. A. Roswell und R. N. Maxson, *Phosphor(III)-chlorid*. $P_4 + 6 Cl_2 = 4 PCl_3$: Zur Herst. wird eine besondere Vorr. (Abb.) benutzt. 200 g trockener, roter P werden in einem Kolben mit 250 cm³ PCl₃ bedeckt, worauf man die Mischung zum heftigen Kochen erhitzt u. rasch 453 g Cl₂ einleitet. Das PCl₃ wird auf einem Wasserbad destilliert. Die Ausbeute, auf Cl₂ bezogen, beträgt 94%; der Überschuß an P ist erforderlich, um die Bldg. von PCl₅ zu verhindern. PCl₃ ist eine farblose Fl., Kp. 75,9°; D.²⁰ = 1,574. (Inorg. Syntheses 2. 145—47. 1946.)

WESLY. 265

J. F. Gay und R. N. Maxson, *Phosphor(III)-bromid*. (Vgl. vorst. Ref.) $P_4 + 6 Br_2 = 4 PBr_3$: Zur Herst. wird eine besondere Vorr. (Abb.) benutzt. Sie wird durch ein seitlich vom Destillationskolben angebrachtes, mit P₂O₅ gefülltes Rohr trocken gehalten. 125 g trockener, roter P werden in dem mit Rückflußkühler versehenen Destillationskolben mit 500 g PBr₃ überschichtet u. langsam tropfenweise mit 773,5 g Br₂ versetzt, wobei die Mischung zum Sieden erhitzt wird. Nach 5 Min. wird die Flamme entfernt u. der Rest des Br₂ schneller (20 cm³ je Min.) zugesetzt, worauf man die Mischung mit der Flamme noch 10 Min. am Kochen hält. Am Ende der Rk. sind noch 25—35% des P im Überschuß vorhanden; er verhindert die Bldg. von PBr₅. Der Kolbeninhalt wird bei 172,9° dest., wobei die ersten 15—20 cm³ verworfen werden. Die Ausbeute beträgt 819 g. PBr₃ ist eine klare, farblose, rauchende Fl., D. 2,852, Kp. 172,9°. Es ist in trockenem Zustand beständig, hydrolysiert aber schon bei niedrigen Temp. leicht zu H₃PO₄ u. HBr. (Inorg. Syntheses 2. 147—51. 1946.)

WESLY. 265

R. N. Maxson, *Phosphorpentachlorid*. Die Darst. erfolgt durch Chlorierung von PCl₃. — In ein zylindr. 2 Liter-Gefäß wird über konz. H₂SO₄ getrocknetes Cl₂ eingeleitet u. gleichzeitig durch einen Scheidetrichter 50 g PCl₃ tropfenweise zugegeben. Das erhaltene PCl₅ wird in einem verschlossenen Gefäß aufbewahrt. Ausbeute 85% bezogen auf PCl₃. PCl₅ schm. unter Druck bei 148°, sublimiert bei 160°, ist lösl. in CS₂ u. Benzoylchlorid. (Inorg. Syntheses 1. 99—100. 1939.)

TROFIMOW. 265

Harold S. Booth und C. G. Seegmiller, *Phosphor(V)-oxybromid*. $PBr_3 + Br_2 = PBr_5$; $P_2O_5 + 3PBr_5 = 5POBr_3$: In einen Destillationskolben, auf den ein mit P₂O₅ gefülltes Rohr aufgesetzt u. der mit 630 g PBr₃ gefüllt ist, gibt man unter Kühlung mit W. aus einem Tropftrichter 370 g Br₂. Die entstandene M. zerdrückt man mit einem Glasstab, fügt 120 g frisches P₂O₅ hinzu, erhitzt zunächst gelinde mehrere Stdn. auf dem Wasserbad, bis die M. vollständig fl. geworden ist, darauf 1 Stde. kräftig u. dest. schließlich das entstandene POBr₃ unter gewöhnlichem Druck, wobei die ersten u. letzten Anteile verworfen werden. Das POBr₃ wird in völlig trockenen Flaschen aufbewahrt; es kryst. in farblosen, in dickeren Schichten orangefarbenen Platten; F. 56°, Kp. 193°, u. hydrolysiert leicht in Wasser. (Inorg. Syntheses 2. 151—52. 1946.)

WESLY. 265

Harold S. Booth und C. A. Seabright, *Phosphor(V)-sulfobromid*. (Vgl. vorst. Ref.) $P_2S_5 + 3PBr_3 = 5PSBr_3$: In einen Destillationskolben, auf den ein mit P₂O₅ gefülltes Rohr aufgesetzt ist u. der mit 31 g trockenem, rotem P gefüllt ist, gibt man unter Kühlung

400 g Br₂ u. darauf 100 g P₂S₅, worauf man die Mischung 2 Stdn. auf dem Wasserbad u. schließlich mit freier Flamme erhitzt, bis sie vollständig fl. geworden ist. Das PSBr₃ wird bei 25 mm Druck dest.; die bei 120—130° dest. Anteile werden gesammelt. Die auf P bezogene Ausbeute beträgt 80—85%. Ist das PSBr₃ bei Zimmertemp. nicht orange-gelb, sondern rot, so ist es unrein. Zur Reinigung wird die rohe Verb. mit dem Doppelten ihres Rauminhalts an dest. W. u. einigen Tropfen 10% ig. KBr-Lsg. versetzt u. auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Mischung verflüssigt ist. Dann leitet man einige Min. einen schwachen Preßluftstrom durch die Lsg., gießt das W. ab u. entfernt etwa ausgeschiedenen S. Die gelbe Schicht von PSBr₃ läßt man kristallisieren, entfernt das anhaftende W., u. trocknet die Verb. über P₂O₅. Die Ausbeute an reinem PSBr₃ beträgt ca. 60%. PSBr₃ ist ein gelber Körper von stechendem Geruch; F. 37,8°, Kp.₇₆₀ (unter Zers.) 212°; Kp.₂₅ (ohne Zers.) 125—130°. PSBr₃ löst S u. ist lösl. in PCl₃, CS₂, Chl. u. Äther. Von kaltem W. wird es sehr wenig angegriffen u. kann, wenn auch unter Verlust, mit Wasserdampf dest. werden. Mit SbF₃ setzt es sich zu dem Gas PSF₃ u. den flüchtigen Fl. PSF₂Br u. PSFBr₂ um. (Inorg. Syntheses 2. 153—55. 1946.) WESLY. 265

Willy Lange, *Ammoniummonofluophosphat*. Bei der Darst. von NH₄PO₃F₂ (vgl. nachst. Ref.) erhält man 4,15 g unreines (NH₄)₂PO₃F. Man löst es in 5,8 cm³ heißem W., filtriert in einen eisgekühlten Pt-Tiegel u. erhält 0,58 g kryst. Salz, das man an der Luft auf Filterpapier trocknet. Es empfiehlt sich, das gepulverte Salz in kaltem W. zu lösen u. die Lsg. in einem Pt-Tiegel im Vakuum über H₂SO₄ zu verdampfen, worauf man große Krystalle erhält. Während des Kristallisierens entstehende Krystalle von Fluoriden oder Phosphaten, die sich ohne Bldg. eines Nd. in CaCl₂ lösen, entfernt man. Die lufttrockenen Krystalle bewahrt man in geschlossenen Pt-Behältern auf; Glasflaschen werden im Verlauf von 1 Jahr angegriffen. (NH₄)₂PO₃F·H₂O kryst. aus W. in rechteckigen Prismen, die bei 105° ihr W. verlieren. Bei höheren Temp. entweicht NH₃; bei 220° entsteht NH₄HPO₃F, das bei 225° unzersetzt schmilzt. Das Salz ist in W. leicht lösl.; nach einiger Zeit bilden sich Salze der H₃PO₄. Die Monofluophosphate ähneln den Sulfaten in ihrer Löslichkeit; daher kann man Monofluophosphate darstellen, wenn man NH₄-Monofluophosphate in wss. Lsg. mit leicht lösl. Salzen solcher Kationen umsetzt, die schwerer lösl. Sulfate bilden. Das Ag-Salz kryst. in farblosen Rhomben u. wird zur Darst. der Alkalisalze aus Lsgg. der entsprechenden Alkalichloride benutzt. Die so gewonnenen Lsgg. verdampft man bei Zimmertemp. im Vakuum. (Inorg. Syntheses 2. 155—56. 1946.) WESLY. 265

Willy Lange, *Ammoniumdifluophosphat*. (Vgl. vorst. Ref.) P₄O₁₀ + 6 NH₄F = 2NH₄PO₂F₂ + 2(NH₄)₂PO₃F: Eine Mischung von 11,84 g P₂O₅ u. 9,24 g trockenem, gepulvertem NH₄F wird in einem offenen Ni-Tiegel geschmolzen. Man erhitzt die erkaltete, gepulverte Schmelze kurze Zeit unter beständigem Umrühren mit absol. A. am Rückflußkühler, filtert die heiße Lsg. rasch durch ein Faltenfilter, kühlt das Filtrat sofort ab u. neutralisiert es mit ammoniakal. Alkohol. Die sich abscheidenden 4,15 g (NH₄)₂PO₃F werden von der Lsg. abfiltriert, die in einem Pt-Tiegel auf dem Wasserbad abgedampft wird, wobei trockene Luft auf die Oberfläche der Fl. geblasen wird. Der Rückstand besteht aus NH₄PO₂F₂; die Ausbeute beträgt 5,8 g. Das Salz enthält etwas NH₄F; zur Reinigung wird die Lsg. des Rohsalzes in 3 cm³ heißem W. rasch in ein Pt-Gefäß gefiltert u. eisgekühlt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abfiltriert, auf Filterpapier, darauf über H₂SO₄, endlich über KOH getrocknet u. in einem trockenen Pt-Gefäß aufbewahrt; Glas wird angegriffen. NH₄PO₂F₂ kryst. in farblosen, rhomb. Prismen; F. 213°. Es ist leicht lösl. in W., die Lsg. hydrolysiert nach einiger Zeit zu NH₄HPO₃F, bes. bei höherer Temperatur. Die Salze der H₂PO₃F ähneln denen der HClO₄. (Inorg. Syntheses 2. 157—58. 1946.) WESLY. 265

Arthur G. Weber und G. B. King, *Krystalline Orthophosphorsäure*. Die Darst. erfolgt durch Entwässerung der gewöhnlichen Phosphorsäure bei niedriger Temp. u. vermindertem Druck. Die Konzentrierung muß sorgfältig durchgeführt werden, um die Bldg. des Hemihydrates, 2H₃PO₄·H₂O, F. 30°, zu vermeiden, während bei Temp. über 100° eine Umwandlung der Orthophosphorsäure in Pyrophosphorsäure stattfindet. — Durch 2270 g 85% ig. Orthophosphorsäure wird über CaCl₂, H₂SO₄ u. P₂O₅ getrocknete Luft im Vakuum durchgeleitet unter gleichzeitiger Erwärmung der Säure auf einem Dampfbad. Die Dest. des restlichen W. erfolgt bei 1—3 mm Vakuum. Dauer der Konzentration 36—40 Stunden. Die Säure wird durch Unterkühlen auskryst. u. einige Tage im Vakuum getrocknet. F. 42,35—42,45°; Ausbeute 100%. (Inorg. Syntheses 1. 101—03. 1939.) TROFIMOW. 265

Isidor Greenwald, *Der Einfluß des Phosphats auf die Löslichkeit von Calciumcarbonat und des Bicarbonats auf die Löslichkeit von Calcium- und Magnesiumphosphat*. Die Löslichkeit von Calciumcarbonat wird bei einer Ionenstärke von ca. 0,155 durch die Anwesenheit von Phosphat erhöht, ebenso wird diejenige von Calciumphosphat durch die Ggw. von

Bicarbonat erhöht. Aus den mitgeteilten Löslichkeitswerten ist auf das Vorhandensein von Komplexen der Art: $(\text{Ca}_2 \cdot \text{H} \cdot \text{PO}_4 \cdot \text{CO}_3)$ u. $(\text{Ca}_2 \text{PO}_4 \cdot \text{CO}_3)^-$ mit $-\log[\text{aH}^+][\text{Ca}_2 \text{PO}_4 \text{CO}_3^-]/[\text{Ca}_2 \text{HPO}_4 \cdot \text{CO}_3] = 8,3$ zu schließen. Über einen ziemlich weiten Konzentrationsbereich von Ca, P u. H⁺ beträgt der Wert $-\log[\text{Ca}^{+2}]^2 \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{Ca}_2 \text{HPO}_4 \cdot \text{CO}_3][\text{aH}^+] = 1,33$. Diese Annahme ist auch mit den experimentellen Befunden früherer Untersucher (SENDROY u. HASTINGS) verträglich. Ein definierter Bodenkörper, der einem Ca-Doppelsalz aus Phosphat u. Carbonat entspricht, kann jedoch nicht isoliert werden. Es wurde auch das scheinbare Löslichkeitsprod. für MgHPO_4 über einen weiten Konzentrationsbereich an Mg^{2+} , PO_4^{3-} u. H^+ bestimmt; sowohl in Ggw. wie bei Fehlen von Bicarbonat erhält man dafür den gleichen Wert. (J. biol. Chemistry **161**. 697—704. Dez. 1945. New York.) HENTSCHEL. 265

John C. Bailar jr., *Arsentriiodid*. Die Darst. erfolgt aus AsCl_3 u. KJ in wss. Lösung. — Eine Lsg. von 14 g As_2O_3 in 200 cm³ konz. HCl wird mit einer Lsg. von 70 g KJ in 70 cm³ W. gemischt u. nach einigen Min. das gebildete AsJ_3 filtriert. Nach Umkrystallisieren aus CS_2 entstehen gelbrote Blättchen, F. 149°, Kp. 400°, lösl. in CS_2 , Chlf., Bzl., Toluol u. Xylol, weniger lösl. in A., Ae. u. W.; AsJ_3 reagiert langsam mit dem O_2 der Luft unter Ausscheidung von Jod. (Inorg. Syntheses **1**. 103—04. 1939.) TROFIMOW. 266

John C. Bailar jr. und Paul F. Cundy, *Antimontrijodid*. Die Darst. erfolgt aus Antimon u. Jod in Benzollösung. — Zu einer unter Rückfluß sd. Suspension von 20 g Sb in 1 Liter Bzl. wird in kleinen Mengen Jod bis zur Bldg. von Antimontrijodidkrystallen zugegeben. Das Sieden wird $\frac{1}{2}$ Stde. fortgesetzt u. nach Abkühlen werden die rubinroten SbJ_3 -Krystalle getrennt. F. 166°, Kp. 400°, reagiert mit Feuchtigkeit unter Bldg. von Oxyjodid. Ausbeute 46 g. (Inorg. Syntheses **1**. 104—05. 1939.) TROFIMOW. 267

L. A. Brooks und L. F. Audrieth, *Ammoniumcarbamat*. Die Verb. bildet sich aus CO_2 u. NH_3 nach: 2NH_3 (fl.) + CO_2 (fest) = $\text{H}_2\text{NCOONH}_4$. 400 g trockenes, fl. NH_3 in ein unversilbertes DEWAR-Gefäß von 1 Liter Inhalt geben u. feste CO_2 als Pulver langsam eintragen, bis die M. breiartig wird. Überschüssiges NH_3 abdunsten u. die Brocken im Exsiccator 24 Stdn. unter leicht vermindertem Druck aufbewahren, wobei Zerfall zu Pulver eintritt. Ausbeute: 200—300 g mit 35,9% N. Feines, kryst. Pulver, etwas flüchtig bei Raumtemp., völlig dissoziiert bei 59°. In W. sehr leicht lösl. unter Umwandlung in $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Die frisch bereitete Lsg. in W. gibt mit Ca keine Fällung von CaCO_3 . (Inorg. Syntheses **2**. 85—86. 1946.) FREE. 270

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Clark Goodman und Robley D. Evans, *Bestimmung des Heliumgehaltes in terrestrischen Materialien*. Mit einer etwas abgeänderten Technik der von EVANS (C. 1935. II. 726) beschriebenen Meth. der direkten Schmelzung wurden in einer größeren Anzahl von verschied. Gesteinen verschied. geolog. Alters u. der verschiedensten Zuss. die He-Geh. bestimmt. Die gemessenen He-Mengen lagen zwischen $0,25 \cdot 10^{-5}$ bis $65 \cdot 10^{-5}$ mit einem Mittelwert von $1,8 \cdot 10^{-5}$ cm³/g. Der He-Geh. ist eine Funktion des geolog. Alters, des Geh. an radioakt. Substanz u. der He-Zurückhaltung des Materials. Es scheint keine Beziehung zu bestehen zwischen He-Geh. u. Gesteins- oder Mineraltyp, ausgenommen für diejenigen Mineralien, in denen U u. Th in Mengen >0,1% vorhanden sind. (Rev. sci. Instruments **15**. 123—28. Mai 1944. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Dep. of Phys.) GOTTFRIED. 378

John W. Gruner, *Die chemische Verwandtschaft von Kryptomelan (Psilomelan), Hollandit und Coronadit*. Kryptomelan, Hollandit u. Coronadit sind isostrukturell u. bilden zum Teil Mischkrystalle. Die Elementarzelle dieser Gruppe enthält 16 O-Ionen. Ihre Formel ist: $\text{Mn}^2+_{8-x} \cdot (\frac{x}{2} + \frac{y}{4} + \frac{z}{2}) (\text{Mn}^2+, \text{R}^2) \times (\text{K}, \text{Na})_y (\text{Ba}, \text{Pb})_z 160 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{2-(y+z)}$. K, Ba u. Pb besetzen ident. Stellen. Das Verhältnis x : y : z hängt vom Oxydationszustand des Mn ab, dieser wiederum von den Bildungsbedingungen der Minerale. Die Stellen von H_2O (+110°) können auch durch K, Ba oder Pb besetzt sein, falls elektrostat. der Ausgleich gewahrt ist. R² ist Cu, Co, Zn, Al oder Fe. Die höchste Wertigkeitsstufe des Mn in diesen Verb. ist wahrscheinlich 4, seine Koordinationszahl 6. Hollandit wird unter annähernd metamorphen Bedingungen gebildet. Kryptomelan von Romaneche, der mit dem von LACROIX Romanechit genannten Mineral ident. ist, ist hydrothermalen Ursprungs. Kryptomelan kann synthet. hergestellt werden. Bei 500—540° geht er in den kub. Bixbyit (Mn_2O_3) über. Analysen u. Debyeogramme der hier behandelten Mineralien werden mitgeteilt. (Amer. Mineralogist **28**. 497—506. Sept./Okt. 1943. Minneapolis, Univ. of Minnesota.) W. FABER. 380

A. Pabst, *Große und kleine Granate von Fort Wrangell, Alaska*. Die Granate fügen sich in ihrer Gesamtheit dem Gesetz von DONNAY-STARKER ein, wonach die Reihenfolge des Vorherrschens der Flächenformen mit {2 1 1}, {1 1 0}, {3 2 1}, {1 0 0}, {2 1 0}, {3 3 2} . .

angegeben wird. — Vf. stellte durch Vermessen von 133 Granaten von Fort Wrangell, Alaska, fest, daß eine Beziehung zwischen Krystaltracht u. Größe besteht. Diese Granate zeigen sowohl die Form {1 1 0} als auch {2 1 1}. Je größer der Krystall, desto mehr herrscht die Form {1 1 1} vor, ohne daß Abweichungen in der chem. Zus. vorliegen. (Amer. Mineralogist 28. 233—45. April 1943.)
NEELLS. 380

M. I. Itziksson und A. K. Russanow, *Über Elementbeimengungen in den Cassiteriten fernöstlicher Lagerstätten*. Durch spektralanalyt. Unters. von über 70 Cassiteriten aus 21 Lagerstätten des fernern Ostens stellen Vf. die für die Cassiterite dieser Lagerstätten typ. Elementbeimengungen fest. Es sind dies in erster Linie V, W, Pb, Ga u. In, sodann auch Ag, Bi, Sb u. Co. Auffallend ist das Fehlen von Ge. (Известия Академии Наук СССР, Серия Геологическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géol.] 1946. Nr. 5. 119—30.)
LEUTWEIN. 380

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

John G. Aston, Saul Isserow, George J. Szasz und Robert M. Kennedy, *Eine empirische Beziehung und Methode zur Berechnung der Potentialschwelle, die die innere Rotation hindert*. Vf. setzen für das Potential, das die innere Rotation von Methylgruppen hindert, die Beziehung $V = k/r^5$ an. Vorausgesetzt wird, daß allein abstoßende Kräfte zwischen H-Atomen verschied. Methylgruppen die Rotation hindern. Für k wird empir. der Wert $4,99 \cdot 10^5$ gefunden u. daraus für eine Reihe einfacher organ. Verb. (z. B. Propan, Dimethyläther, Propylen, Methanol) die Energie der behinderten Rotation berechnet. Mit diesen Werten wurden bei Äthanol u. Isopropanol in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung die Entropie, Wärmekapazität u. Gleichgewichtskonstanten (z. B. der Rk.: $C_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5OH$) berechnet. (J. chem. Physics 12. 336—44. Aug. 1944. Pennsylvania, State Coll., School of Chem. and Phys.)
A. REUTER. 400

John G. Aston, George J. Szasz und Saul Isserow, *Potentialschwellen des Äthylalkohols und das Gleichgewicht der Reaktion $C_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5OH$* . Vf. schätzen unter Bezugnahme auf eine Arbeit über eine allg. empir. Berechnungsmeth. (ASTON, ISSEROW, SZASZ u. KENNEDY, vgl. vorst. Ref.) die Potentialschwellen der getrennten Rotation der CH_3 - u. OH-Gruppen im C_2H_5OH -Mol. ab. Ihr Ansatz führt zu einer Trennung des Mol. in zwei Formen, die gestreckte (cis-) Form u. die um 1560 cal/Mol energie-reichere gewinkelte (trans-) Form, die in zwei opt. Isomeren existieren kann. Es werden die folgenden Werte für die Potentialschwellen angenommen: trans-Form, CH_3 $V = 1800$ cal, OH $V = 2375$ cal.; cis-Form, CH_3 $V = 3000$ cal, OH $V = 4410$ cal. Unter Benutzung dieser Werte wird das Gleichgewicht $C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons C_2H_5OH(g)$ bei verschied. Temp. berechnet u. eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten gefunden. (J. chem. Physics 11. 532—33. Nov. 1943. State College, Pa., School of Chem. and Phys.)
NONNENMACHER. 400

W. R. Todd, *Kupferkomplexe von Sulfanilamid und Sulfathiazol*. Durch Erhitzen einer Mischung von Sulfanilamid (I) oder Sulfathiazol (II) u. einem reduzierenden Zucker mit SHAFFER-HARTMANN- oder anderen alkal. Kupfer-Zucker-Reagenzien werden kristalline Cu-Komplexe von I bzw. II hergestellt. Beide Verb. sind im alkal. Milieu beständig. Der I-Komplex ist in Alkalien löslicher als die II-Verbindung. In den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln u. H_2O sind sie instabil u. unlöslich. Bei Zusatz von starken Säuren zu wss. Suspensionen der Komplexe erfolgt Zers. unter Ausscheidung von Cuproxyd. Die weißen Kristalle des I-Komplexes werden im getrockneten Zustand schnell dunkler, die II-Verb. bleibt weiß. Auf Grund analyt. Ergebnisse werden für den I-Komplex die Formel $(C_6H_8N_2SO_2)_2Cu_3(OH)_2$ u. für die II-Verb. $(C_9H_9N_3S_2O_2)Cu$ vorgeschlagen. F. der I-Verb. 162,5°, Zers. beginnt bei 200°, beim II-Komplex bei ca. 300°. Von letzterer Verb. lassen sich weiße, gelbe u. orangefarbene Kristalle herstellen, die alle mkr. ident. erscheinen. Die Farbtiefe nimmt mit wachsender Alkalität zu. Da Succinyl-II, Acetyl-I u. Phthalyl-II unter den gleichen Bedingungen keine Cu-Komplexe bilden, nimmt Vf. an, daß eine freie Aminogruppe für die Rkk. notwendig ist. (Arch. Biochemistry 4. 343—46. 1944. Portland, Oregon, Univ.)
E. JAHN. 400.

A. R. Olson und L. K. J. Tong, *Die Interpretation der Wirkungen von Salzen auf die Geschwindigkeiten einiger hydrolytischer Reaktionen*. Mit der von TONG u. OLSON (C. 1942. II. 2000; J. Amer. chem. Soc. 65. [1943.] 1704) beschriebenen Methode wurden die Geschwindigkeiten der Hydrolyse von Acetal in wss. Lsgg. von NaCl, NaNO₃, NaClO₄, KCl, KNO₃, LiCl, LiNO₃, K-Acetat u. NaOH bei 0 bzw. 25°, von Dimethylacetal (I) in wss. NaCl bei 25°, von Dipropylformal in wss. NaCl, HCl (0,5 molar), KBr, KJ u. KCl bei 25° sowie der Zers. von Nitramid (II) in wss. NaCl u. KCl bei 25°, in vielen Fällen auch in

einer ständig mit Benzoesäure gesätt. Lsg. gemessen. Auch die Aktivitätskoeffizienten dieser Verb. wurden in vielen Fällen in denselben Lsgg. ermittelt. Es ließ sich zeigen, daß die Salzeffekte nicht mit der Gleichung von BRØNSTED (Trans. Faraday Soc. 24. [1928.] 630) konform gehen. Aus dem Prod. der Geschwindigkeiten der säurekatalysierten Hydrolyse von I u. der basenkatalysierten Zers. von II in gesätt. Benzoesäurelsg. ließ sich darlegen, daß die Aktivitätstheorie der Reaktionsgeschwindigkeiten mit den Resultaten nicht im Einklang steht. Es wurde eine Theorie der Salzeffekte formuliert, die auf der Orientierung u. Polarisation von Wassermolekeln durch Salzionen beruht, u. auf obige Rkk. angewandt. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1555—62. Sept. 1944. Berkeley, Univ. of California.)

BEHRLE. 400

L. Ruzicka, Pl. A. Plattner und H. Wild, *Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes*. 38. Mitt. *Über die Dissoziationskonstanten der Cyanhydrine einiger cyclischer Ketone*. (37. vgl. C. 1945. II. 1469.) Vff. untersuchten die Änderung des chem. Verh. von 8 homologen cycl. Ketonen u. ermittelten die Gleichgewichtskonstanten K bei der Cyanhydrinbildung: *Cyclobutanon* (I), $K = 4,54 \cdot 10^{-2}$; *Cyclohexanon* (II) (1,49); *Cyclooctanon* (III) (83,9); *Cyclononanon* (IV) (117); *Cyclotetradecanon* (V) (10,8); *Cyclopentadecanon* (VI) (8,80); *Cyclohexadecanon* (VII) (12,4); *Cyclotriakontanon* (VIII) (3,3). Bisher lagen außer vereinzelt Angaben nur die von Vff. ausgeführten Messungen der Oximierungsgeschwindigkeit cycl. Ketone vor. Da jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit hierbei stark durch unkontrollierbare Änderungen des Reaktionsmediums beeinflusst wurde, konnten lediglich relative Vergleichswerte ermittelt werden. K ist allg. gegen solche Änderungen weniger empfindlich, u. die rasche Einstellung des typ. Gleichgewichts gestattet eine leichte u. genaue Messung. Die durch Red. der Ketocyanhydrine sich bildenden Oxamine können in die nächsthöheren cycl. Ketone übergeführt werden. So stellten Vff. (vgl. C. 1944. I. 8) das Keton IV her. Aus dem Vgl. der für III u. IV gefundenen K-Werte ergibt sich eine genügende Beständigkeit des für die Darst. des *Cyclodecanons* benötigten Cyanhydrins von IV. Die Durchführung der Messung erfolgte in alkoh. Lsg. bei 20°. Mit den K-Werten von I—VIII wurden die Werte anderer Ketone aus den Unters. von LAPWORTH u. MANSKE (vgl. C. 1928. I. 51; II. 2140) verglichen. Für II fanden sie einen stark abweichenden Wert ($9,2 \cdot 10^{-4}$), weil hier bei der prakt. 100%ig. Umsetzung sich kleine Fehler schon relativ groß auswirken. Der ungenaue Wert von VIII hat lediglich orientierenden Charakter, denn infolge Unlöslichkeit in A. mußte die Meßmeth. abgeändert werden. Die hohen K-Werte von III u. IV weisen auf instabile Cyanhydrine hin, wie es — außer bei Campher — bei anderen gesätt. cycl. Ketonen nicht bekannt ist. Bei mehreren Phenylketonen wurden Werte von ca. 1 gefunden; hier ist die Ketoform infolge ihrer Konjugation mit dem Benzolkern stabil. Ein Vgl. der K-Werte mit der Oximbdg. zeigt keine wesentlichen Unterschiede. Infolge sehr schwieriger Darst. der Ketone mit 10 u. 11 C-Atomen mußte auf ihre Bewertung verzichtet werden. Bei den Ketonen C₉ bis C₁₁ mit kleinster Ringbildungstendenz vermutet man ein Maximum der (log K)-Werte, ohne daß jedoch innere Zusammenhänge bewiesen werden konnten. Der Wert von VIII zeigt, daß sich die K-Werte höherer Ringketone wieder denen der aliph. Verb. nähern.

Versuche: Reinigung von I—IV über die Semicarbazone, von V—VIII durch Umkrystallisieren aus Äthylalkohol. Aufbewahrung unter N₂. Verwendung von über Zn-Staub, dann über KOH gekochtem u. fraktioniertem 96%ig. Äthylalkohol. Aufbewahrung der HCN-A.-Lsg. in einer Spezialflasche, die keine Verdampfung bei Probeentnahme gestattet. Verwendung von Tripropylamin in 10%ig. alkoh. Lsg. als Katalysator. Einstellung der Gleichgewichte innerhalb 12—14 Stunden. Der HCN-Verbrauch wurde maßanalyt. mit AgNO₃ u. KCNS bestimmt. Für alle Ketone — außer für I — wurden mindestens 2 unabhängige Verss. angesetzt. (Helv. chim. Acta 28. 613—17. 2/5. 1945. Zürich, ETH. Organ.-chem. Labor.)

HALLMANN. 400

Daphne Line und D. J. LeRoy, *Stoßaktivierung angeregter Äthylenmoleküle*. Die Bldg. von C₂H₂ u. H₂ bei der Rk. Hg(³P₁) + C₂H₄ wird durch die Reaktionsfolge (1) Hg(³P₁) + C₂H₄ = C₂H₄* + Hg(¹S₀); (2) C₂H₄* + C₂H₄ = 2C₂H₄; (3) C₂H₄* = C₂H₂ + H₂ erklärt. Vff. finden, daß CO₂-Zusatz ebenso entaktivierend wirkt wie C₂H₄ in der Rk. (2). (J. chem. Physics 13. 307—08. Juli 1945. Toronto, Ontario, Univ., Dep. of Chem.)

STEL. 400

Richard E. Honig, *Deutonenbombardements organischer Verbindungen*. Im Verlaufe der Unters. über die chem. Wrkg. schwerer, geladener Teilchen wurde eine Reihe organ. Verb. (Gase, Fl. u. feste Stoffe) mit Deutonen aus dem Cyclotron des Instituts beschossen. Die Unters. an Gasen wurden bei nahezu Atmosphärendruck in einer wassergekühlten Gaskammer von 2,54 Liter Inhalt durchgeführt, die ein Cu-Fenster von 2 mil Dicke zum Eintritt des Deutonenstromes besaß. Vorr. zum Auffangen der bei der Beschießung von Fl. u. festen Stoffen entstehenden Gase waren vorgesehen. Um eine Rk. der Verb. mit den Metallteilen zu verhindern, waren Kammer u. Haltevorr. für die zu

beschließenden Substanzen vergoldet. Die Wirksamkeit der Deutonen bei der Erzeugung der einzelnen chem. Rkk. wurde abgeschätzt durch den „Dissoziationsaufwand“ $\Delta E/\Delta M$ (mittlere zerstreute Energie pro prim. gespaltenes Mol.). Der kurze Bericht enthält keine näheren Einzelheiten über die gemessenen Werte u. die chem. Verbb., außer der Angabe, daß Paraffine, organ. Säuren, Salze u. Gemische verwendet wurden. (Physic. Rev. [2] 69. 257. 1/15. 3. 1946. Massachusetts Inst. of Technol.) PETTERS. 400

E. M. Marks, J. M. Almand und E. Emmet Reid, *Die Äthylierung von Benzol. Der Reaktionsverlauf. Systemat. Untersuchung der Äthylierung von Bzl. mit Äthylen (I) in Ggw. von AlCl₃ u. des Einflusses der Reaktionsbedingungen, wie Zuführungsgeschwindigkeit von I, Rührgeschwindigkeit, Katalysatormenge, auch Zusatz von Wasser. Anscheinend wird zunächst ein Teil des Bzl. bis zum Hexaäthylderiv. alkyliert u. dieses dann dealkyliert, so daß eine Art Gleichgewichtsgemisch entsteht, das viel symm. Triäthylbenzol enthält. Auch Mono-, Di-, Tetra-, Pentaäthylbenzole treten auf.* — Tabellen, graph. Darstellungen. (J. org. Chemistry 9. 13—20. Jan. 1944. Baltimore, Md., John Hopkins Univ., Chem. Labor.) DONLE. 400

A. F. Nikolajewa, *Die katalytische Isomerisierung des n-Hexan. Die katalyt. Isomerisierung des n-Hexan (I) unter H₂-Druck mit MoS₂ als Katalysator wird untersucht. Der Vers. wurde bei 400° u. einem Anfangsdruck von 140 at während 12 Std. durchgeführt, der maximale Druck im Autoklaven betrug 340 at u. sank nach Abkühlung des Autoklaven auf 137 at. Das Reaktionsprod. wurde fraktioniert u. die einzelnen Fraktionen auf ihr RAMAN-Spektrum untersucht. Die Verss. ergaben, daß I unter der Einw. des H₂-Druckes in Ggw. von MoS₂ als Katalysator eine unter Bldg. von 2-Methylpentan (II) u. 2,2-Dimethylbutan (III) verlaufende weitgehende Isomerisierung erleidet.*

Versuche: I, aus Hexylen durch Hydrieren mit Pt-Kohlekatalsator bei 175—180°, Kp. 67—69°; D₄²⁰ = 0,6595; n_D²⁰ = 1,3750; JZ. 0. — Hexylen, aus Hexylalkohol (Kp. 155—157°) durch Dehydrierung mit P₂O₅ nach BELSTEIN u. WIGAN, Kp. 67—69°; D₄²⁰ = 0,6785; n_D²⁰ = 1,3935. Das Isomerisationsprod. des I zeigte folgende Konstanten: D₄²⁰ = 0,6532; n_D²⁰ = 1,3704; JZ. 0. Aus 63,7 g Isomerisationsprod. wurden 3 Fraktionen erhalten: I) 33—48°; 1,3%; n_D²⁰ = 1,3663. — II) 48—66,5°; 90,7%; n_D²⁰ = 1,3738; D₄²⁰ = 0,6540. — III) über 66,5°; 3,9%. Fraktion II (48—66,5°) wurde ramanoskop. untersucht u. folgende Bestandteile nach ihren Linien identifiziert: I. II: 1340(3), 1149(5), 958(6), 942(2), 815(10), 325(5) cm⁻¹. 2. III: 712(10) cm⁻¹. 3. IV: 728(10) cm⁻¹. 4. I: 1082(4), 901(7), 893(7), 826(4), 403(2), 371(1) cm⁻¹. — Nochmalige Fraktionierung des Gesamtprod. ergab folgende Fraktionen: I) 34—45°; 1,7%; —; n_D²⁰ = 1,3663. II) 45—55°; 20,3%; D₄²⁰ = 0,6526; n_D²⁰ = 1,3712. III) 55—65°; 46,8%; D₄²⁰ = 0,6573; n_D²⁰ = 1,3747. IV) 65—67°; 19,4%; D₄²⁰ = 0,6598; n_D²⁰ = 1,3757. V) über 67°; 6,6%. — Aus den RAMAN-Spektren der Fraktionen II, III, IV u. V wurden folgende Bestandteile identifiziert: Fraktion II u. III: I. III: 340, 362, 712, 870, 929, 1018, 1218, 1254 cm⁻¹. 2. IV: 728 cm⁻¹. 3. II: 325, 446, 734, 815, 894, 958, 1038, 1149, 1174, 1300, 1340 cm⁻¹. 4. I: 371, 403, 826, 871, 893, 1043 cm⁻¹. 5. 3-Methylpentan: 750 cm⁻¹ (unsicher). Fraktion IV u. V bestehen hauptsächlich aus I. Das Mengenverhältnis der gebildeten KW-stoffe betrug für die Fraktion II (45—55°): III, IV u. II —, 15,5 u. 80. Für die Fraktion III (55—65°): III, IV, II u. I —, 10,5, 8,0 u. 5,0. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 16. (78.) 1819—22. Nov. 1946. Inst. für fossile Brennstoffe der Akad. der Wiss. der UdSSR.) WILIP. 400

G. N. Massljanski, Je. I. Meshebowskaja und T. Ss. Berlin, *Umwandlungen von Kohlenwasserstoffen an Aluminiumsilicat-katalysatoren. II. Methylcyclohexan.* (I. vgl. C. 1946. I. 820.) Vff. untersuchen den Einfl. von Al-Silicat-katalysatoren auf das Methylcyclohexan bei 515° u. gewöhnlichem Druck. Es wird gezeigt, daß unter den Versuchsbedingungen der Zerfall des Methylcyclohexans zu einer bedeutenden Gasbildg. führt, wobei in den gasförmigen Reaktionsprodd. die Methan-KW-stoffe mengenmäßig überwiegen, während H₂ u. Olefine weniger vertreten sind. Die niedrigsiedenden Fraktionen der Katalyseprodd. enthalten außer Paraffin- u. Olefin-KW-stoffen kleine Mengen Dimethylcyclopentan u. wahrscheinlich auch Cyclohexan. Außer dem direkten Dehydrierungsprod. des Methylcyclohexans, dem Toluol, enthalten die Katalyseprodd. noch größere Mengen von Polymethylbenzolen, ferner wurden gefunden: o-, m- u. p-Xylol, Äthylbenzol, Trimethylbenzole u. geringe Mengen von Benzol. Unter den gleichen Versuchsbedingungen erleidet das Methylcyclohexan weitgehendere Umwandlungen als das Cyclohexan. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 16. (78.) 1823—30. Nov. 1946. Moskau, Zentral-Inst. für Flugzeugbrennstoffe u. Öle, Abteilung für Katalyse.) WILIP. 400

Robert S. Mulliken und Carol A. Rieke, *Bindungsintegrale und Spektren. Mit einer Analyse der Arbeit von Kynch und Penney über die Sublimationswärme von Kohlenstoff.* Kurze Mitteilung über die Benutzung der Molekularbahnmeth. zur Herst. von Beziehungen

zwischen Spektren, Dissoziationsenergien u. Resonanzenergien. Diese Größen sind alle ausgedrückt in Termen des „Bindungsintegrals“ β . Die Werte von $-\beta$ liegen alle bei etwa 3–4 eV. Aus der Resonanzenergie des Bzl. zusammen mit Infrarot- u. RAMAN Spektren wurde β als Funktion des internuclearen Abstandes hergeleitet. Vff. besprechen dann kurz die theoret. Behandlung gewisser Spektren von Butadien, Hexatrien u. Benzol. Es wird gezeigt, daß die Analyse dieser Spektren keine Grundlage zur genauen Best. der Sublimationswärme des Kohlenstoffs bietet. (Rev. mod. Physics 14. 259. April/Juli 1942. Chicago, Ill., Univ., Ryerson Phys. Labor.) GOTTFRIED. 400

Borge Bak, *Die Potentialfunktion von Methan mit einem Anhang über Acetylen*. Es wurden die Gleichungen für die Schwingungsfrequenzen von CH₄ u. CD₄ auf Grund der Überlegungen von HOWER u. WILSON (J. chem. Physics 2. [1934.] 630) unter Verwendung der gruppentheoret. Tabellen von ROSENTHAL (Rev. mod. Physics 8. [1936.] 317) abgeleitet u. daraus 5 harmon. Federkonstanten berechnet. Hierdurch wird die Vorausberechnung des Gesamtspektrums aller auch nur teilweise D-substituierter Methane in bester Übereinstimmung mit den beobachteten Werten ermöglicht. Ferner ergibt sich, daß die Verschiebung eines H-Atoms gegen das zugehörige C-Atom geringen Einfl. auf alle übrigen Atome des Mol. hat, was sich auch noch für C₂H₂ u. HCN bestätigt. Für C₂H₂ werden sodann aus RAMAN- u. Ultrarot-Spektren ebenfalls die numer. Werte für die aus der Potentialfunktion abgeleiteten Federkonstanten ermittelt. (Kgl. danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. 22. 1–33. 1946. Kopenhagen, Univ., Chem. Labor.) WALTER SCHULZE. 400

B. Bak, *Die Potentialfunktion von Benzol*. Es werden die Beziehungen zwischen den 34 Federkonstanten der allg. quadrat. Potentialfunktion von C₆H₆ u. seinen Isotopen u. den Schwingungsfrequenzen abgeleitet u. auf Grund vorliegenden experimentellen Zahlenmaterials aus RAMAN- u. Ultrarot-Spektren von C₆H₆ u. C₆D₆ die Zahlenwerte von 15 dieser Federkonstanten ermittelt, mit einem geschätzten Fehler von ca. 5%. (Kgl. danske Vidensk. Selsk., math. fysiske Medd. 22. 1–31. 1945.) WALTER SCHULZE. 400

Jean Carach und Jean Lecomte, *Versuch einer Deutung der ultraroten Absorptionsspektren des Thiophens und einiger seiner Derivate. Molekulare Symmetrie von Thiophen, Furan und Pyrrol*. Die Diskussion der Ultrarot- u. RAMAN-Spektren des Thiophens u. Furans ergab, daß beide ebene, fünfeckige Moll. der Symmetrie C_{2v} aufweisen. Die Annahme zweier verschied. Formen für diese Moll. wird abgelehnt. Die Schwingung der Ebene des heterocycl. Kerns gegen die Ebene der H-Atome entspricht den starken Ultrarotbanden (Cyclopentadien: 761, Pyrrol: 728, Furan: 740, Thiophen: 716, 2-Methylthiophen: 697, 3-Methylthiophen: 685, 2-Bromthiophen: 716, 2-Jodthiophen: 684 cm⁻¹), von denen keine sich im RAMAN-Spektrum findet. Die intensiven, polarisierten RAMAN-Frequenzen 911 (Cyclopentadien), 724 (Furan) u. 604 cm⁻¹ (Thiophen) stammen von einer symmetr. Schwingung des Mol. u. finden sich im RAMAN-Effekt nicht. Im nahen Ultrarot fehlen die Banden der aliph. Doppelbindung, ebenso fehlen sie im Absorptions- u. im RAMAN-Spektrum (bei 1600–1650 cm⁻¹), wogegen Absorptionsbanden im Gebiet 1530–1580 cm⁻¹ auftreten. Es folgt, daß in einem der fünfgliedrigen u. sechsgliedrigen Ringe die paarweisen Schwingungen einzelner C-Atome nicht isoliert werden können, wie dies in acycl. Verbb. möglich ist. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 222. 74–76. 2/1. 1946.) PRUCKNER. 400

Charles H. Kline jr. und John Turkevich, *Das Schwingungsspektrum von Pyridin und die thermodynamischen Eigenschaften von Pyridindämpfen*. Die Schwingungen des Pyridinmol. werden auf Grund der infraroten, RAMAN- u. UV-Absorptionsspektren analysiert. Die Grundfrequenzen werden bestimmt u. die thermodynam. Eigg. des Pyridins entsprechend einer solchen Zuordnung berechnet. (J. chem. Physics 12. 300–09. Juli 1944. Princeton, N. J., Princeton Univ., Frick Chem. Labor.) SCHOENECK. 400

John Turkevich und Peter Cooper Stevenson, *Die Ultrarotabsorption des Pyridindampfes*. Das Ultrarotspekt. von Pyridindampf wird mit Prismenspektrometer zwischen 2 u. 17 μ aufgenommen u. dabei Banden beobachtet, die bei der Unters. des fl. Pyridins nicht gefunden wurden u. umgekehrt. Frequenztafel u. Abb. des Spekt. werden mitgeteilt, Zuordnung der Schwingungen fehlt. Zum Vgl. wird auch das Ultrarotspekt. von Bzl. im gleichen Bereich aufgenommen. (J. chem. Physics 11. 328–29. Juli 1943. Princeton, N. J., Univ., Frick Chem. Labor.) A. REUTER. 400

W. Walter McCarthy und John Turkevich, *Thermische Isomerisierung von 1-Buten zu 2-Buten*. Vff. teilen die mit einem Prismenspektrometer gemessenen Absorptionsspektren von 1-Buten, 2-Buten u. Isobuten zwischen 2 u. 16 μ mit. Die stark verschied. Spektren erlauben eine leichte Analyse der Butengemische. Ergebnisse: Bei 450° wurden in einem 200 cm³-Pyrexglasgefäß in 2 Stdn. 60–70% von 1-Buten in 2-Buten umgewandelt. Bei 550° wurde wegen starker Zers. keine Isomerisation beobachtet. Verss.

mit einem Gasstrom von 1-Buten durch ein auf 550° erhitztes Eisenrohr (20 cm lang, 9 mm weit, Kontaktzeit 8—10 Sek.) ergaben nur beim ersten Mal eine Isomerisierung von 22%. Dann war das Eisenrohr durch die Zersetzungsprod. verunreinigt, die die weitere Zers. so katalysierten, daß keine Isomerisierung mehr beobachtet wurde. (J. chem. Physics 12. 461—63. Nov. 1944. Princeton, N. J., Univ., Frick Chem. Labor.)

A. REUTER. 400

W. Walter McCarthy und John Turkevich, Buten-1- und Buten-2-Gleichgewicht. Vff. untersuchten die Isomerisierung von *Buten-1* (I) zu *Buten-2* (II) u. umgekehrt im Temperaturbereich von 400—450° mit Verweilzeiten von 2—65 Sek. an einem Kontakt, der aus aktiviertem Al₂O₃ („Alorco“, Grad A, 8—14 Maschen) bestand. Zur Analyse wurden Infrarotabsorptionsspektren verwendet (vgl. vorst. Ref.). Bei langen Verweilzeiten am Kontakt entstanden niedrigs. Polymerisationsprodukte. Bei 450° erreicht II das Gleichgewicht nach wenigen Sek., während I hierzu ca. 30 Sek. benötigt. Im letzteren Falle tritt aber eine erhebliche Zers. ein. Bei 400° erreicht II das Gleichgewicht langsamer. I fällt bei der Bldg. der genauen Proportionen aus, da die nötigen Verweilzeiten eine starke Spaltung bewirken. Aus den beobachteten Daten werden folgende Gleichgewichtsanteile in Mol-Prozenten erhalten: bei 673° K: I 20,8, II-cis 31,6, II-trans 47,6; bei 723° K I 22,9, II-cis 31,7, II-trans 45,4. Diese Werte stimmen gut mit berechneten überein. (J. chem. Physics 12. 405—08. Okt. 1944. Princeton, N. J., Univ., Frick Chem. Labor.)

PETTERS. 400

S. E. Sheppard und H. R. Brigham, Einige Lösungsmittelleffekte auf die Absorptionsspektren von Farbstoffen. III. Mitt. Temperatur und organische Lösungen von Cyaninfarbstoffen. In dem Temperaturbereich von ca. 300—90° K wurde der Einfl. der Temp. auf die Absorptionsspektren einiger Cyaninfarbstoffe in einem 1:1-Gemisch von A. u. Ae. untersucht. In diesem Temperaturbereich zeigten die ionisierten Farbstoffe keine nennenswerte Verschiebung der Wellenlänge des Absorptionsmaximums. Die Spektren wurden mit fallender Temp. schärfer, was auf die Unterdrückung der Rotations- u. Schwingungsenergien zurückgeführt wird. Nichtionisierte Merocyaninfarbstoffe zeigten mit Änderung der Temp. eine mehr oder weniger große Verschiebung des Spektr. je nach der Polarität des benutzten Lösungsmittels. (J. Amer. chem. Soc. 66. 380—84. März 1944. Kodak Res. Labor.)

GOTTFRIED. 400

Gladys A. Anslow, Ultraviolettspektren von biologisch wichtigen Molekülen. Zusammenfassende Übersicht über die hauptsächlichsten in der Literatur angeführten Messungen über die UV-Absorptionsspektren biol. wichtiger Moleküle. Behandelt werden kurz die Spektren von Vitamin A, des Vitamin-B-Komplexes, der Vitamine E, K, D, C u. P sowie der Proteine (Pferdeleberkatalase, menschliche Epidermis, Papain, Serumalbumin, Tabakmosaikvirus, Prolactin pH 7,4, kryst. Prolactin u. Pepsin). (J. appl. Physics 16. 41—49. Jan. 1945. Northampton, Mass., Smith Coll., Dep. of Physics.)

GOTTFRIED. 400

Ta-You Wu, Regelmäßigkeiten in den Schwingungsspektren der Halogenderivate des Methans. Auf Grund von Symmetrieüberlegungen werden die zu erwartenden RAMAN-u. Ultrarot-Frequenzen u. ihre Aufspaltung beim Übergang CH₄—CH₃X—CH₂XY—CH₂X₂—CHX₂Y—CHX₃—CX₄ abgeleitet. Die Erwartungen sind in Übereinstimmung mit den Ergebnissen an folgenden Reihen: CH₄—CH₃D—CH₃F—CH₃Cl—CH₃Br—CH₃J, CH₂F₂—CH₂FCl—CH₂Cl₂—CH₂ClBr—CH₂Br₂—CH₂BrJ—CH₂J₂, CHF₃—CHF₂Cl—CHFCl₂—CHCl₃—CHCl₂Br—CHClBr—CHBr₃—CHJ₃, CF₄—CF₃Cl₂—CFCl₃—CCl₄—CCl₃Br—CCl₂Br₂—CClBr₃—CBr₄, CH₄—CH₃D—CH₃F—CH₂Cl—CH₂FCl—CH₂Cl₂—CHFCl₂—CHCl₃—CDCl₃—CFCl₃—CCl₄, CH₄—CH₃D—CH₃F—CH₃Cl—CH₃Br—CH₂ClBr—CH₂Br₂—CHFBr₂—CHClBr₂—CHBr₃—CClBr₃—CBr₄. Weiterhin werden noch die Potentialfunktion für das Mol. CH₂X₂ unter der Annahme eines Valenzkraftsystems mit sechs Kraftkonstanten entwickelt u. die dazugehörigen Frequenzgleichungen angegeben. (J. chem. Physics 10. 116—24. Febr. 1942. Peking, Kun-ming, China, Nat. Univ., Dep. of Phys.)

GOUBEAU. 400

W. D. Hershberger, Absorption von Mikrowellen in Gasen. Ausgehend von der lange bekannten Absorption elektromagnet. Wellen im Bereich von 1 cm Wellenlänge in Stickstoff, wurde gefunden, daß auch bei 14 anderen Gasen vergleichbare Absorptionen auftreten. Darunter befinden sich Dimethyläther, eine Auswahl von Aminen u. Alkylhaliden u. andere. Es werden die Absorptionskoeffizienten u. DEE. dieser Gase angegeben. Die Frequenz, bei welcher der Absorptionskoeff. sein Maximum erreicht, kann der Kurve Absorptionskoeff.—Druck entnommen werden. Die Daten verschied. Gasgemische werden angegeben. Auf Grund der Ergebnisse wird der mögliche Molekularmechanismus erörtert, der für die hohe Absorption verantwortlich zu sein scheint. (Physic. Rev. [2] 68. 284. 1/15. 12. 1945. Princeton, N. J., RCA-Labor.)

A. KUNZE. 400

A. G. de Almeida, Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution organischer Verbindungen. Die Unters. mehrerer Farbstoffe aus den Gruppen der Nitrophenole u. verschied.

Azo-, Triphenylmethan-, Acridin- (Xanthen-) u. Phenazinfarbstoffe ergibt: 1. Die Nitrophenole gehören in eine Reihe verschied. Sättigungsgrade des Farbtons Gelb von 5780 Å. Die Wanderung der NO₂-Gruppe in Richtung auf die Phenolgruppe übt bei den Nitrophenolen eine auxochrome Wrkg. aus. Diese wird aufgehoben, sobald die Zahl der Substituenten eine gewisse Grenze erreicht hat. 2. Die Lichtabsorption durch das organ. Mol. wird anscheinend nicht durch die chem. Natur des Substituenten, sondern durch seine Anordnung im Mol. u. seine M. beeinflusst. Die Umlagerung eines Substituenten von der m- in die p-Stellung scheint eine bathochrome Wrkg. auszuüben. 3. Die Substitution der p'-Stellung in der Triphenylmethanreihe übt, wenn die p- u. p'-Stellung schon besetzt sind, eine hypsochrome Wrkg. aus. Sie wird aufgehoben, wenn die M. der Substituenten über ein bestimmtes Maß hinausgeht. 4. In der Acridin-(Xanthen-)Reihe ruft die Substitution der 2-, 4-, 5-, 7-Stellungen durch alle Gruppen eine bathochrome Wrkg. hervor. (Mikrochemie verein. Mikrochim. Acta 33. 28—41. 24/10. 1946. Lissabon, Univ., Gerchl.-medizin. Inst., Chem. Abt.)

WESLY. 400

Frank R. Mayo und **Arthur A. Dolnick**, *Umlagerungen von Alkylhalogeniden*. Erhitzt man ein Alkylbromid auf höhere Temp., so tritt Umlagerung ein, u. man erhält eine Gleichgewichtsmischung von allen Isomeren, welche sich bilden können ohne Änderung des Kohlenstoffskeletts. In der vorliegenden Arbeit berichten Vff. über die Gleichgewichte zwischen den Brompropanen bei 250°. Die Zus. des Reaktionsgemisches wurde durch Best. der entsprechenden Brechungsindices erhalten. Wird *n*-Propylbromid auf 250° erhitzt, so erhält man bei Abwesenheit von Luft nach 6 Stdn. 9—30% *Isopropylbromid*, während 67% Gleichgewicht darstellen. In Ggw. von Luft dagegen werden 29—43% des *n*-Propylbromids umgelagert. Durch Zusatz von AlBr₃, Tetraäthylammoniumbromid, HgBr₂ oder Dibutylamin wurde die Umlagerungsrk. stark beschleunigt. Im gleichen Sinne wirkte Zugabe von HBr. Als Inhibitoren erwiesen sich Brenzcatechin, *n*-Propylalkohol u. Diisopropyläther. Da Ähnlichkeiten zwischen den von Vff. untersuchten Rkk. u. der Anlagerung von HBr an Alkene bestehen, wird angenommen, daß die Umlagerung eines Alkylbromids durch Abspaltung u. Wiederanlagerung von HBr zustande kommt u. daß die Rkk. in zwei Stufen vor sich gehen. Die erste Stufe ist ein nichtkettenartiger Mechanismus, der durch lösl. Bromidsalze u. HBr beschleunigt u. durch Substanzen, welche HBr entfernen, verzögert wird. Die zweite Stufe ist ein Atomkettenmechanismus, der durch Sauerstoff beschleunigt u. durch Antioxydantien verzögert wird. — Verss. von *Iso*- u. *tert*-Butylchloriden ergaben nach 6std. Erhitzen auf 250° keine Umlagerungen; nach 7std. Erhitzen auf 300° war bei beiden Chloriden eine Umlagerung von ca. 10% zu beobachten. — Keine Umlagerungen wurden beobachtet beim Kochen von Äthylen- u. Äthylidenchloriden mit AlCl₃, von Äthylenbromid mit AlBr₃ u. beim Erhitzen von Äthylidenbromid mit AlBr₃ im geschlossenen Rohr auf 100°. Dagegen trat Halogenaustausch ein, wenn Äthylenchlorid mit 25 Mol-% AlBr₃ am Rückfluß erhitzt wurde. (J. Amer. chem. Soc. 66. 985—90. Juni 1944. Passaic, N. J., Univ. of Chicago, George Herbert Jones Labor.)

GOTTFRIED. 400

M. Cordier, *Über die Solvation in Methylalkohol auf Grund von Dichtemessungen*. Im Rahmen einer Unters. der Solvation der Ionen in organ. Lösungsmitteln wurden systemat. Dichtemessungen methylalkoh. Lsgg. von Alkalihalogeniden (Cl, Br u. J, mit Ausnahme von RbBr u. LiJ) durchgeführt. u. daraus die partiellen Grenzmolvoll. berechnet. Die daraus in bekannter Weise (vgl. vorst. Ref.) berechneten Solvatationszahlen ergeben folgende Werte: Li 4,7; NH₄ 3,7; Na 3,2; K 2,4; Rb 2,0; Cs 1,5; Cl 0,7; Br 0,3; J 0,0. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 43. 134—41. Mai/Juni 1946.)

NIEMITZ. 400

M. Cordier, *Über die Solvation in einigen organischen Lösungsmitteln*. Aus Literaturdaten (Dichtemessungen, Beweglichkeiten u. a.) wurden über die scheinbaren Volumina die Solvatationszahlen der Alkalihalogenide in Methanol, A., Aceton u. Acetophenon nach einer von DARMOIS (C. 1942. II. 259) angegebenen Meth. berechnet u. diskutiert. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 43. 93—105. März/April 1946.) NIEMITZ. 400

William D. Harkins und **L. E. Copeland**, *Eine neue flüssige Phase (superliquid) in zwei Dimensionen und eine Umwandlung 1. Ordnung in einem kondensierten monomolekularen Film*. I. Mitt. *Energie, Kompressibilität und Ordnung von Phasenumwandlungen*. Nach einem Überblick über die bekannten Phasen u. Phasenumwandlungen in monomol. Oberflächen berichten Vff. über die Ergebnisse sehr genauer Messungen des Zustandes von monomol. Schichten höherer Fettalkohole (C₁₈, C₁₉, C₂₀) auf Wasseroberflächen. Mit Hilfe einer Präzisionsapp. wird nach der üblichen Meth. der von den Partikeln des Films herrührende tangential nach außen gerichtete lineare Druck (π : in dyn/cm) in Abhängigkeit von den mol. Oberflächenvoll. (O: in Å² pro Mol.) in einem breiten Temperaturintervall gemessen u. die erhaltenen (π -O)-Isothermen in ein Zustandsdiagramm eingetragen. Die Messungen führen zur Auffindung einer neuen fl. Phase (LS), die oberhalb einer bestimmten

Temp. (7,5⁰ beim Octadecanol) existenzfähig ist u. sich zwischen die „fl. kondensierte“ Phase (L₂, Kompressibilität 0,004—0,01) u. die „feste“ Phase (S, Kompressibilität 0,0005 bis 0,001) einschleibt. Während die Phasenumwandlungen L₂ ⇌ S u. LS ⇌ S von 2. Ordnung sind [Knick der (π-0)-Kurven], ist der Übergang L₂ → LS in einem bestimmten engen Temperaturgebiet (7,5—11⁰ beim Octadecanol) überraschenderweise von 1. Ordnung (ΔO = 0,2 Å²; Umwandlungswärme (ber.) — 40 cal/Mol). Die LS-Phase hat im Umwandlungsgebiet 1. Ordnung eine sehr kleine Viscosität (ca. 10 mal kleiner als die L₂-Phase) u. ca. die gleiche Kompressibilität wie die S-Phase. (J. chem. Physics 10. 272—86. Mai 1942. Chicago, Ill., Univ., George Herbert Jones Chem. Labor.) NONNENMACHER. 400

George Jaffé, *Über die Zustandsgleichung von Einfachschichten*. Von denselben Gesichtspunkten ausgehend, unter denen der Vf. früher (Physic. Rev. [2] 62. [1942.] 463; 63. [1943.] 313) eine statist. Theorie der Fl. aufgestellt hatte, arbeitete Vf. eine Zustandsgleichung von Einfachschichten aus. Die hergeleiteten Formeln sind sowohl für gasförmige wie für kondensierte Filme anwendbar, nicht jedoch für das Übergangsgebiet zwischen den zwei Filmarten, da man eine Potentialänderung bei dem Übergang annehmen muß. Die erhaltenen Formeln wurden verglichen mit zwei Gruppen von Beobachtungen von gasförmigen Filmen. Bei der ersten Gruppe handelt es sich um die Diäthylester der beiden Säuren COOH·(CH₂)₁₀·COOH u. COOH·(CH₂)₁₁·COOH, welche unlösl. Filme bilden u. deren Oberflächendruck direkt gemessen werden konnte. Die zweite Gruppe umfaßt *Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure* u. *Laurinsäure*; bei diesen Säuren wurde der Oberflächendruck indirekt aus Messungen der Oberflächenspannung hergeleitet. In beiden Gruppen war die Übereinstimmung befriedigend. Für kondensierte Filme kann das Potential derart bestimmt werden, daß die D. u. der Oberflächendruck korrekt herauskommen. Die Kompressibilität ist dann von der richtigen Größenordnung. (Physic. Rev. [2] 66. 131—38. 1/15. 9. 1944. Baton Rouge, La., State Univ.) GOTTFRIED. 400

A. Bondi, *Fließerorientierung bei isotropen Flüssigkeiten*. Es wird mittels einer Theorie, die die Änderung der Entropie bei der Orientierung der Moll. unter dem Einfl. der Schubspannung τ berücksichtigt, gezeigt, daß die *Strukturviscosität* bei hohem τ nicht auf Temperaturerhöhungen, sondern auf die Molekülorientierung zurückzuführen ist. Aus den abgeleiteten Gleichungen können die absol. Länge u. das Achsenverhältnis der unrunder Teilchen berechnet werden. Bei sehr hohem τ wird η von τ unabhängig. (J. appl. Physics 16. 539—44. Sept. 1945. New Orleans, Internat. Lubricant Corp.) W. BROSER. 400

J. Abere, G. Goldfinger, H. Mark und H. Naidus, *Betrachtungen über die Kinetik der Polymerisation von Vinylverbindungen*. Aktivierung eines Monomeren kann erfolgen 1. durch Zusammenstoß mit einem gleichen Mol., wobei 1 bzw. 2 akt. Monomere oder 1 akt. Dimeres entsteht; 2. durch Zusammenstoß mit einem Katalysatormolekül; 2 Reaktions-typen: a) Peroxyde u. Radikale, b) BF₃, AlCl₃, SnCl₄; 3. durch Zusammenstoß mit Lösungsmittelmoll., die dabei entweder in akt. Radikale zerfallen oder durch Polarisierung des Monomeren die Doppelbindung öffnen; 4. Durch heftigen Zusammenstoß mit fertigen polymeren Molekeln. — Die eigentliche Polymerisation, gek. durch Unveränderlichkeit der Zahl der akt. Zentren, kann erfolgen durch n. Kettenwachstum u. durch Übertragung der Kettenaktivität auf ein Monomeres. — Kettenabbruch erfolgt durch Zusammenstoß einer wachsenden Kette mit einer anderen, mit einem akt. Monomeren, mit einem Katalysatormol., mitunter auch mit Verunreinigungen. Es werden Beziehungen entwickelt für die durchschnittliche Anfangsgeschwindigkeit der Rk. u. den durchschnittlichen Polymerisationsgrad bei An- u. Abwesenheit von Katalysatoren, wobei die Voraussetzung gemacht wird, daß die Zahl der akt. Zentren in einer gewissen Reaktionsperiode konstant bleibt u. daß das Kettenwachstum unabhängig ist von Kettenlänge u. -richtung. Vgl. mit einigen experimentellen Werten. (J. chem. Physics 11. 379—86. Aug. 1943. New York. Queens Coll. and Brooklyn, Polytechn. Inst.) WIECHERT. 400

W. H. Stockmayer, *Verteilung der Kettenlängen und Zusammensetzungen in Mischpolymeren*. Für langkettige Vinylmischpolymere werden mathemat. die Verteilungsfunktionen für Kettenzus. u. Kettenlänge abgeleitet u. verhältnismäßig einfache Beziehungen gefunden. In bezug auf die Kettenlänge ähnelt die Verteilung der für einfache Polymere; in bezug auf die Kettenzus. ergibt sich für eine gegebene Länge eine n. Verteilung um den jeweiligen Mittelwert, jedoch unter Berücksichtigung einer bestimmten Abweichung, die aus experimentell bestimmbar Größen sich errechnen läßt. (J. chem. Physics 13. 199—207. Juni 1945. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Res. Labor. of physical Chem.) WALTER SCHULZE. 400

P. M. Doty, B. H. Zimm und H. Mark, *Untersuchung der Bestimmung der Molekulargewichte von Hochpolymeren durch die Lichtstreuung*. Diskutiert wurde zunächst die Best.

der Mol.-Gew. von großen Moll. durch Messung der Trübe der Lsg. u. der Änderung des Brechungsindex mit der Konzentration. Es wird sodann ein neu konstruiertes Turbidimeter beschrieben, das zusammen mit einem Photometer von ZEISS-PULFRICH zu den Messungen benutzt wurde; die Arbeitsweise wird genau angegeben. Messungen wurden durchgeführt an verschied. *Polystyrolen* u. *Celluloseacetaten* mit verschied. Mol.-Gewichten. Ein Vgl. der nach der Meth. der Vff. erhaltenen Mol.-Gew. mit denen, die aus Messungen des osmot. Druckes herrührten, ergab gute Übereinstimmung. (J. chem. Physics 13. 159—66. Mai 1945. Brooklyn, N. Y., Polytechnic Inst.) GOTTFRIED. 400

W. H. Stockmayer und Homer Jacobson, Gelbildung bei Vinyl-Divinyl-Copolymeren. Es wird für den Gelpunkt eine Beziehung aufgestellt zwischen der Anzahl der Grundbausteine, die eine die Ketten quer verbindende Rk. eingehen können, der Anzahl von Grundbausteinen, die durch solche Querverbb. eingeschlossen sind, u. der Anzahl umgesetzter Doppelbindungen in der stabilen Polymerkette. Für große Ketten gleicher Länge geht die Gleichung in die von FLORY (C. 1942. II. 2010) über. (J. chem. Physics 11. 393. Aug. 1943. New York, Columbia Univ., Dep. of Chem.) WIECHERT. 400

R. F. Boyer, Entquellen von Gelen durch Lösungen hochpolymerer Stoffe. Läßt man einen dreidimensional polymeren Stoff in einem reinen Lösungsm. bis zur Erreichung des Gleichgewichtes quellen u. bringt ihn dann in die Lsg. eines Linearpolymeren im gleichen Lösungsm., so erfolgt eine Entquellung des Gels. Eine quantitative Behandlung dieses dem Bodenkörper effekt ähnlichen Effektes wird an Hand der Theorie über die thermodynam. Eig. der Gele nach FLORY u. REHNER sowie der Thermodynamik hochpolymerer Lösungen nach FLORY u. HUGGINS vorgenommen. Das Ausmaß der Entquellung hängt von dem Mol.-Gew., der Konz. des gelösten Hochpolymeren, der Wechselwrk. zwischen letzterem u. dem Lösungsm. sowie dem Grad der dreidimensionalen Vernetzung im Gel ab. Prinzipiell besitzt man damit ein neues, experimentell einfaches Verf. zur Best. des Mol.-Gew. des gelösten Hochpolymeren. Um das Ausmaß der Entquellung unter bestimmten Bedingungen zu zeigen, werden Berechnungen für verschied. μ_0 u. μ_1 -Werte angestellt. Ferner werden zur Erläuterung dieser Art von Mol.-Gew.-Best. einige experimentelle Werte für Gele aus dem Copolymerisat Styrol-Divinylbenzol u. Lsgg. von Polystyrol in Toluol mitgeteilt. (J. chem. Physics 13. 363—72. Sept. 1945. Midland, Mich., Dow Chemical Co.) HENTSCHEL. 400

Elliott W. Montroll, Phänomenologische Theorie der Emulsionspolymerisation. In einer Wasseremulsion von Styrol in Ammoniumoleat-Lsg. werden die monomol. vorliegenden nicht micellaren Seifenmoll. an der Oberfläche der Styrolkugeln (I) absorbiert. Bei der katalyt. Polymerisation (II) z. B. durch Peroxyde wird eine Induktionsperiode beobachtet, in der keine II erfolgt, aber Katalysator verbraucht wird u. die durch das Vorhandensein eines Inhibitors im Monomeren verursacht wird. Die Dauer der Induktionsperiode steigt mit dem Radius der I. Unter der Annahme, daß die II an der Grenzfläche I-W. erfolgt u. daß die Verteilungsfunktion der I nur ein Maximum aufweist, wird gefolgert: Der Katalysator reagiert mit dem Inhibitor im W., bedingt so eine Nachlieferung aus den I, bis eine Grenzkonz. an Inhibitor unterschritten ist, worauf die II einsetzt. Da die Diffusion des Inhibitors aus großen I langsamer erfolgen muß als aus kleinen, unterliegen die kleinen am ersten der II. Daß allmählich auch größere I der II unterliegen, beruht auf 2 Gründen: 1. Verringerung der Inhibitorkonz. unter die Grenzkonzentration. 2. Mit zunehmender II der kleineren I steigt die Konz. an freiem Emulgator in der Lsg., was eine Verkleinerung der restlichen I zur Folge hat. Auf Grund dieser Vorstellung werden einer eingehenden mathemat. Betrachtung unterworfen 1. die Induktionsperiode; 2. die Abhängigkeit der Radien der I von der Seifenkonz.; 3. die Größenverteilungsfunktion der Radien. Schließlich wird eine allg. Reaktionsgleichung aufgestellt u. für die verschied. Möglichkeiten gelöst. (J. chem. Physics 13. 337—48. Aug. 1945. Brooklyn, N. Y., Polytechnic Inst., Dep. of Chem.) WIECHERT. 400

Robert Simha, Der Einfluß der Molekülbiegsamkeit auf den Zähigigkeitswert, die Sedimentation und die Diffusion von Hochpolymeren. Es werden Ausdrücke für die mittlere Quadrat. Entfernung zwischen Kettenende u. -anfang u. die Änderungen an den Formeln für ein ideales Knäuel besprochen. Davon u. von der hydrodynam. Theorie des Zähigigkeitswertes (Viscositätszahl, intrinsic viscosity) ausgehend, wird die modifizierte STAUDINGERsche Viscositätsregel gedeutet, deren Exponent a des Mol.-Gew. einem Biegsamkeitsparameter p zugeordnet wird, dessen Wert zwischen 0 u. 1 liegt. Dabei gilt $a \approx 1,7p$. Die Ergebnisse werden an Beispielen der Nitrocellulose u. des Polystyrols erörtert. Ferner wird gezeigt, daß die Sedimentations- u. die Diffusionskonstante vom Polymerisationsgrad u. von p abhängen. Ein Vgl. der aus dem Zähigigkeitswert mit den aus der Sedimentation u. Diffusion erhaltenen Werte von p ergibt gute Übereinstimmung

bei Celluloseresten u. Stärkederivaten. (J. chem. Physics 13. 188—95. Mai 1945. Washington, D. C., Howard Univ.) W. BROSER. 400

R. D. Andrews, A. V. Tobolsky und E. E. Hansen, *Die Theorie der Rückstands-bildung bei erhöhten Temperaturen in natürlichen und künstlichen Kautschukvulkanisaten*. Es wird eine mol. Theorie zur quantitativen Erfassung des in natürlichen oder synthet. Kautschukvulkanisaten nach konstanter Dehnungsbeanspruchung bei höheren Temp. auftretenden Rückstands aufgestellt. Hierbei wird der Rückstand, wie er sich als Abweichung von den ursprünglichen Probenabmessungen ergibt, als Bildungsergebnis eines doppelten mol. Netzwerkes infolge mol. Spaltungs- u. Querbindungsvorgänge aufgefaßt, wobei das Vorhandensein von zwei verschied. Arten von Netzwerkketten angenommen wird, solchen, welche im ungestreckten u. solchen, welche im gestreckten Zustande sich im Gleichgewicht befinden. Auf Grund dieser Voraussetzungen wird der Rückstandsbetrag in dünnen Kautschukproben als Funktion des relativen Verhältnisses der Anzahl der beiden Kettentypen u. der Stärke der vorangegangenen Dehnungsbeanspruchung dargestellt u. bei verschied. Kautschukarten u. verschied. Bedingungen in guter Übereinstimmung mit experimentellen Befunden berechnet. (J. appl. Physics 17. 352—61. Mai 1946. Princeton, N. J., Univ., Frick Chem. Labor. u. Akron, O., Fireston Tire & Rubber Co., Res. Labor.) WALTER SCHULZE. 400

Eugene Guth, Paul E. Waack und Robert L. Anthony, *Bedeutung der Zustandsgleichung für Kautschuk*. Während für ideale Festkörper ganz analog der Zustandsgleichung für Gase u. Fl. die dem Druck p entsprechende Kraft Z eine Funktion der Temp. T u. der dem Vol. v entsprechenden spezif. Dehnung ε ist, die gleich dem um 1 verminderten Quotienten aus der unter der Einw. von Z eingenommenen Länge zur ursprünglichen Länge ist, genügt die allg. Zustandsgleichung für Festkörper $Z = Z(\varepsilon, T)$, aus der durch Konstanthaltung einer Variablen die bekannten isothermen [$Z = Z(\varepsilon)$], isometr. [$Z = Z(T)$] u. isotonen [$\varepsilon = \varepsilon(T)$] Funktionskurven erhältlich sind, nicht für Kautschuk. Für diesen sind daher auch keine derartigen „Iso“-Kurven direkt zu erhalten. Da die Zeit t als weitere Variable bei derartigen Festkörpern auftritt, ergibt sich mithin eine Zustandsgleichung von der allg. Form $Z = Z(\varepsilon, T, t) = F(\varepsilon, T), G(t, T)$. Auf Grund einer verallgemeinerten BOLTZMANNschen Theorie wird die Zeitabhängigkeit der kautschukelast. Erscheinungen eingehend theoret. abgeleitet. (J. appl. Physics 17. 347—51. Mai 1946. Notre Dame, Ind., Univ., Polymer Phys. Labor.) WALTER SCHULZE. 400

S. L. Dart und Eugene Guth, *Elastische Eigenschaften von Kork*. I. Mitt. *Spannungsrelaxation von gepreßtem Kork*. Unterss. über die Spannungsrelaxation an Kork in verschied. Kompressionsgraden bei Temp. im Bereich von 30—200°, wobei sich zeigte, daß die bei verschied. stark zusammengedrückten Proben erhaltenen Spannungs-Zeitkurven ganz analog verlaufen u. sich nur durch einen Faktor voneinander unterscheiden. Daraus wird geschlossen, daß die jeweilige mechan. Spannung ein Prod. zweier Funktionen ist, von denen die erstere der S-förmigen, zeitunabhängig verlaufenden Last-Kompressionskurve entspricht, während die zweite eine von der Zusammendrückbarkeit unabhängige lineare Funktion zum log der Zeit darstellt. (J. appl. Physics 17. 314—18. Mai 1946. Notre Dame, Ind., Univ., Polymer Phys. Labor.) WALTER SCHULZE. 400

D. G. Dervichian, *Die Struktur von Eiweißmolekülen*. Es wird angenommen, daß das Eiweißmol. in wss. Lsg. aus einer Doppelschicht von Aminosäuren besteht. Jede dieser Schichten trägt auf der einen Seite hydrophobe Seitenketten, z. B. Leucin, auf der anderen hydrophile Ketten, z. B. Arginin. Die beiden Schichten haften mit ihren hydrophoben Seiten aneinander u. kehren die hydrophilen Seiten dem W. zu. Als Form eines solchen Mol. vom Mol.-Gew. ca. 35000 wird ein flacher Zylinder der Höhe 15 Å u. des Durchmessers 60 Å angegeben. Für denaturierte Moll. wird Fadenform angenommen. An Hand der experimentellen Befunde wird der Nachw. der Berechtigung dieser Annahmen versucht. (J. chem. Physics 11. 236—46. Mai 1943. Paris, Inst. Pasteur.) W. BROSER. 400

Francis O. Schmitt, Cecil E. Hall und Marie A. Jakus, *Die Feinstruktur der Makroperiode in der Richtung der Fibrillenachse der kollagenen Fasern*. Elektronenmkr. Bilder von kollagenen Fasern, die „gefärbt“ sind, zeigen feine Strukturen in der 640 Å-Makroperiode der Fibrillenachse. Während elektronenmkr. Bilder von ungefärbten Fibrillen in der Makroperiode ein einzelnes dunkles Band zeigen, sieht man bei ungefärbten Fibrillen 5 dunkle Bänder. Jede Zone hat eine charakterist. Lage innerhalb der Periode u. auch eine charakterist. Dichte. Es scheint, als ob die Farbe selektiv aufgenommen wird durch die vorwiegend hydrophile Region der Fibrillenstruktur. Vgl. von elektronenmkr. u. Röntgenbeugungsbildern werden gezogen, u. es wird eine gute Übereinstimmung festgestellt. (J. appl. Physics 16. 263. April 1945. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) v. BORRIES. 400

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

Jacques-J. Panouse, *Beitrag zur Untersuchung der oxydierenden Wirkung von Natriumhypobromit auf einige Alkohole*. Hydrolyse von Verb. RCOR', die normalerweise den entsprechenden sek. Alkohol R-CHOH-R' liefern, ergibt dann, wenn R ein aromat. Radikal ist, in Ggw. von Natriumhypobromit einen großen Teil Ar-CO-R', so als ob der sek. Alkohol durch das Hypobromit oxydiert worden wäre. Vf. versuchte verschied. Alkohole unter gleichen Bedingungen direkt mit Hypobromit zu oxydieren. Zur Vermeidung von Neben-Rkk. wurden Monoalkohole ohne Doppelbindungen u. ohne andere Funktionsgruppe angewandt. Ebenso wurden acycl. Alkohole mit einer der Alkoholfunktion benachbarten Methylgruppe eliminiert. Es wird nach folgender Technik verfahren: Eine frisch bereitete Na-Hypobromitlg., die weder Br noch Na im Überschuß enthält, wird bei 0° in 4fachem Überschuß mit dem zu untersuchenden Alkohol umgesetzt. R-CHOH-R' + NaOBr = R-CO-R' + NaBr + H₂O. Das Reaktionsprod. wird mit Ae. extrahiert u. identifiziert.

Versuche: In der acycl. Reihe findet die Rk. kaum statt. *Pentanol*-(3) ergibt 10% *Pentanon*-(3), *Laurinalkohol* 0% *Laurinaldehyd*. In der aromat. Reihe wurden die prim. Alkohole *Benzylalkohol* zu *Benzaldehyd* u. *Phenyläthylalkohol* zu *Acetophenon* oxydiert. Quantitativ verringern sich die Ausbeuten sehr schnell, je weiter sich die Alkoholfunktion vom Kern entfernt. Von 32% bei Benzylalkohol fällt die Ausbeute auf 19% beim Phenyläthylalkohol u. auf 3% beim Phenylpropylalkohol. Mit sek. Alkoholen erhält man entsprechende Ketone. Auch hier sind bei langen Seitenketten die Ausbeuten geringer. Außerdem oxydieren sich die sek. Alkohole leichter als die isomeren prim. Alkohole. *Phenylmethylcarbinol* gibt 37% *Acetophenon*, *Phenyläthylcarbinol* 32% *Phenyläthylketon*. Andererseits verhindert die Ggw. eines Kernes auf jeder Seite der Alkoholfunktion die Oxydation. So werden aus *Benzhydrol* nur 10% *Benzophenon* u. aus *Desoxybenzoin* nur 3% erhalten. In der acycl. Reihe ist die Leichtigkeit der Oxydation von *Cyclohexanol* (einem Kernalkohol) festzustellen, das 24% *Cyclohexanon* liefert, während *Tetrahydrojolon*, bei dem die Alkoholfunktion vom Kern entfernt ist, nur zu 5% oxydiert wurde. Mit *Furfurylalkohol* u. *Tetrahydrofurfurylalkohol* findet Verkohlung u. Zers. statt. Ein Vers. mit einem tert. Alkohol, dem *Dimethylphenylcarbinol*, verlief negativ. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 223. 745—47. 4/11. 1946.) AMELUNG. 413

Aristid V. Grosse und Vladimir N. Ipatieff, *Die Alkylierung von Paraffinen mit Olefinen. Die Identifizierung der gebildeten Paraffine*. Die durch katalyt. Alkylierung von *Isobutan* mit Äthylen in Ggw. von BF₃ oder AlCl₃ entstandenen Hexane bestehen aus 70—90% *2,3-Dimethylbutan* (I), 10—20% *2-Methylpentan* (II) u. Spuren von *2,2-Dimethylbutan*, wie durch chem. u. RAMAN-spektroskop. Analyse sichergestellt wurde. Die Anwesenheit von I u. II wird auf nachträgliche Isomerisierung der prim. Alkylierungsprod. durch die Katalysatoren zurückgeführt.

Versuche: Aus den Reaktionsprod. verschied. Alkylierungsvers. von *Isobutan* mit Äthylen in Ggw. von BF₃ oder AlCl₃ werden die Hexan-Fractionen mit einer Hochtemp.-PODBIELNIAK-Kolonnen herausfraktioniert. Die Identifizierung der einzelnen Hexane geschieht auf Grund ihrer RAMAN-Spektren (vgl. GROSSE, ROSENBAUM u. JACOBSEN. C. 1941. I. 1532) oder chemisch. *2,3-Dibrom-2,3-dimethylbutan* (III), C₆H₁₂Br₂, aus *2,3-Dimethylbutan*-haltigen Fractionen mit Brom unter Belichten, zentimeterlange seidige Nadeln aus Ae., sublimiert im offenen Röhrchen bei 165—167°, F. (im zugeschmolzenen Röhrchen) 166—168° (Zers.). — *Tetramethyläthylen*, aus vorst. mit granuliertem Zink in sd. A., Kp.₇₆₀ 72°, n_D²⁰ = 1,4155. — *Tetramethyläthylennitrosochlorid*, aus vorst., blaue Kristalle, F. 121°. — *1,2,3,4-Tetrabrom-2,3-dimethylbutan*, aus III mit Brom im Licht, F. 130—131°. — *2-Brom-2,3-dimethylbutan*, aus Tetramethyläthylen u. HBr, F. 24—25°. — *3,3-Dibrom-2,2-dimethylbutan*, aus Pinacolin mit PBr₅, F. 191,5° (zugeschmolzenes Röhrchen). — *2,3,3-Trinitro-2-methylpentan*, aus *2-Methylpentan*-haltigen Fractionen durch 6std. Kochen mit 38%ig. HNO₃, Kristalle aus A., F. u. Misch-F. 96,3 bis 96,8°. — *3-Nitro-2,2-dimethylbutan*, aus Fraktion 49,2—49,9° mit 37%ig. HNO₃ im Rohr bei 120° in 2mal 8 Stdn., aus dem bei 168°/760 mm sd. Reaktionsprod. Kristalle, F. ca. 40°. Lösl. in alkoh. NaOC₂H₅-Lsg., fällt beim Einleiten von CO₂ wieder aus. — *2,2-Dimethylbutan*, Kp.₇₆₀ 49,77°, D.₄²⁰ = 0,6491, n_D²⁰ = 1,3690, Oktanzahl (OZ) = 101. — *2,3-Dimethylbutan*, Kp.₇₆₀ 58,00, D.₄²⁰ = 0,6615, n_D²⁰ = 1,3751, OZ = 124. — *2-Methylpentan*, Kp.₇₆₀ 60,20°, D.₄²⁰ = 0,6536, n_D²⁰ = 1,3717, OZ = 69. — *3-Methylpentan*, Kp.₇₆₀ 63,20°, D.₄²⁰ = 0,6643, n_D²⁰ = 1,3765, OZ = 84. — *n-Hexan*, Kp.₇₆₀ 68,75°, D.₄²⁰ = 0,6594, n_D²⁰ = 1,3751, OZ = 29. (J. org. Chemistry 8. 438—47. Sept. 1943. Riverside, Ill., Univ. Oil Prod. Comp., Res. Lab.) K. FABER. 424

Henry R. Henze, Bruce B. Allen und William B. Leslie, *Synthesen, in deren Verlauf die Grignardreaktion mit Allylmagnesiumbromid angewendet wird*. In Anbetracht des

eigentümlichen Verh. des nach GILMAN u. MCGLUMPHY (Bull. Soc. Chim. France, Mém. [4] 43. [1928.] 1322) zugänglichen *Allylmagnesiumbromid* (I) gegen Alkoxyacetonitrile (vgl. ALLEN u. HENZE, C. 1940. I. 1005) wird die Umsetzung von I mit einer Reihe von Aldehyden, Ketonen u. Estern näher untersucht. Die Ausbeuten der erhaltenen Reaktionsprodd. sind durchweg wesentlich höher als diejenigen, die bei der gemeinsamen Umsetzung der Carbonylverb. mit Allylbromid u. Mg nach BARBIER-GRIGNARD beobachtet wurden (Literatur vgl. Original). — I, C₃H₅BrMg, als äther. Lsg. aus Allylbromid u. Mg in 9 Vol. absol. Ae. bei Zimmertemp. u. Abgießen von unverändertem Metall. — *Hexen-(5)-ol-(3)*, C₆H₁₂O, aus Propionaldehyd in Ae. mit der vorst. beschriebenen I-Lsg. bei Zimmertemp., Zers. der Reaktionslg. mit verd. HCl u. Abdest. des Ae., Kp.₇₅₃ 131,5 bis 132^o, Kp.₃₃ 56–58^o, n_D²⁰ = 1,4320, D.₄²⁰ = 0,8409, (Oberflächenspannung) γ^{20} = 24,70 (dyn/cm), (Mol.-Refr.) MR = 30,89 (berechnet 30,97), (Parachor) P = 265,4 (berechnet 277,2), (Ausbeute) 62%. — *Hepten-(1)-ol-(4)*, C₇H₁₄O, aus n-Butyraldehyd, Kp.₇₄₃ 151,7–152,3^o, Kp.₂₀ 66^o, n_D²⁰ = 1,4342, D.₄²⁰ = 0,8374, γ^{20} = 25,43, MR = 35,51 (berechnet 35,58), P = 306,2 (berechnet 316,2), 66%. — *Octen-(1)-ol-(4)*, C₈H₁₆O, aus n-Valeraldehyd, Kp.₁₀ 68–69^o, Kp.₇₄₈ 171,5–172^o, n_D²⁰ = 1,4383, D.₄²⁰ = 0,8373, γ^{20} = 26,0, MR = 40,20 (berechnet 40,22), P = 345,7 (berechnet 355,2), 65%. — *2-Methylpenten-(4)-ol-(2)*, C₆H₁₂O, aus Aceton, Kp._{744,5} 118–118,2^o, Kp.₃₀ 46–46,5^o, n_D²⁰ = 1,4263, D.₄²⁰ = 0,8298, γ^{20} = 24,12, MR = 30,94 (berechnet 30,97), P = 267,5 (berechnet 277), 70%. — *3-Methylhexen-(5)-ol-(3)*, C₈H₁₆O, aus Methyläthylketon, Kp.₇₄₂ 138,5^o, Kp.₃₅ 60,5–61^o, n_D²⁰ = 1,4370, n_D²⁵ = 1,4342, D.₄²⁰ = 0,8442, D.₄²⁵ = 0,8403, γ^{20} = 24,42, MR = 35,44 (berechnet 35,58), P = 300,7 (berechnet 316,2), 84%. — *4,6-Dimethylhepten-(1)-ol-(4)* (II), C₉H₁₈O, aus Methylisobutylketon (erhalten durch Hydrieren von Mesityloxyd), Kp._{757,5} 168,3–168,8^o, Kp.₂₈ 75^o, n_D²⁰ = 1,4402, D.₄²⁰ = 0,8380, γ^{20} = 25,16, MR = 44,76 (berechnet 44,82), P = 380,1 (berechnet 394,2), 83%. — *Hexadien-(1,5)-ol-(3)*, C₆H₁₀O, aus Acrolein, Kp.₇₅₄ 133,5–134^o, Kp.₄₀ 60,5–61,5^o, n_D²⁰ = 1,4471, D.₄²⁰ = 0,8608, γ^{20} = 25,08, MR = 30,46 (berechnet 30,50), P = 255,1 (berechnet 266,2), 66%. — *Heptadien-(1,5)-ol-(4)*, C₇H₁₂O, aus Crotonaldehyd, Kp.₁₅ 62–62,5^o, Kp.₇₄₂ 155–156^o, n_D²⁰ = 1,4533, D.₄²⁰ = 0,8590, γ^{20} = 25,48, MR = 35,32 (berechnet 35,12), P = 293,3 (berechnet 305,2), 82%. — *4,6-Dimethylheptadien-(1,5)-ol-(4)* (III), C₈H₁₆O, aus Mesityloxyd, Kp.₄ 47–48^o, Kp.₁₈ 72^o, n_D²⁰ = 1,4598, D.₄²⁰ = 0,8622, γ^{20} = 26,31, MR = 44,53 (berechnet 44,35), P = 368,7 (berechnet 384,2), 91%. — *2,4-Dimethylheptanol-(4)*, C₉H₂₀O, durch katalyt. Red. von II in A. in Ggw. von ADAMS-Katalysator bei Zimmertemp. oder aus III bei 60^o, Kp.₂₆ 79^o, Kp.₇₅₀ 171,3–171,8^o, n_D²⁰ = 1,4298, D.₄²⁰ = 0,8254, γ^{20} = 24,75, MR = 45,13 (berechnet 45,29), P = 389,8 (berechnet 405,2). — *1-Methoxyäthylmethylketon*, C₅H₁₀O₂, aus α -Methoxypropionitril u. Methylmagnesiumjodid, Kp.₇₄₅ 114–114,5^o, n_D²⁰ = 1,3968, D.₄²⁰ = 0,9063, MR = 27,13 (berechnet 26,94), 45%. — *2-Methoxy-3-methylhexen-(5)-ol-(3)*, C₈H₁₆O₂, aus dem vorst. mit äther. I, Kp.₇₃₇ 166–166,5^o, n_D²⁰ = 1,4379, D.₄²⁰ = 0,9080, γ^{20} = 26,47, MR = 41,68 (berechnet 41,85), 70%. — *Äthoxyessigsäure-n-propylester*, C₇H₁₄O₃, aus Äthoxyacetonitril u. n-Propanol mit HCl, Kp.₇₄₈ 173,5^o, n_D²⁰ = 1,4083, D.₄²⁰ = 0,9594, γ^{20} = 28,34, MR = 37,62 (berechnet 37,82), P = 351,4 (berechnet 356,2), 83%. — *4-Äthoxymethylheptadien-(1,6)-ol-(4)*, C₁₀H₁₈O₂, aus dem vorst. mit äther. I, Kp.₁₅ 86–87^o, Kp._{744,3} 198–198,5^o, n_D²⁰ = 1,4500, D.₄²⁰ = 0,9025, γ^{20} = 26,07, MR = 50,69 (berechnet 50,61), P = 426,2 (berechnet 442,2), 90%. — *4-Äthylheptadien-(1,6)-ol-(4)*, C₉H₁₆O, aus Propionsäureäthylester, Kp.₃₂ 82–84^o, Kp.₇₅₀ 176,5–177^o, n_D²⁰ = 1,4587, D.₄²⁰ = 0,8685, γ^{20} = 26,21, MR = 44,11 (berechnet 44,35), P = 364,8 (berechnet 383,2). (J. org. Chemistry 7. 326–35. Juli 1942. Austin, Texas, Univ., Dep. of Chem.) GOLD. 471

Howard W. Post und Harry M. Norton, *Studien an Silicium-organischen Verbindungen*. 4. Mitt. *Die Einwirkung von organischen Säurehalogeniden und von Halogenwasserstoffsäuren auf Silicium-Orthoester*. (3. vgl. C. 1942. II. 154) Acetylchlorid (I) u. Orthokieselsäureäthylester (II) reagieren in molaren Mengen bei 135^o unter Bldg. von 90% Triäthoxysiliciumchlorid (III), Kp.₇₄₄ 156–157^o, das mit n-Butanol in Orthokieselsäurebutyltriäthylester, Kp.₁₆ 88–90^o, n_D²⁰ = 1,3945, übergeht. Diese Verb. entsteht auch neben Orthokieselsäurediäthylbutylester, Kp.₁₄ 105–107^o, n_D²⁰ = 1,4010, aus II u. Butanol. Mit steigenden Mengen I bei 185^o entstehen außerdem Diäthoxysiliciumdichlorid, Kp.₇₄₈ 135–137^o u. Äthoxysiliciumtrichlorid. Bei 200^o konnten nur Polymerisate erhalten werden. II gibt mit sd. Benzoylchlorid in 5 Stdn. 70% III neben 88% Benzoesäureäthylester. Triäthoxysiliciumacetat u. -propionat geben mit I bei 185^o nur polymere Si-Verbb., die nicht identifiziert wurden. II bildet mit Acetylchlorid (IV) bei 185^o Äthylbromid (20%) u. Äthylacetat (80%) neben nicht homogenen Si-haltigen Produkten. Analog reagiert Benzoylbromid. Orthokieselsäurebutylester (V) gibt mit I neben Butylchlorid Tributoxysiliciumchlorid, Kp.₁ 84–85^o, mit IV entsteht neben Butylbromid u. Butyl-

acetat *Tributoxyisiliciumbromid*. Halogenwasserstoffsäuren bilden mit I als einzige faßbare Prodd. Äthylhalogenid u. Äthylalkohol u. mit V Butylhalogenid u. Butanol. Der Reaktionsmechanismus ist noch ungeklärt. (J. org. Chemistry 7. 528—33. Nov. 1942. Buffalo, N. Y.)

K. FABER. 507

Robert N. Meals, *Einige langkettige Organometallverbindungen*. Zahlreiche langkettige Organometallverb. von Li, Na, K, Ca, Hg, As, Sn u. Pb werden nach bekannten Methoden dargestellt u. beschrieben.

Versuche (Ausbeuten in Klammern): *Organo-Na-Verbb.* werden aus Alkylchloriden u. Na nach MORTON u. Mitarbeiter (C. 1936. II. 966; 1937. I. 331; 1940. II. 197) gewonnen u. anschließend durch Aufgießen auf festes CO₂ oder Einleiten von gasförmigem CO₂ carbonisiert. *n-Dodecyl-Na*, dargestellt in PAe. bei 14—25°, gibt beim Carbonisieren 20,3% Säuren, 27% *Dodecan* (I), 25% *Dodecen* (II) u. 19,5% *Tetracosan* (III). In Ae. bei 0° dargestelltes *n-Dodecyl-Na* gibt ebenso 0,9% Säuren, 71,5% einer Mischung von I u. II u. 10,3% III. — *n-Dodecyl-K*, aus *Dodecylchlorid* (IV) u. K in PAe. bei 0°, später bei 20°, gibt beim Aufgießen auf festes CO₂ 36,8% I, 16,1% II, 23,7% III u. 10,3% *Tridecan-säure* (V). — *Organo-Li-Verbb.* wurden dargestellt nach GILMAN u. Mitarbeiter (C. 1941. I. 361; 1942. I. 2980) u. in folgenden Ausbeuten erhalten: *n-Dodecyl-Li* aus *n-C₁₂H₂₅Br* in Ae. (48—65%), oder aus IV in Ae. (100%), in PAe., Kp. 30—35° (72%); gibt beim Carbonisieren 5% I, 4% II, 28% III u. 36% V, in PAe. Kp. 60—70° (bis zu 86%) u. in Bzl. (83,4%), gibt beim Carbonisieren 23% V neben *Didodecylketon*, F. 73—74° [*Oxim*, C₂₅H₅₁ON, F. 47—48°]. Beim Stehen in Ae. tritt Spaltung des Ae. durch die R-Li-Verb. ein. — *n-Hexadecyl-Li*, aus *n-C₁₆H₃₃Cl* in Ae. (100%) oder in PAe. (63%). Gibt beim Carbonisieren 14% *Cetan-Ceten-Gemisch*, 20% *Dotriacontan*, 27% *Margarinsäure* u. 23,5% unreines *Dihexadecylketon*, F. 86—87° (*Oxim*, C₃₃H₆₅ON, F. 60°). — *2,3,4-Trimethoxybenzoesäure*, C₁₀H₁₂O₅, aus 1,2,3-Trimethoxybenzol durch Metallieren mit *n-Dodecyl-Li* u. nachfolgende Carbonisierung, Krystalle, F. 98—100°. — *n-Hexadecylcalciumjodid*, aus *Phenylcalciumjodid* (dargestellt aus Jodbenzol u. Ca-Spänen in Ggw. von etwas Jod) u. *Hexadecyljodid*. Gibt beim Carbonisieren 12% *Hexadecan*, 24% *Hexadecen*, 12,6% *Margarinsäure* u. 42% *Dotriacontan*. — *Organoquecksilberverb.*, dargestellt aus den *Organo-Mg-Verbb.* u. Mercurisalz nach GILMAN u. BROWN (J. Amer. Chem. Soc. 51. [1929.] 928): *n-Dodecylquecksilberbromid*, C₁₂H₂₅HgBr, Kristalle aus A., F. 108—108,7° (53,8% roh). — *n-Dodecylquecksilberacetat*, C₁₂H₂₅Hg(CH₃CO₂), aus PAe., F. 64—65°. — *n-Dodecylquecksilberchlorid*, C₁₂H₂₅HgCl, aus A., F. 114—114,5°. — *n-Dodecylquecksilberjodid*, C₁₂H₂₅HgJ, aus PAe., F. 91°. — *n-Dodecylquecksilberphosphat*, (C₁₂H₂₅Hg)₃PO₄, aus PAe., dann aus A., F. 84—86°. — *n-Dodecylquecksilbersulfat*, (C₁₂H₂₅Hg)₂SO₄, aus A., F. 160—161°. — *n-Tetradecylquecksilberbromid*, C₁₄H₂₉HgBr, aus A., F. 110—110,5°. — *n-Hexadecylquecksilberbromid*, C₁₆H₃₃HgBr, aus PAe., dann aus Äthylacetat, F. 110,5 bis 111,5° (63%). — *n-Hexadecylquecksilberchlorid*, C₁₆H₃₃HgCl, aus PAe., dann Äthylacetat, F. 114—115°. — *n-Hexadecylquecksilberjodid*, C₁₆H₃₃HgJ, aus PAe., F. 93—93,5°. — *n-Octadecylquecksilberbromid*, C₁₈H₃₇HgBr, aus PAe., F. 110—111°. — *n-Octadecylquecksilberchlorid*, aus PAe., F. 115—116°. — *n-Octadecylquecksilbercyanid*, C₁₈H₃₇HgCN, aus Eisessig oder A., F. 98,5—99° (85,7%). — *Di-n-dodecylquecksilber*, C₂₄H₅₀Hg, aus Äthylacetat-Methanol, F. 44—44,5°. — *Di-n-tetradecylquecksilber*, C₂₈H₅₈Hg, aus Äthylacetat, F. 53—54°. — *Di-n-hexadecylquecksilber*, C₃₂H₆₆Hg, aus PAe., F. 61—62°. — *Di-n-octadecylquecksilber*, C₃₆H₇₄Hg, aus Äthylacetat, dann aus PAe., F. 66,5—67°. — *Organobleiverbb.*, dargestellt aus Alkyl-Mg-Halogenid u. Blei(II)-chlorid: *Tri-n-dodecylbleichlorid*, C₃₆H₇₅PbCl, aus Äthylacetat, F. 63,5°. — *Tri-n-dodecylbleinitrat*, C₃₆H₇₅PbNO₃, aus vorst. mit AgNO₃, Kristalle aus Äthylacetat, F. 44—45°. — *Tri-n-dodecylbleiacetat*, C₃₆H₇₅PbCH₃COO, aus vorvorst. mit Silberacetat, Kristalle aus A., F. 59°. — *Tri-n-tetradecylbleichlorid*, C₄₂H₈₇PbCl (V), aus Äthylacetat, F. 74—75°. — *Tri-n-hexadecylbleichlorid*, C₄₈H₉₉PbCl, aus Äthylacetat, dann PAe., F. 79—80°. — *Tri-n-octadecylbleichlorid*, C₅₄H₁₁₁PbCl, aus Äthylacetat, dann Ae., F. 82—83°. — *Tetra-n-tetradecylblei*, C₅₆H₁₁₆Pb, aus V u. Tetradecyl-MgCl, Kristalle aus Äthylacetat, dann Ae., F. 31°. — *Tetra-n-hexadecylblei*, C₆₄H₁₃₂Pb, aus Methanol-Äthylacetat, dann PAe., F. 42°. — *Organozinnverb.*, dargestellt aus Alkyl-Mg-Halogenid u. Stannichlorid: *Tetra-n-dodecylzinn*, C₄₈H₁₀₀Sn, F. 15—16°, klar bei 20°, n_D³⁰ = 1,4692, D₄²⁰ = 1,4736 (45%). — *Tetra-n-tetradecylzinn*, C₅₆H₁₁₆Sn (VI), aus Äthylacetat, F. 33—34° (66%). — *Tetra-n-hexadecylzinn*, C₆₄H₁₃₂Sn, aus Ae., F. 41,5—42,5° (76%). — *Tetra-n-octadecylzinn*, C₇₂H₁₄₈Sn, aus Äthylacetat, F. 47° (56,8%). — *Tri-n-dodecylzinnchlorid*, C₃₆H₇₅SnCl, aus VI mit trockenem HCl-Gas in Ae. in 12 Stdn. bei 20°, Kristalle aus Äthylacetat + Ae., F. 33°. — *Tri-n-tetradecylzinnchlorid*, C₄₂H₈₇SnCl, aus Äthylacetat, F. 46—47° (85%). — *Tri-n-hexadecylzinnchlorid*, C₄₈H₉₉SnCl, aus Äthylacetat, F. 55,5—56,5° (74%). — *Tri-n-octadecylzinnchlorid*, C₅₄H₁₁₁SnCl, aus Äthylacetat, dann Ae., F. 61—62° (62%). — *Tri-n-dodecylarsen*, C₃₆H₇₅As, aus *n-Dodecyl-MgBr* u. AsBr₃ in Ae., Fl., Kp._{0,08} 220°, Kp._{0,009}

200°, $D_{20}^{35} = 0,900$, $n_D^{35} = 1,4740$ (56%). — *Tri-n-tetradecylarsen*, $C_{40}H_{84}As$, analog, Fl., $D_{20}^{35} = 0,908$, $n_D^{35} = 1,4740$. (J. org. Chemistry 9. 211—18. Mai 1944. Ames, Iowa, Iowa State Coll., Chem. Labor.) K. FABER. 579

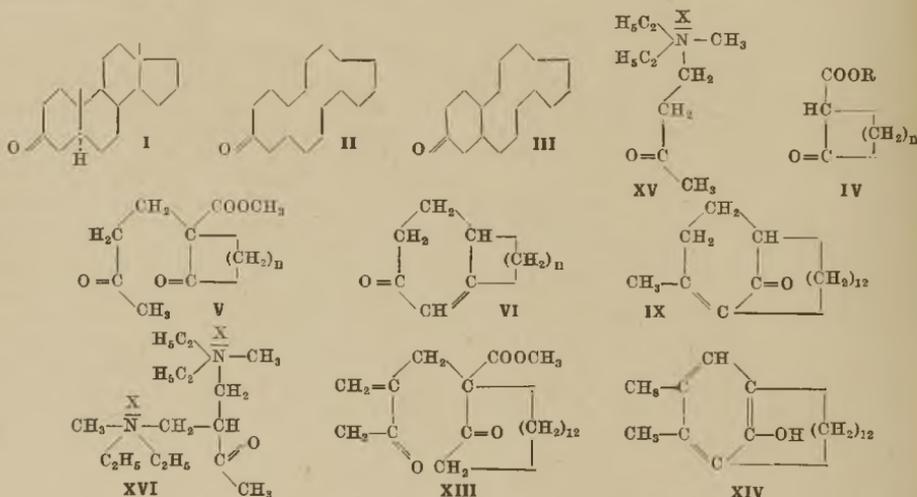
Charles R. Hauser, Robert Levine und Robert F. Kibler, *Verhältnis der Bildung von Ester-Anion und Amid bei der Einwirkung von Estern auf Natriumamid. Anlagerung von Kohlenstoff an Ester. Synthese von Malonsäurederivaten*. Mit $NaNH_2$ können Carbonsäureester in zweifacher Weise reagieren: Unter Bldg. des Säureamids u. unter Bldg. der Natriumverb. des „Ester-Anions“, welch letztere sich mit dem ursprünglichen Ester oder mit anderen CO-Verb. kondensieren kann. In vorliegender Arbeit beschreiben Vff. nun die Anlagerung von C an solche Ester-Anionen durch Behandlung mit fester CO_2 in Ae., wobei sich Malonsäurehalbester bilden. Die Einw. muß schnell vonstatten gehen, damit die Selbstkondensation des Esters, die sich bei den Acetaten gewöhnlich nicht ganz vermeiden läßt, gering bleibt. Die Malonsäurehalbester werden durch Diazomethan in *Methylalkylmalonate* übergeführt. Soweit die Einw. von $NaNH_2$ auf Carbonsäureester zur Bldg. von Säureamiden führt, kann natürlich die Anlagerung von C in der eben beschriebenen Weise nicht erfolgen. Aus einer Tabelle mit Beispielen wird ersichtlich, daß die Ausbeuten an Malonsäurehalbestern sich zwischen 18 u. 74% bewegen. Aus Betrachtungen über den Einfl. der Struktur des Ausgangsesters auf die zwei Möglichkeiten des Verlaufs der Rk. mit $NaNH_2$ werden folgende allg. Regeln abgeleitet: 1. Die Substitution eines α -H-Atoms des Esters durch eine Phenylgruppe begünstigt die Bldg. des Ester-Anions, während die Substitution durch eine oder gar durch zwei Alkylgruppen die Bldg. des Amids begünstigt. 2. Substitution in der alkoh. Alkylgruppe begünstigt die Bldg. des Ester-Anions, bes. wenn die Alkylgruppe tert.-Butyl wird. Die erste Regel findet eine Parallele bei der Betrachtung der relativen Geschwindigkeit der alkal. Verseifung von Estern, wobei nur der Carbonyl-C eine Rolle spielt u. der relativen Geschwindigkeit des H-D-Austausches in Äthylestern bei Ggw. von Äthylat-Ionen, wobei nur der α -Wasserstoff eine Rolle spielt. Die zweite Regel deckt sich mit der Erfahrung, daß der Angriff eines bas. Ions auf den Carbonyl-C in tert.-Butylestern viel mehr behindert wird als in den entsprechenden Äthylestern.

Versuche. Allg. Arbeitsvorschrift: Zu 0,6 Mol. $NaNH_2$ wird unter Rühren 0,3 Mol. Ester in 100 cm³ Ae. gegeben, das NH_3 verdampft, mehr Ae. zugefügt, dann ein 10facher Überschuß an trockenem Kohlen säureschnee eingerührt. Aufarbeitung mit W. u. Äther. Im W. findet sich (nach dem Ansäuern) der Malonsäurehalbester, im Ae. etwas Ausgangsester, das Selbstkondensationsprod. u. das Säureamid, gegebenenfalls auch Verseifungsalkohol. Es wurden erhalten (Rest an 100% ist im wesentlichen Säureamid): Aus Äthylacetat: *Monoäthylmalonat* (30%). Aus Propylacetat: *Monopropylmalonat* (54%), *Propylacetoacetat* (4%), Ausgangsester (5%). Aus Isopropylacetat: *Monoisopropylmalonat* (56%), *Isopropylacetoacetat* (9%), Ausgangsester (ca. 5%). Aus Butylacetat: *Monobutylmalonat* (56%), *Butylacetoacetat* (10%), Ausgangsester (ca. 8%). Aus tert.-Butylacetat: *Mono-tert.-butylmalonat* (60—70%), *tert.-Butylacetoacetat* (?), Ausgangsester (20%). Aus Amylacetat: *Monoamylmalonat* (57%), *Amylacetoacetat* (?), Ausgangsester (7%). Aus Äthylphenylacetat: *Monoäthyl-[α -phenylmalonat]* (74%). Aus Äthylpropionat: *Monoäthyl-[α -methylmalonat]* (31%). Aus Methylbutyrat: *Monomethyl-[α -äthylmalonat]* (22%). Aus Äthylbutyrat: *Monoäthyl-[α -äthylmalonat]* (23%), Ausgangsester (10%). Aus Propylbutyrat: *Monopropyl-[α -äthylmalonat]* (23%), Ausgangsester (17%). Aus tert.-Butylbutyrat: *Mono-tert.-butyl-[α -äthylmalonat]* (48%), Ausgangsester (33%). Aus Äthylisovalerianat: *Monoäthyl-[α -isopropylmalonat]* (18%), Ausgangsester (4%). Aus tert.-Butylisovalerianat: *Mono-tert.-butyl-[α -isopropylmalonat]* (ca. 48%), Ausgangsester (23%). — Um eine quantitative Übersicht über die Ausbeute an Säureamiden zu erhalten, wurde bei einigen Estern die Rk. mit $NaNH_2$ in fl. NH_3 ausgeführt u. bei der Aufarbeitung das W. fortgelassen, weil darin das Amid etwas lösl. ist. Das überschüssige $NaNH_2$ wird mit festem NH_4Cl neutralisiert, das NH_3 verdampft u. das Säureamid aus Bzl. kristallisiert. Es wurde erhalten: *Acetamid* (aus Essigester) 10%; *Butyramid* (aus Äthyl- oder Propylbutyrat) 41%, (aus tert.-Butylbutyrat) 9%; *Isobutyramid* (aus Äthylisobutyrat) 72%. — Die weitere Veresterung der Halbeste erfolgt mit Diazomethan in Ae. in üblicher Weise. Es wurden erhalten: *Methyläthylmalonat*, Kp.₁₉ 85—87°; *Methylpropylmalonat*, Kp.₂₀ 98—99°; *Methylisopropylmalonat*, Kp.₁₉ 87—87,5°; *Methylbutylmalonat*, Kp.₂₀ 110,5 bis 111°; *Methyl-tert.-butylmalonat*, Kp.₂₀ 90,5—91,5°; *Methylamylmalonat*, Kp.₂₀ 121—122,5°; *Methyl-tert.-butyl- α -äthylmalonat*, Kp.₂₀ 100—100,5°; *Methyl-tert.-butyl- α -isopropylmalonat*, Kp.₂₀ 100—106°. (J. Amer. chem. Soc. 68. 26—29. Jan. 1946. Durham, N. C., Duke-Univ.) TREWENDT. 694

V. Prelog, M. M. Wirth und L. Ruzicka, *Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes*. 39. Mitt. *Bicyclische Verbindungen mit einem vieltgliedrigen Ring*. (38. vgl. C. 1946. I. 1690.) Vff. berichten über Verss. zur Synth. von *bicycl. Verb.* (III), angeregt durch die Feststellung,

daß gewisse Sterine [z. B. *Androstanon-(3)* (I)] (vgl. C. 1945. I. 42 u. 1946. I. 208) einen intensiven Geruch besitzen, wie die formell ähnlichen monocycl. vielgliedrigen Ketone [z. B. *Dihydrozibeton* (II)]. Um das α,β -ungesätt. Keton VI ($n = 13$) herzustellen, wurde *Cyclopentadecanon-(2)-carbonsäure-(1)-methylester* (IV; $n = 13$) nach R. ROBINSON mit der quaternären Base aus *4-Diäthylaminobutanon-(2)-jodmethylat* (XV) kondensiert, wobei das Zwischenprod. V ($n = 13$) isoliert wurde. Das kristalline Endprod. erwies sich auf Grund seines Absorptionsmaximums (2500 Å) nicht als VI, sondern als IX; durch Oxydation mit CrO_3 nach KUHN u. ROTH ließ sich eine endständige CH_3 -Gruppe beweisen. Der Ringschluß hatte sich hier durch Wasserabspaltung des Carbonyls der Seitenkette mit der α -ständigen Methylengruppe des cycl. Ketons vollzogen. Die Behandlung von V ($n = 13$) mit methanol. KOH, wie mit HCl-Eisessig ergab ebenfalls IX. Bei der zum Vgl. durchgeführten Kondensation von *Cycloheptanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester* (IV; $n = 5$) mit XV erhielt man jedoch das n . Kondensationsprod. VI, denn Oxydation mit CrO_3 lieferte keine Essigsäure. Bei analogen intramol. Kondensationen wurde ebenfalls immer die n . Rk. (Wasserabspaltung aus der CH_2 -Gruppe der Seitenkette mit dem Ringcarbonyl) beobachtet (vgl. P. RABE u. APPUN, C. 1944. I. 860). Vff. nehmen für die Ursache dieses anomalen Reaktionsverlaufs mit dem 15-Ring an, daß die Konstellation vielgliedriger Ketone 1. von der Tendenz der C-Kette, beim Ringschluß Zickzack-Form zu behalten als Zustand niedrigster potentieller Energie, u. 2. von der Tendenz zur Wasserstoffbrückenbdg. ($\text{>C=O} \cdots \text{H}-\text{C}<$) (vgl. EVANS, J. chem. Soc. [London] 1936. 785; 1938. 1434)

abhängt. Dadurch befindet sich der Carbonylsauerstoff des *Cyclopentadecanons* im Ringinnern u. die α -ständigen CH_2 -Gruppen in ster. ungehinderter Lage. Analog ist die Konstellation von IV ($n = 13$) u. V ($n = 13$), so daß von beiden beschriebenen Konkurrenz-Rkk. die zur Verb.-IX führende sich vollzieht. Infolgedessen reagiert IX weder mit NH_2OH , Semicarbazid noch mit GIBARD-Reagens T, die Verb. IV ($n = 5$) dagegen zeigt glatte Reaktion. IX stellt auch mit der Carbonylgruppe als Brückenkopf eine scheinbare Ausnahme der sogenannten BREDT'schen Regel dar. In Analogie zu IX führte die Kondensation von IV ($n = 13$) mit *1,1-Bis-(diäthylaminomethyl)-acetonbisjodmethylat* (XVI) zu XIII u. weiter durch Behandlung mit HCl-Eisessig zu XIV. Zum Beweis der Konstitution von XIV ergab die Oxydation mit CrO_3 1,96 Mol Essigsäure, was auf 2 endständige CH_3 -Gruppen hinweist. In XIV liegt die C-Brücke zwischen den meta-Stellungen des Benzolkerns.

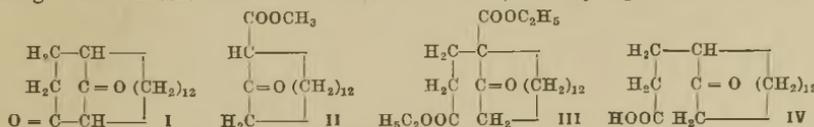


Versuche: *Cyclopentadecanon-(2)-carbonsäure-(1)-methylester* (IV; $n = 13$), $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_3$, aus Cyclopentadecanon u. Triphenylmethyl-Na nach der Vorschrift von V. PRELOG u. U. GEYER (C. 1916. I. 340). Durch sorgfältige Darst. der Triphenylmethyl-Na-Lsg. wurde die Ausbeute auf 76% erhöht. $\text{Kp}_{0,1}$ 131°. — *1-(\gamma*-Oxobutyl)-cyclopentadecanon-(2)-carbonsäure-(1)-methylester (V; $n = 13$), $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_4$, Überführung von IV ($n = 13$) in das Na-Deriv. durch kurzes Erhitzen in absol. Bzl. mit einer absol. methanol. NaOCH_3 -Lsg., Versetzen mit einer Lsg. von XV (vgl. A. L. WILD u. C. H. SHUNK, J. Amer. chem. Soc. 65. [1943.] 472) bei 0°, 4 Stdn. Stehen bei Zimmertemp., 15 Stdn. Rückfließen kochen, Versetzen mit W., Ausschütteln mit Bzl., $\text{Kp}_{0,05}$ 185–195°; 78% Ausbeute;

aus Methanol (Sublimation im Hochvakuum bei 100° zur Analyse), F. 56°. — $\Delta^{14,15}$ -18-Oxo-15-methylbicyclo-[1.3.12]-octadecan (IX), C₁₉H₃₂O. a): V (n = 13) wird 20 Stdn. mit 50% ig. KOH u. CH₃OH unter N₂ gekocht, Extraktion mit Benzol. Das gelbliche, bald erstarrende Öl, wurde in PAe. gelöst u. über Al₂O₃ (Aktivität IV—V) chromatographiert; 81% Ausbeute; aus viel Methanol bei Kühlung mit Trockeneis-Aceton, F. 50°. b): V (n = 13) wird 23 Stdn. mit Eisessig u. konz. HCl unter N₂ gekocht. Aufarbeitung wie unter a) Ausbeute 90%. Die Darst. eines Oxims oder Semicarbazons gelang nicht, ebenfalls keine Rk. mit GIRARD-Reagens T. Oxydation mit CrO₃ ergab 0,7 Äquivalent CH₃COOH. — 1-(*γ*-Oxobutyl)-cycloheptanon-(2)-carbonsäure-(1)-methylester (V; n = 5), C₁₃H₂₀O₄, aus IV (n = 5) u. XV wie unter V (n = 13). Die Dest. bei Kp._{0,03} 108—111° ergab 86% V (n = 5) als farbloses Öl. — $\Delta^{1,11}$ -Bicyclo-[0.4.5]-undecanon-(10) (VI; n = 5), C₁₁H₁₆O, aus V (n = 5) durch Kochen mit 75% ig. KOH in CH₃OH unter N₂, farbloses Öl vom Kp._{0,05} 89°; Semicarbazon, F. 218°. — Verb. XIII, C₂₂H₃₆O₄, aus IV (n = 13) u. XVI wie unter V (n = 13), Kp._{0,01} 185—195°. Nach längerem Stehen krist. das Öl. — Verb. XIV, C₂₀H₃₂O, aus XIII durch Kochen in Eisessig u. HCl unter N₂, chromatograph. Reinigung wie unter IX (Sublimation im Hochvakuum bei 85° zur Analyse), F. 65°; 80% Ausbeute. Oxydation mit CrO₃ nach KUHN-ROTH ergab 1,96 Äquivalente CH₃COOH. (Helv. chim. Acta 29. 1425—32. 1/10. 1946.) HALLMANN. 1139

L. Ruzicka, Pl. A. Platner und H. Wild, Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes. 40. Mitt. Über die Schmelzpunkte in der Reihe der Polymethylen-Kohlenwasserstoffe von Cyclopropan bis Cyclooctadecan. (39. vgl. vorst. Ref.) Vff. vergleichen die FF. der cycl. KW-stoffe vom Cyclopropan bis zum Cyclooctadecan mit den FF. der Paraffine. Wie sich aus den dargestellten F.-Kurven ergibt, sind die Verhältnisse bei den Polymethylen-KW-stoffen weniger übersichtlich. Die tiefsten FF. haben diejenigen Ringe, deren Gliederzahl durch eine Primzahl gegeben ist, während F.-Maxima bei Cyclopentadecan (3·5) u. bes. bei Cyclohexan (2·3), Cyclooctan (2·2·2) u. Cyclododecan (2·2·3) vorliegen. Die FF. hängen also auch hier stark von den Symmetrie-Eigg. ab. Die F.-Kurve der Cyclane teilt sich in 3 Abschnitte: Kleine Ringe C₃—C₅, gespannte Systeme; mittlere Ringe C₆—C₁₁, spannungsfreies, dreidimensionales Modell; große Ringe ab C₁₂, bewegliches, langgestrecktes Modell. Diese Einteilung ergibt sich auch daraus, daß z. B. Cycloundecan u. Cyclotridecan miteinander starke F.-Depression geben, also offenbar stark verschied. Bau besitzen; ebenso variiert die Kristallform von Gruppe zu Gruppe, die mittleren Ringe erstarren zu kugelig. Aggregaten, während die höheren KW-stoffe in langen Nadeln kristallisieren. (Helv. chim. Acta 29. 1611—15. 1/10. 1946.) SPAETH. 1139

V. Prelog, M. M. Wirth und L. Ruzicka, Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes. 41. Mitt. Synthese einer weiteren Verbindung mit Bicyclo-[1.3.12]-octadecan-Gerüst. (40. vgl. vorst. Ref.) Das Bicyclo-[1.3.12]-octadecandion-(15.18) (I) wurde aus Cyclopentadecanon-(2)-carbonsäure-(1)-methylester (II) erhalten, der mit Na-Methylat u. β -Chlorpropionsäuremethylester in absol. A. unter Umesterung die Verb. III ergibt. Aus dieser entsteht bei der Verseifung u. Decarboxylierung die Cyclopentadecanon-(2)- β -propionsäure (IV), deren öliger Äthylester beim Erwärmen mit K in Bzl. A. abspaltet unter Ring-schluß zu I. Dieses ist lösl. in Alkali u. zeigt in neutraler u. alkal. Lsg. charakterist. Absorptionsspektren im UV. Es reagiert nicht mit Ketonreagenzien. Vff. betrachten die leichte Bldg. von I aus IV als eine weitere Stütze für die früher (40. Mitt., l. c.) dargelegten Anschauungen über die Konstellation (durch Drehbarkeit um die einfachen Bindungen sich unterscheidende Formen eines Mol.) der Cyclopentadecan-Derivate.



Versuche: 1-Carbäthoxycyclopentadecanon-(2)- β -propionsäure-(1)-äthylester (III), dickes Öl, Kp._{0,01} 181° — Cyclopentadecanon-(2)- β -propionsäure-(1) (IV), umkryst. aus Ae. u. im Hochvakuum sublimiert, F. 85°; Äthylester, zähes Öl, Kp._{0,1} 150°. — Bicyclo-[1.3.12]-octadecandion-(15.18) (I), aus Ae. umgelöst, im Hochvakuum sublimiert, F. 153°. Absorptionsspektren in Feinsprit u. in 0,01n alkoh. KOH (c = 4·10⁻⁵). Gibt mit Hydroxylaminchlorhydrat in alkoh. Lsg. kein Oxim. FeCl₃-Rk. negativ. (Helv. chim. Acta 29. 1920—24. 2/12. 1946. Zürich, ETH, Organ.-chem. Labor.) HELD. 1139

T. Je. Salesskaja, Zur Frage der katalytischen Umwandlungen der Ketone. Die Isomerisierung des ω,ω -Diäthylacetophenons. Vff. untersucht das Verh. des ω,ω -Diäthylacetophenons beim Erwärmen mit ZnCl₂ unter Bedingungen, die allg. bei der Unters. von fettsäure. Ketonen angewandt wurden. Es wird gezeigt, daß das ω,ω -Diäthyl-

acetophenon beim Erwärmen mit $ZnCl_2$ eine Isomerisierung unter Bldg. von 4-Phenylhexanon-(3) erleidet. Für das Zustandekommen der Isomerisierung wird die Entstehung einer Komplexverb. zwischen dem Keton, dem $ZnCl_2$ u. W. angenommen u. folgendes Isomerisationsschema aufgestellt: $(C_2H_5)_2 \cdot CH \cdot CO \cdot C_6H_5 + HA \rightarrow (C_2H_5)_2 \cdot CH \cdot C \cdot C_6H_5 + \delta$
 $(C_6H_5) \cdot O \dots HA \rightarrow C_2H_5 \cdot CH \cdot C(C_2H_5)(C_6H_5) \cdot O \dots HA \xrightarrow{H_2O} (C_6H_5)(C_2H_5) \cdot CH \cdot C(C_2H_5) \cdot O \dots HA \rightarrow (C_6H_5)(C_2H_5) \cdot CH \cdot CO \cdot C_2H_5 + HA$. HA bedeutet hierbei die aus $ZnCl_2$ u. W. entstehende komplexe Säure.

Versuche: *Sek.-Amylphenylcarbinol*: aus Ameisensäureäthylester u. C_2H_5MgBr das *Diäthylcarbinol*, Kp.₇₆₁ 114—115°, D.₂₀⁴ = 0,8172, daraus durch Einw. von gasförmigem HCl bei 0° das 3-*Chlorpentan*, Kp.₇₄₁ 101—102°, D.₂₀⁴ = 0,8952, welches mit Mg u. Benzaldehyd das sek. Amylphenylcarbinol, Kp.₁₄ 135° bildet. — *Diäthylmalonester* nach LUND, HANSEN u. VOIGT (C. 1934. I. 1961) aus Malonester (Kp.₁₄ 93—94°) Mg, Jod, absol. A. u. C_2H_5J , Kp. 96—97°. — *Diäthyllessigsäure*, aus Diäthylmalonester über Diäthylmalonsäure [über ihr Ca-Salz gereinigt (F. 120—121°)], Kp.₇ 86—87°, D.₂₀⁴ = 0,9243. — *Diäthyllessigsäurechlorid*, aus Diäthyllessigsäure u. Thionylchlorid, Kp. 133—139°. — *ω,ω-Diäthylacetophenon*, $C_{12}H_{16}O$, a) aus sek. Amylphenylcarbinol durch Oxidation mit $Na_2Cr_2O_7$ u. H_2SO_4 , Kp.₈ 116—116,5°. — b) nach FRIEDEL-CRAFTS, aus Bzl., Diäthyllessigsäurechlorid u. $AlCl_3$ in CS_2 , Kp.₁₅ 124—125°, D.₁₅⁴ = 0,96966, D.₄⁴ = 0,98123, $n_D^{15} = 1,51435$; (Mol.-Ref.) $M_D = 54,07$, berechnet $M_D = 54,03$. — *Oxim*, aus A. F. 90° Nadeln. *Semicarbazon*, $C_{13}H_{19}ON_3$, aus CH_3OH durchsichtige Kristalle, F. 96—96,2°. — *Isomerisierung des ω,ω-Diäthylacetophenons*. Das Keton (40 g) wurde mit fl. $ZnCl_2$ bei 315—320° umgesetzt u. die Reaktionsprodd. fraktioniert. Destillat I bestand aus 2 Schichten, die obere wurde fraktioniert: 1. Fraktion Kp.₆ 60—104°, 2,1 g; 2. Fraktion Kp.₆ 104—108°, 5 g; 3. Fraktion Kp.₆ 108—110°, 10,7 g; Rest pechartiger Rückstand 1,7 g. Fraktion 2 + 3 wurden nochmals bei 6 mm fraktioniert. 1. Fraktion 80—104°, 3 g; 2. Fraktion 104—108°, 3,2 g; 3. Fraktion 108—111°, 6,2 g. Aus Fraktion 2 (104—108°) konnte etwas Semicarbazon erhalten werden, F. 132—135°. Die untere Schicht des Destillats I bestand aus einer auf Lakmus sauer reagierenden wss. Lösung. Aus dieser konnte das Silbersalz $C_{12}H_{16}O_2Ag$ erhalten werden. Destillat II: 1. Fraktion Kp.₆ 80—105°, 0,9 g; 2. Fraktion Kp.₆ 105—108°, 8,6 g; 3. Fraktion Kp.₆ 108—110°, 3 g; Rest 5 g. Fraktion 2 wurde nochmals fraktioniert: 1. Fraktion 105—107°, 0,4 g; 2. Fraktion 107—108°, 6,5 g; Rest 1 g. Aus der 1. u. 2. Fraktion konnte das Semicarbazon, F. 140—141°, aus CH_3OH , erhalten werden. Aus der Fraktion 107—108° wurde ein Oxim, F. 58°, erhalten, welches dem Oxim des 4-Phenylhexanon-(3) entspricht. Synth. des 4-Phenylhexanon-(3): Aus Benzylchlorid (Kp.₃ 67°) u. KCN wird das Benzylcyanid, Kp.₈ 103—105°, dargestellt, daraus nach BODROUX u. TABOURY durch Einw. von Na-Amid u. C_2H_5J das Äthylbenzylcyanid, Kp.₁₁ 117—127,5°, welches mit C_2H_5MgBr das Phenylhexanon-(3), Kp.₆ 109—111°, bildet. *Semicarbazon* $C_{13}H_{19}ON_3$, F. 140—141°, aus CH_3OH ident. mit dem aus Fraktion 1 u. 2 Destillat II erhaltenen Semicarbazon, F. 140—141°. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 16. [78.] 1813—18. Nov. 1946. Leningrad, Staatl. Pädagog. Hertzen-Inst.) WILIP. 1576

A. W. Johnson, *Bildung von Phthaliden bei der Diels-Alder-Reaktion*. 2,5-Dimethylhexaen-(5)-in-(3)-ol-(2) (I) u. Acetylendicarbonsäure (II) liefern 3,3,5-Trimethylphthalidcarbonsäure-(7) (III). Während 2,5-Dimethylhexadien-(1,5)-in-(3) (IV) mit Maleinsäureanhydrid ein Addukt bildet, war die Umsetzung von IV mit II ergebnislos. Ebenso erfolglos verlief die Umsetzung von Hexen-(3)-in-(5)-ol-(2) mit II. Durch Erwärmen von Sorbinsäurepropargylester (V) in Ggw. oder Abwesenheit von Jod konnte eine Cyclisierung nicht erreicht werden. — III, $C_{12}H_{12}O_4$, aus I u. II in sd. Bzl., nach dem Extrahieren mit $2nNaOH$ u. Ansäuern als Nd., aus Bzl. + Ligroin Tafeln F. 159—160°. — V, $C_9H_{10}O_2$, aus Propargylalkohol u. Sorbinsäurechlorid in Pyridin unter Kühlen, später bei 60° als schwach gelbes Öl, Kp._{0,07} 57°, $n_D^{24} = 1,5174$; Ag-Salz, aus V mit ammoniakal. $AgNO_3$ als Nd.; explodiert beim Erhitzen. (J. chem. Soc. [London] 1945. 715. Okt. Manchester, Imp. Chem. Ind., Blackley, Res. Labor.) GOLD. 1687

Edward K. Harvill und Robert M. Herbst, *Die Umaminierungsreaktion*. Der Einfluß verschiedener kernsubstituierter Phenylaminoessigsäuren auf den Reaktionsverlauf. Bei der Rk. zwischen Brenztraubensäure (I) u. α-Amino-α-phenyllessigsäure werden CO_2 , Alanin (II)

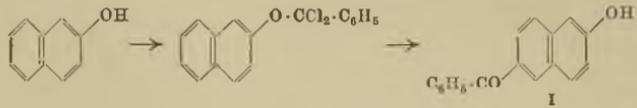
wird VII in 60% Ausbeute erhalten. — *p*-Methoxy- β -bromstyrol (IX), C₉H₉OBr. Da HBr sich nicht auf übliche Weise aus α,β -Dibrom-*o*-methoxyäthylbenzol (II) abspalten läßt, wird zur Vermeidung von Verharzung KCN in A.-W.-Lsg. angewandt. Es wird zunächst α -Äthoxy- β -brom-*o*-methoxyäthylbenzol (VIII) erhalten, das bei Dest. in IX übergeht. Ausbeute 63%, farblose Fl., die schnell orange wird, Kp.₁₆ 139°, D.₂₀⁴ = 1,450, n_D²⁰ = 1,5815. — *o*-Methoxyphenylacetylen (IV), C₉H₉O. Vorst. Prod. ergab nach Behandlung mit Na-Amlyat (nach BOURGUEL) in geringer Ausbeute eine Fl., Kp.₂₀ 104°, n_D²⁰ = 1,574, die die erwarteten Rkk. mit AgNO₃ u. CuCl₂ in NH₄OH-Lsg. gibt. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 223. 159—60. 17/7. 1946.)

AMELUNG. 1815
Gustave Vavon und Jean Conia, *Über die Alkylierung von Ketonen*. Vff. berichten über Kondensationsvers. von Ketonen mit sich selbst u. mit einem Alkylierungsmittel. Die Rk. wurde in Toluollsg. mit tert. Na-Amlyat ausgeführt, das schon in der Kälte mit den meisten Ketonen reagiert, wie die plötzliche Temperaturerhöhung beim Mischen beider Toluollsgg. zeigt. Als Ketone wurden Menthon, Butyron, Isobutyron, ω -Allylacetophenon, *o*-, *m*- u. *p*-Methylcyclohexanon, Cyclohexanon, Acetophenon, Benzylacetone, Methyläthylketone, Aceton u. Cyclopentanone, als Alkylierungsmittel Äthyl-, Propyl-, Allyl-, Butyl- u. Benzylbromid, Äthyljodid, Methyl- u. Äthylbenzolsulfonat, Äthyl-*m*-nitrobenzolsulfonat, Äthyl-4-brom-3-nitrobenzolsulfonat, Diäthylsulfat, Methyljodid, Methylcampholsulfonat, Dimethyl- u. Diisopropylsulfat verwandt. — 1. Kondensation der Keton-Na-Verbb. mit sich selbst. Vff. untersuchten bes. die Ketone, die schlechte Ausbeuten lieferten, wie Aceton, Acetophenon, Cyclopentanone. Die Rk. wurde mittels Titration mit Hydroxylaminchlorhydrat verfolgt. Na-Amlyat u. Keton wurden in äquimol. Mengen angewandt. Ein in Aceton u. in α -Stellung von Cyclopentanone eingeführtes CH₃ vermindert die Kondensationsgeschwindigkeit um das 7- bzw. 13fache. Cyclopentanone ist bes. reaktionsfähig, da es sich 2000 mal schneller als Cyclohexanon kondensiert; dies stimmt mit der großen Beweglichkeit der H in α -Stellung überein. — 2. Vgl. der Reaktionsfähigkeit von Alkylierungsmitteln gegen *o*-Methylcyclohexanon-Na, das wegen seiner relativen Beständigkeit gewählt wurde. Die Reagenzien wurden in äquimol. Menge angewandt u. die Rk. durch Titration verfolgt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wächst in der Reihenfolge Cl, Br, J; große Reaktionsfähigkeit zeigen die Radikale Methyl, Allyl u. Benzyl. Die Sulfate u. Sulfonate reagieren sehr schnell, bes. das *m*-Nitro- u. Bromnitrobenzyläthylsulfonat, dessen Geschwindigkeit 160—750 mal größer ist als die des Bromids. — 3. Leichtigkeit der Alkylierung der Keton-Na-Verbb. in bezug auf ihre Struktur. Verschied. Ketone mit Allylbromid umgesetzt, Anordnung wie oben. Die Unterschiede in der Geschwindigkeit sind schwächer als bei 1 (14 gegen 10500). (Tabellen s. Original.) (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 223. 157—58. 17/7. 1946.)

AMELUNG. 2038
R. O. Clinton und U. J. Salvador, *Dialkylaminoalkyldiarythiolacetate*. Durch Kondensation von 2-Diäthylaminoäthylmercaptan mit I in trockenem Bzl. erhalten Vff. in guter Ausbeute 2-Diäthylaminoäthyl-diphenylthiolacetatchlorhydrat. Ersatz des I durch 9-Fluorencarbonsäurechlorid bedingt etwas geringere Ausbeuten, weil Neben-Rkk. auftreten. Die gefundenen FF. weichen von denen des A. P. 2 390 555 ab.

Versuche: [2-Diäthylaminoäthyl]-diphenylthiolacetatchlorhydrat, C₂₀H₂₅ONS·HCl, aus 2-Diäthylaminoäthylmercaptan u. Diphenylacetylchlorid (I) in trockenem Bzl., F. 129,5—130,5°. — In gleicher Weise erhält man: [3-*N*-Piperidinopropyl]-diphenylthiolacetatchlorhydrat, C₂₂H₂₇ONS·HCl, aus 3-*N*-Piperidinopropylmercaptan u. I. Aus A./Essigester Prismen, F. 155,5—157°. — [3-Diäthylaminopropyl]-diphenylthiolacetatchlorhydrat, C₂₁H₂₇ONS·HCl, aus 3-Diäthylaminopropylmercaptan u. I. Aus A./Essigester, F. 128,5—129,5°. — [2-Diäthylaminoäthyl]-fluoren-(9)-thiolcarboxylatchlorhydrat, C₂₀H₂₃ONS·HCl, aus 2-Diäthylaminoäthylmercaptan u. Fluoren-(9)-carbonsäurechlorid. Aus absol. A./Essigester Prismen, F. 208—210° (Zers.). — 4-Chlor-*N,N*-diäthylamylaminchlorhydrat, C₉H₂₀NCl·HCl, aus 5-Diäthylamino-2-pentanol (Kp.₈ 95—96°) u. SOCl₂ in Chlf., aus Essigester Blättchen, F. 98°. — 5-Diäthylamino-2-pentylmercaptan, C₆H₁₃NS; aus 4-Chlor-*N,N*-diäthylamylaminchlorhydrat u. Thioharnstoff in absol. A. (Als Zwischenprod. wird [5-Diäthylamino-2-pentyl]-isothiuroniumchloridchlorhydrat mit 2 Mol Thioharnstoff, C₁₀H₂₅N₃Cl₂S·2NH₂·CS·NH₂, F. 142—143°, isoliert.) Verseifung des teilweise kristallinen Rückstandes mit NaOH liefert in der üblichen Weise das Mercaptan. Ausbeute 50,9%, Kp.₁₁ 94°, n_D²⁵ = 1,4630. Pikrat, aus A. kanariengelbe Nadeln, F. 62—65°. — *p*-Nitrothiolbenzoatchlorhydrat, aus absol. A./Essigester, blaßgelbe Nadelchen, F. 146 bis 147°. — [5-Diäthylamino-2-pentyl]-diphenylthiolacetatchlorhydrat, C₂₃H₃₁ONS·HCl; Darst. in analoger Weise. Hygroskop. Nadeln, F. 66—68°. — [5-Diäthylamino-2-pentyl]-diphenylthiolacetat, C₂₃H₃₁ONS, Kp._{0,2-0,4} 130—135°, liefert ein kryst., nicht hygroskop. Citrat, C₂₃H₃₁ONS·C₆H₈O₇. Aus A./Essigester Nadeln, F. 86—87° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 68. 2076—77. Okt. 1946. Rensselaer, N. Y., Sterling-Winthrop Res. Inst.)

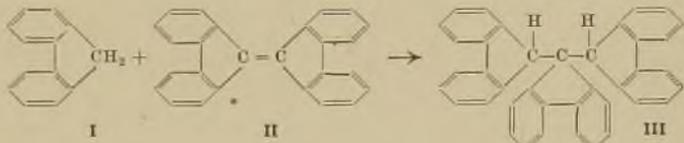
Alexander Schönberg und Ahmed Mustafa, *Die Friessche Verschiebung*. 2. Mitt. Über die Natur der als 2-Oxy-1-benzoylnaphthalin (F. 175^o) beschriebenen Substanz. (1. vgl. C. 1945. I. 1480.) Bei der von HOUBEN u. FISCHER (Ber. dtsh. chem. Ges. 60. [1927.] 1777) als 2-Oxy-3-benzoylnaphthalin beschriebenen Substanz vom



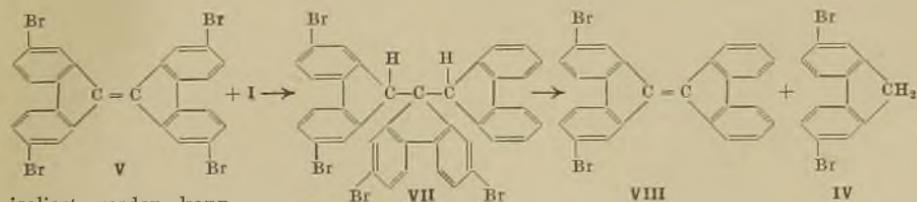
F. 175^o handelt es sich um 2-Oxy-6-benzoylnaphthalin (I), dessen Entstehung bei der Acylierung von β -Naphthol auf eine FRIESSCHE Verschiebung zurückgeführt wird (s. obenst. Formel). Während die Verschiebung des Acetats nur 5% 6-Acetoxy- β -naphthol liefert, entstehen bei der Benzoylierung 70% I. Der Konstitutionsbeweis für I ergab sich aus der Schmelze zur bekannten β -Naphthol-6-carbonsäure (II) (vgl. BUTLER u. ROYLE, J. chem. Soc. [London] 1923. 1654). — I, C₁₇H₁₂O₂, nach DRP. 378 908 (Frdl. 14. 469), F. 175^o. — II, C₁₁H₈O₃, aus I durch Schmelzen mit KOH bei 240^o, später bei 280^o, aus W., F. 245^o; FeCl₃-Rk. orange; Acetylverb., C₁₃H₁₀O₄, aus W., F. 220—221^o. — 2-Methoxy-6-benzoylnaphthalin, C₁₈H₁₄O₂, aus I mit Dimethylsulfat oder Diazomethan, kryst. leicht aus Benzol. (J. chem. Soc. [London] 1946. 642. Juli. Cairo, Ägypten, Abbassia, Fac. of Sci.)

GOLD. 2707

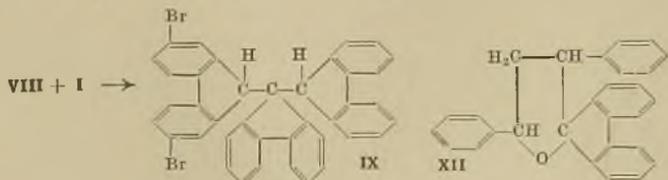
Louis A. Pinck und Guido E. Hilbert, *Die Michael-Kondensation von Fluoren mit ungesättigten Verbindungen*. Während bisherige Unters. über die MICHAEL-Kondensation auf solche Reaktionsteilnehmer bezogen, die aktivierende Gruppen enthalten, werden von Vff. Verb. ohne solche Substituenten umgesetzt. Als Acceptoren fungieren Dibiphenylenäthylen (II), 2,7,2',7'-Tetrabromdibiphenylenäthylen (V) u. Benzalfluoren (X) mit I wurden ausgeführt. — Bei der Rk. von V mit I konnte das erwartete 2,7,2',7'-Tetrabromtribiphenylenpropan (VII) nur in Mischung mit einem an Halogen ärmeren Prod. erhalten werden; bei längerem Erhitzen entstand ein Prod., das sogar noch weniger Halogen als 2,7-Dibromtribiphenylenpropan (IX) enthielt, wobei aus der Mischung etwas IV



Formel). Weitere Kondensationen von II mit IV, V mit I bzw. IV u. Benzalacetophenon (X) mit I wurden ausgeführt. — Bei der Rk. von V mit I konnte das erwartete 2,7,2',7'-Tetrabromtribiphenylenpropan (VII) nur in Mischung mit einem an Halogen ärmeren Prod. erhalten werden; bei längerem Erhitzen entstand ein Prod., das sogar noch weniger Halogen als 2,7-Dibromtribiphenylenpropan (IX) enthielt, wobei aus der Mischung etwas IV



isoliert werden konnte. Bei einem dritten Vers. unter wieder anderen Bedingungen wurden III u. IV erhalten; dieser Vers. konnte den Reaktionsmechanismus aufklären: VII zerfällt in IV u. 2,7-Dibromdibiphenylenäthylen (VIII),

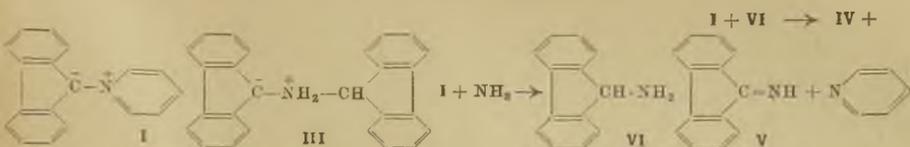


welch letzteres mit I weiterreagiert (s. obenst. Formel). Das aus I u. VI erhaltene Dibiphenylenphenylpropan (XI) zerfällt in I u. VI zurück. — Als Kondensationsprod. aus I u. X wird 1-Biphenylen-2,4-diphenyltetrahydrofuran (XII) angenommen. Es bildet weder ein Hydrazone noch ein Carbazid u. zeigt im Infrarot keine OH-Absorption. — Die MICHAEL-Kondensation zwischen den angeführten Verb. ist möglich, weil I in ein Fluoryl-Ion u. ein Proton dissoziieren kann. Der Zerfall von XI in I u. VI schließt ebenfalls die intermediäre Bldg. eines Fluoryl-Ions ein.

Versuche: III, C₃₉H₂₆, durch 1std. Kondensation von 1 g II mit 2 g I in 15 cm³ Pyridin u. 1 cm³ gesätt. wss. NaOH im Rohr bei 100^o u. Filtration; Verdünnen des

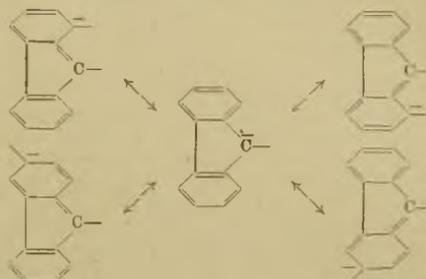
pyridinhaltigen Filtrats mit dem gleichen Vol. A. liefert eine zusätzliche Menge; Gesamtausbeute 82%; aus Pyridin oder Essigester glänzende Prismen, F. 300°; rote Schmelze; leicht lösl. in Dioxan, lösl. in Bzl., wenig in Pyridin, Essigester, Acetanhydrid, Essigsäure u. Aceton, unlösl. in A. u. Ae.; im Vakuum sublimierbar bei 220°. Pyridin allein bewirkt die Kondensation nicht; mit 89% ig. Ausbeute gelang sie dagegen in absol. A. + NaOC₂H₅, dabei ist dem Reaktionsprod. jedoch etwas *Dibiphenylbutadien* beigemischt. **III** wird neben anderen Verbb. auch aus **II** u. fl. NH₃ erhalten. — **IX**, C₃₉H₂₄Br₂, kann aus 2 g **II**, 4 g **IV** u. NaOC₂H₅ in A. durch 1std. Rk. bei 80° im Rohr erhalten werden; Reinigung durch mehrfache Umkrystallisation aus A. u. Ae.; feine Nadeln, die sich bei 280° zu zersetzen beginnen u. bei 290° schmelzen. — *2,7-Dibrom-9-chlorfluoren* (**XIII**), C₁₃H₇ClBr₂, durch 40min. Erhitzen von 10 g *2,7-Dibrom-9-fluorenol* u. 50 cm³ POCl₃; Reinigung durch Sublimation oder Krystallisation aus Bzl.; Büschel feiner Prismen, F. 170°. — Wird eine Lsg. von 2 g **XIII** in 20 cm³ CH₃NO₂ u. 5 cm³ (C₂H₅)₃N 1 Stde. im Rohr auf 100° erhitzt, kann **V**, C₂₆H₁₂Br₄, gewonnen werden, das zunächst mit 50% ig., dann mit 95% ig. heißem A. u. heißem Bzl. gewaschen u. aus C₆H₅Br umkryst. wird. Die Verb. schm. bis 370° nicht. Die Darst. gelang weder nach **SCHMIDT** u. **WAGNER** (*Liebigs Ann. Chem.* 387. [1911.] 157) unter den verschiedensten, auch abgeänderten Bedingungen, noch aus **XIII** in alkoh. NaOH oder in Isoamyläther + (C₂H₅)₃N. — Der Mechanismus der Rk. von **V** mit **I** wurde durch folgende Verss. aufgeklärt: 1. Nach 1½std. Erhitzen von 1 g **V**, 0,5 g **I** u. 1 cm³ gesätt. wss. NaOH in 20 cm³ Pyridin auf 100° im Rohr u. Umkrystallisation des Reaktionsprod. aus Bzl. wurden Nadeln erhalten, F. 320° (rote Schmelze), deren Zus. nach der Analyse jedoch nicht der von **VII**, C₃₉H₂₂Br₄, entsprach. 2. Beim Wiederholen des Verss. mit überschüssigem (5 g) **I** u. 24std. Erhitzen auf 75°, Neutralisation der Reaktionsmischung mit Essigsäure, Beseitigung von Pyridin, überschüssiger Essigsäure u. des überschüssigen **I** durch Wasserdampfdest. konnten nach Behandlung des Rückstandes mit heißem A. u. Umkrystallisation zunächst aus Bzl.-A., darauf aus Essigester 2 Krystallarten, Nadeln u. diamantähnliche Platten, festgestellt werden, F. 296°. Die Analysenergebnisse stimmen mit **IX** nicht gut überein. Aus den in A. u. Bzl.-A. lösl. Anteilen wurde durch Krystallisation aus Essigsäure u. Sublimation **IV**, F. 163°, isoliert. 3. Zur Erzielung von Gleichgewichtsbedingungen wurde die Rk. bei 100° 6 Tage durchgeführt. Nach Wasserdampfdest. wurde durch Sublimation **IV** u. nicht umgesetztes **I** erhalten; der Rückstand lieferte durch fraktionierte Krystallisation aus Essigsäure halogenfreie Verbb.; die ersten beiden Fraktionen wurden nach Umkrystallisation aus Essigester als **III**, die dritte als **IV** identifiziert. — *2,7,7',2'',7'''-Hexabromtribiphenylpropan*, C₃₉H₂₀Br₆, durch 1std. Erhitzen der Pyridinlsg. von 1 g **IV** mit 1 g **V** u. 1–2 cm³ konz. wss. NaOH auf 100°; aus Xylol mikrokryst. Pulver, F. 332° (Zers.); wahrscheinlich rückwärtiger Zerfall in **IV** u. **V**, wenn in Pyridin erhitzt wird. — **XI** (*1,3-Diphenyl-2-phenylpropan* oder *1,2-Dibiphenyl-3-phenylpropan*), C₃₃H₂₄, aus 10 g **VI**, 20 g **I**, 80 cm³ Pyridin u. 5 g gesätt. wss. NaOH, die eine grünerfarbte Lsg. geben, durch 1wöchige Rk. bei Zimmertemp., Ansäuern mit Essigsäure, Wasserdampfdest., Behandlung des Rückstandes mit heißem A. u. Umkrystallisation des Unlöslichen aus Bzl.; Ausbeute 70%; nadelähnliche Prismen, F. 239°. Bei erhöhter Temp. wird nur eine geringe Ausbeute erhalten. Werden 4 g **IX** in Pyridin bei Zusatz von 1 cm³ NaOH 18 Stdn. auf 105° erhitzt (in der Hitze Grünfärbung der in der Kälte blauen Lsg.), können nach Neutralisation der Reaktionsmischung u. Wasserdampfdest. unter periodenweisem Zusatz von A. 79,4% **I** aus dem Destillat gewonnen werden; der Rückstand enthält 7,5% in A. unlösl. **XI**, während aus der alkoh. Lsg. 76,9% **VI** isoliert werden können. — 10 g **I** reagieren mit 7 g **X** in 5 cm³ konz. wss. NaOH u. 85 cm³ Pyridin bei 5tägiger Einw. bei Zimmertemp., Verdünnen mit dem 6fachen Vol. W. u. Ansäuern mit verd. HCl fast quantitativ zu **XII**, C₂₅H₂₀O; aus Bzl.-A. (1:1) hexaedr. Prismen, F. 129°. (*J. Amer. chem. Soc.* 68. 2014–17. Okt. 1946.) **NITZSCHKE**. 2765

Louis A. Pinck und **Guido E. Hilbert**, *Das Verhalten einiger Fluorenverbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff und vierwertigem Stickstoff. Fluoryliden-pyridinium (I), Fluoryliden- α -picolinium (II) u. Fluoryliden-9-ammoniumfluoren (III)*, die ein dreiwertiges C- u. ein vierwertiges N-Atom enthalten, werden untersucht. Im Gegensatz zu den leicht gewinnbaren Hydrobromiden sind **I** u. **II** als Basen instabil. Aus den zunächst blau gefärbten Lsgg. in fl. NH₃ lassen sich nach einigen Tagen *Fluoren* (**IV**) u. *Fluorylidenimin* (**V**) isolieren (s. untenst. Formel). In wss. Medium ist *9-Fluorenol* Zwischen- u. *Fluorenol* (**IX**) statt **V** Endprodukt. — **III**, durch Umlagerung von *9,9'-Difluorylamin* (**VII**) erhalten, verhält sich ähnlich wie **I** u. **II** u. ist ebenfalls an der Luft oxydierbar. Es ist zwar beständiger als **I** u. **II**, konnte jedoch auch nicht rein erhalten werden. In NH₃ zers. es sich langsam zu **IV** u. **V**. Aus den Zersetzungsprod. von **III** in alkoh. NaOH läßt sich neben *9-Amino-fluoren* (**VI**) eine Verb. isolieren, deren Analysenergebnisse auf ein *Äthylaminofluoren* deuten. — Für die untersuchten Verbb. sind untenst. Resonanzformen möglich.



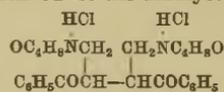
Versuche: 9-Fluorylpyridinium-Hydrobromid, $C_{15}H_{14}NBr$, aus 30 g 9-Bromfluoren (VIII) in 10 cm³ wasserfreiem Pyridin durch mehrwöchige Rk. bei Zimmertemp. u. Waschen des Nd. mit Hexan zur Beseitigung des Pyridins; Ausbeute 88,4%, aus A.

rhomboedr. Kristalle, F. 209°; die Schmelze ist orange-gelb. Die alkoh. Lsg. wird nach Zugabe von NaOH indigoblau, nach einigen Stdn. grün, dann orange u. schließlich rot. Die wss. Lsg. scheidet nach Zugabe von Alkali einen tief purpurblaufarbenen Nd. ab, der in organ. Lösungsmitteln lösl. ist u. sich innerhalb 1₂ Stde. zersetzt. Aus der Lsg. des Hydrobromids in fl. NH₃ im geschlossenen Rohr, deren Farbe zunächst blau, nach einigen Tagen bläulich grün ist, konnten IV u. V isoliert werden. — 9-Fluoryl- α -picolinium-Hydrobromid, $C_{19}H_{16}NBr$, in 72%ig. Ausbeute durch



2std. Rk. von 18 g VIII mit 35 cm³ α -Picolin im Rohr bei 100°; aus A. hexagonale Prismen, F. 197—198° (rote Schmelze). II verhält sich ähnlich wie I. — VII, $C_{26}H_{19}N$, wird als Hydrobromid erhalten, wenn 4 g VIII mit 3 g VI in 40 cm³ CH₃CN reagieren; F. 203° (Zers.). Daraus die Base durch mehrstd. Kochen in A.; aus Bzl. Nadeln, F. 201°; hellgrüne Schmelze. — Umlagerung von VII: a) In fl. NH₃ entsteht nach kurzer Zeit eine blaue Lsg., die ca. 1/2 Jahr beständig ist; nach 3/4 Jahr kann durch Entfernung des NH₃ u. Ausziehen mit gesätt. äther. HCl orangefarbenes V-Hydrochlorid gewonnen werden; V, F. 124°. Daneben IV aus den in HCl-Ae. lösl. Anteilen durch Sublimation. b) In 30 cm³ A. + 2 g NaOH gibt 1 g VII-Hydrobromid nach Erhitzen im Rohr auf 100° zunächst eine hellblaue Lsg., deren Farbe beim Schütteln verschwindet, was mehrfach wiederholt werden kann, bis nach längerer Zeit die Farbe erhalten bleibt; ihr Verschwinden ist wahrscheinlich auf eine Rk. mit dem im Rohr vorhandenen Luft-O₂ zurückzuführen, denn im evakuierten Rohr unterbleibt es. Dabei schlägt die Farbe nach 5std. Erhitzen in grün u. nach weiteren 1 1/2 Stdn. in gelb um; durch Entfernung des A. u. Benzolextraktion kann aus dem Extrakt durch Einleiten von HCl ein farbloses u. ein orangefarbenes Hydrochlorid abgeschieden werden, von denen das VI-Hydrochlorid in Chlf. unlösl. ist; aus verd. HCl farblose Nadeln, F. 250° (Zers.). Da aus den in Chlf. lösl. Anteilen das V-Hydrochlorid nicht rein erhalten werden konnte, wurde es zu IX hydrolysiert, das in das wenig lösl. Fluorenonketazin, F. 269°, überführt wurde. Die in Bzl.-HCl lösl. Anteile enthalten gelbe Kristalle, wahrscheinlich IX, u. ein rötliches Öl, das durch Sublimation IV, F. 113° (Hexan), gab; der unsublimierte Rückstand lieferte nach Aufnehmen in Bzl. u. mehrfacher Extraktion mit verd. HCl ein Hydrochlorid $C_{15}H_{16}NCl$, nadelige Prismen, F. 276°, aus dem die Base, wahrscheinlich ein Äthylaminofluoren, nicht krist. erhalten werden konnte. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2011—13. Okt. 1946. Beltsville, Md., U. S. Dep. of Agric., Agricultural Res. Administration, Bureau of Plant Ind., Soils and Agricultural Engineering.) NITZSCHKE. 2768

Robert E. Lutz und Philip S. Bailey, Die Anwendung von Brom- und Chlormethylierungsreaktionen bei der Synthese einiger Dialkylaminomethyl-2,5-diphenylfurane. Zur Herst. neuer Malariamittel werden 2,5-Diphenylfuran (I), 2,5-Diphenyl-3-[morpholinomethyl]-furan (II) u. 3-Chlor-2,5-diphenylfuran (III) brom- bzw. chlormethyliert u. die entstehenden Halogenmethylverb. mit verschied. sek. Aminen zu 3-Dialkylaminomethyl- u. 3,4-Bis-[dialkylaminomethyl]-2,5-diphenylfuranen kondensiert. Die Chlormethylierung von I führt sofort zu der disubstituierten Verb. IV, deren Konst. durch Hydrolyierung zu 3,4-Dimethyl-2,5-diphenylfuran (V) sichergestellt werden konnte. Eine Mono-[chlormethyl]-verb. konnte nicht erhalten werden. IV ließ sich sehr leicht mit verschied. sek. Basen umsetzen. Das Dihydrochlorid des so erhaltenen VI ist der Analyse nach entweder ein bes. stabiles Monohydrat, wahrscheinlich jedoch ein offenkettiges Diketon nebenst. Konst., denn W. wird auch bei 140°/1 mm nicht abgegeben. Bei den Salzen der entsprechenden anderen, aus IV dargestellten Aminoverbb. handelt es sich dagegen eindeutig um Furanverbindungen. VI konnte auch über das Brommethylie-

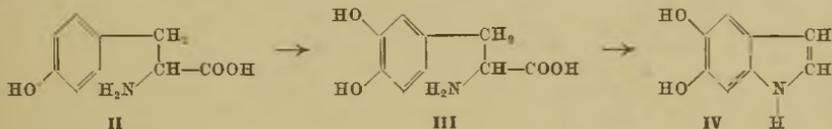


rungsprod. von II (VII) gewonnen werden. — Der Vers., aus VII die freie Base 4-[Brommethyl]-2.5-diphenyl-3-[morpholinomethyl]-furan krist. zu gewinnen, gelang nicht, sondern führte neben geringen Mengen eines Öls nur zu der entsprechenden Oxymethylverb. VIII. Die außerordentliche Reaktionsfähigkeit des aliph. gebundenen Br wird auch durch den leichten Umsatz von VII mit Isopropanol zu der Isopropoxyverb. IX deutlich. — Die Konst. des durch Brommethylierung aus III dargestellten X wurde ebenfalls durch katalyt. Red. bewiesen. Die Hydrierung von den aus X durch Kondensation mit Aminen hergestellten Verb. führte zu entsprechenden dehalogenierten Verb. (XI → II). — Die mit Paraformaldehyd (XII) in 30%ig. HBr durchgeführte Brommethylierung ist der Chlormethylierung hinsichtlich Einfachheit u. erhaltener Ausbeuten überlegen u. führt also bei anschließender katalyt. Hydrierung zu *Mono-* u. *Dimethylfuranen*.

Versuche: 3.4-Di-[chlormethyl]-2.5-diphenylfuran (IV), C₁₈H₁₄OCl₂, wird erhalten wenn wasserfreier HCl in eine Mischung von 1,2 g XII u. 16 cm³ Eisessig bis zur Lsg. von XII eingeleitet wird, 2,5 cm³ sirupöse H₃PO₄, 6,6 g I u. 11 cm³ Eisessig zugegeben werden, 20 Stdn. bei 40–50° gerührt, in 200 cm³ W. eingegossen, mit Soda neutralisiert u. mit Ae. ausgezogen wird; Umkrystallisation aus Diisopropyläther, danach aus Aceton F. 145–147°. Die katalyt. Hydrierung von IV in 50 cm³ A. mit 0,2 g PtO₂-Katalysator führt in 40%ig. Ausbeute zu V, F. 114–117°. Die HNO₃-Oxydation von IV in Propionsäure bei 0° gibt nur schwer identifizierbare Produkte. — 3.4-Di-[N-morpholinomethyl]-2.5-diphenylfuran (VI), C₂₆H₃₀O₃N₂, aus der Suspension von 3,2 g IV in 64 cm³ trockenem Ae. durch Behandlung mit 3,6 g Morpholin, Filtration nach 24 Stdn. u. Einengen: Ausbeute 90%; F. 143–145° (A.). Das Dihydrochlorid, C₂₆H₃₀O₃N₂·2HCl·H₂O wurde direkt aus I ohne Isolierung der Zwischenprod. oder aus der Acetonlsg. von VI u. äther. HCl gewonnen; F. 241–245° (CH₃OH). Rückverwandlung in VI durch Behandeln der wss. Lsg. mit Soda u. Ätherextraktion. Die Oxydation des Dihydrochlorids mit HNO₃ in Essigsäure bei Zimmertemp. lieferte nur Ausgangsmaterial zurück. — 2.5-Diphenyl-3.4-di-[N-piperidinomethyl]-furanidihydrochlorid, C₂₈H₃₄ON₂·2HCl, direkt aus I in 61%ig. Ausbeute; F. 246–247° (Isopropanol). — 3.4-Bis-[diäthylaminomethyl]-2.5-diphenylfuranidihydrochlorid, C₂₆H₃₄ON₂·2HCl, F. 239–240° (A. durch Zugabe von Ae.). — 3.4-Bis-[dimethylaminomethyl]-2.5-diphenylfuranidihydrochlorid, C₂₂H₂₆ON₂·2HCl, durch Sättigen der Ätherlsg. von rohem IV bei 0° mit trockenem (CH₃)₂NH u. 24std. Stehen; Ausbeute 50%; F. 297–298° (wss. A.). — 4-[Brommethyl]-2.5-diphenyl-3-[morpholinomethyl]-furanhydrobromid (VII); C₂₂H₂₂O₂NBr·HBr, aus der wss. Lsg. von 2,5 g II-Hydrochlorid durch Neutralisation mit Soda, Ausziehen mit Ae., Einengen im Vakuum, Lösen des erhaltenen Öls in 10 cm³ Eisessig, Behandlung der Lsg. mit 0,3 g XII in 10 g 30%ig. HBr u. 24std. Rk.; F. 215–217°. Durch Verdünnen des Filtrats mit W. kann ein weiterer Anteil gewonnen werden. Die Neutralisation des Filtrats mit Soda u. Ätherextraktion führt zu einer geringen Menge 2.5-Diphenyl-4-[oxymethyl]-3-[morpholinomethyl]-furan (VIII), das auch beim Vers., aus VII die freie Base zu gewinnen, erhalten wurde. Darst. von VIII, C₂₂H₂₃O₃N, aus VII in sd. W. durch Alkalisieren mit Soda, Ausziehen mit Ae. u. Einengen; F. 175–176° (Isopropanol). — 2.5-Diphenyl-4-[isopropoxymethyl]-3-[morpholinomethyl]-furanhydrobromid (IX) C₂₅H₂₉O₃N·HBr, aus VII durch Umfällen aus Isopropylalkohol; F. 147–148°. — 2 g VI können durch Behandlung mit wss. Sodalg. bei Zimmertemp., Ausziehen der Base mit Ae., Rk. der Lsg. mit 5 g Morpholin, 24std. Stehen, Abfiltration vom Morpholinhydrobromid u. Einengen zu 88% in VI überführt werden; F. 140–142°. — 3-Brommethyl-4-chlor-2.5-diphenylfuran (X), C₁₇H₁₂OClBr, aus der Lsg. von 14 g XII in 150 g 30%ig. HBr-CH₃COOH durch Zugeben von 1/4 Liter Eisessig u. 89 g III, 25std. Schütteln u. Waschen des gebildeten Nd. in W.; Ausbeute 79%; F. 79–86°. Die katalyt. Hydrierung in A. mit Pd-BaSO₄-Katalysator bis zur Aufnahme von 1 Mol H₂ führt nach Filtration, Einengen u. Kristallisation des Rückstandes aus A. zu 4-Chlor-3-methyl-2.5-diphenylfuran (XIII), F. 79–81° (A.). Weder diese Verb. noch III reagieren bei Zimmertemp. mit Morpholin. Wird die Hydrierung von X bis auf Aufnahme von 2 Äquivalenten H₂ fortgesetzt, entsteht neben XIII eine Verb., die bei 173–193° schmilzt. — 4-Chlor-3-[morpholinomethyl]-2.5-diphenylfuran (XI), C₂₁H₂₀O₂NCl, F. 117–118° (Isopropanol). Hydrochlorid, C₂₁H₂₀O₂NCl·HCl, durch Ansäuern der Acetonlsg. von XI mit äther. HCl-Lsg.; F. 187–190° (Isopropanol). Die katalyt. Hydrierung von X in A. bei Ggw. eines Pd-BaSO₄-Katalysators führt nach Absorption von 0,9 Äquivalenten H₂ zu II; F. 216–218° (CH₃OH). — 4-Chlor-3-[dimethylaminomethyl]-2.5-diphenylfuran, C₁₆H₁₆ONCl, aus der Lsg. von ca. 20 g (CH₃)₂NH in 80 cm³ Diisopropyläther durch Zugabe von 24 g X bei 0°, 2tägige Rk., Filtration u. Einengen des Filtrats; F. 81 bis 90° (Isopropanol); lösl. in verd. HCl. Katalyt. Red. mit Pd-BaSO₄ gibt ein Öl, das nach Lösen in Aceton u. Ansäuern mit äther. HCl-Lsg. 2.5-Diphenyl-3-[dimethylamino-

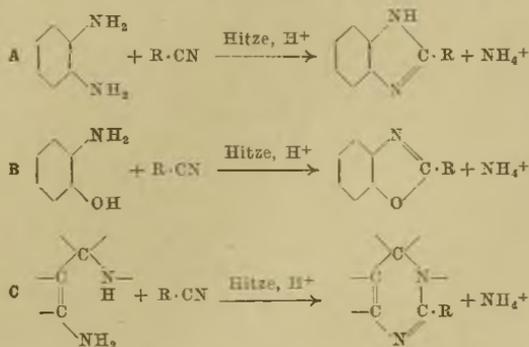
methyl-furanhydrochlorid, F. 201—211°, bildet. — *4-Chlor-2.5-diphenyl-3-[N-äthyl-N-(2-oxyäthyl)-aminomethyl]-furanhydrochlorid*, C₂₁H₂₂O₂NCl·HCl, aus 52 g X u. 27 g Äthyl-[2-oxyäthyl]-amin in 300 cm³ Ae. durch 11tägige Rk., Filtration, Waschen des Filtrats mit W., Trocknen, Einengen, Lösen in Aceton u. Zugabe von äther. HCl; Ausbeute 92%; F. 165—166° (Isopropanol). — *4-Chlor-3-[N-(3-diäthylaminopropyl)-N-methylaminomethyl]-2.5-diphenylfuranhydrochlorid*, C₂₂H₃₁ON₂Cl·2HCl, durch 6tägige Kondensation von X mit [3-Diäthylaminopropyl]-methylamin in Diisopropyläther; F. 146 bis 149° (Isopropanol). (J. Amer. chem. Soc. 68, 2002—05, Okt. 1946. Charlottesville, Univ. of Virginia, Cobb Chem. Lab.) NITZSCHEKE 2856

G. R. Clemo und J. Weiss, *Melaninbildung*. Nach RAPER (Biochemic. J. 29, [1935.] 76) verläuft die Bldg. von *Melanin* (I) aus *Tyrosin* (II) u. *3.4-Dioxyphenylalanin* (III) über *5.6-Dioxyindol* (IV) als Zwischenprod., das auch in vivo gebildet wird. Aus der Betrachtung der weiteren Oxydationsmöglichkeiten (Literatur vgl. Original) ergab sich, daß *5.6.5'.6'-Tetraoxyindigo* (V), als Chinon oder Semichinon, als Zwischenstufe für die natürliche Bldg. von I von Bedeutung sein muß. Die Verss., V aus Piperonalindigo, der aus o-Nitropiperonal u. Aceton erhalten werden konnte, durch Erwärmen in Eisessig mit H₂SO₄ auf 120—130° darzustellen, waren wenig erfolgreich u. lieferten das Ausgangsmaterial wieder zurück. Obwohl bei einigen Verss. Prodd. erhalten wurden, die in ihrer Erscheinungsform I ähnlich sind, konnten befriedigende Analysenwerte nicht erhalten werden. — Zur weiteren Prüfung des Oxydationstypus von IV wurde *2.3-Dimethyl-5.6-methylendioxyindol* (VI), ausgehend von *3.4-Methylendioxyanilin* (VII) über das entsprechende Hydrazin unter den Bedingungen der FISCHERSchen Indolsynth. dargestellt. VI liefert beim Kochen mit verd. H₂SO₄·CH₂O u. ein Prod., das sich in alkal. Medium zu einer purpurfarbenen Substanz oxydiert.



Versuche: VII, C₇H₇O₂N, aus Piperonylamid in verd. wss. NaOH mit einer wss. NaOCl-Lsg. bei 0—1°, später bei 50° u. Extrahieren mit Ae., Kp., 108°, aus Bzn. Nadeln F. 43—44°. — *3.4-Methylendioxyphenylhydrazin* (VIII), C₇H₈O₂N₂, durch Reduzieren der aus VII erhaltenen Diazoverb. mit SnCl₂ + HCl bei -10°, über das Chlorhydrat isoliert, Kp., 160°, aus Ligroin schwachgelbe Tafeln, F. 75°; *Chlorhydrat*, C₇H₈O₂N₂Cl, aus A. Prismen; *m-Nitrobenzylidenderivat*, C₁₄H₁₁O₄N₃, aus A. orange Tafeln, F. 164—165°. — *6.7-Methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydrocarbazol*, C₁₃H₁₃O₂N, aus dem Cyclohexanonhydrazon von VIII durch Erwärmen in Eisessig, aus A. Tafeln, F. 191—192°. VI, C₁₁H₁₁O₂N, aus VIII u. Methyläthylketon in Ggw. von wenig Eisessig auf dem Wasserbad u. Sättigen mit HCl in der Kälte; nach dem Versetzen des Verdampfungsrückstandes mit NaOH u. Extrahieren mit Ae., Kp., ca. 180°, aus Ligroin Prismen, F. 132—133°. (J. chem. Soc. [London] 1945, 702—05, Okt. Newcastle-upon-Tyne, Univ. of Durham, King's Coll.) GOLD. 2976

Edward L. Hölljes jr. und E. C. Wagner, *Einige Reaktionen von Nitrilen als Säureanmonide*. Die Analogie zwischen Nitrilen [als „Anhydride“ von Ammonosäuren (Amidinen) oder Säureanmonide aufgefaßt] u. Säureanhydriden wurde durch den Nachw. erweitert, daß 3 Ringschlüsse vom LADENBURG-Typ, die gewöhnlich durch anhydride, Säuren, Amide, Ester oder substituierte Amidine bewirkt werden, auch mit Nitrilen ausgeführt werden können, nämlich: 1. Imidazolringbldg. (A), 2. Oxazolringbldg. (B), 3. Pyrimidinringbldg. (C). Die Rkk. gehen nur in Ggw. von Säure u. unter wasserfreien Bedingungen vor sich. — Das Nitril-C-Atom wird dabei in den Ring eingebaut, während das Nitril-N-Atom schließlich als NH₄-Salz oder NH₃ vorliegt. — Der 1. Schritt besteht offenbar in der Addition eines Protons an das Nitril zu einen reaktionsfähigen Kation: R·CN + H⁺ ⇌



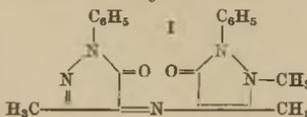
[R·C≡NH ↔ R·C=NH]⁺. Das durch additive Vereinigung von Nitril u. Säure entstehende Iminochlorid reagiert mit einer NH₂-Gruppe zu einem substituierten Amidin (einer Ammonocylverb.), das nun in ähnlicher Weise wie die analogen Aquoacylverb. der O-Reihe den Ringschluß eingeht. Der 1. Schritt geht ziemlich langsam vor sich u. erfordert hohe Temp.; die weiteren Stufen werden rasch u. meist quantitativ durchschritten.

Versuche: 2-substituierte Benzimidazole] durch 2std. Erhitzen von äquimol. Mengen an *o*-Phenylendiamindihydrochlorid u. Nitril im geschlossenen Rohr auf 200°, Auflösen der M. in verd. HCl, 1std. Erhitzen, Isolierung der Prodd. als Hydrochloride oder freie Basen. Auf diese Weise wurden gewonnen: Benzimidazol (aus HCN), 2-Methylbenzimidazol (aus Acetonitril), 2-Äthylbenzimidazol (aus Propionitril), 2-*n*-Propylbenzimidazol (aus *n*-Butyronitril), 2-*n*-Butylbenzimidazol (aus *n*-Valeronitril), 2-*n*-Amylbenzimidazol (aus *n*-Capronsäurenitril), 2-Phenylbenzimidazol (II) (aus Benzonitril), 2-(*p*-Tolyl)benzimidazol (aus *p*-Tolunitril). II auch aus *o*-Phenylendiamin (III) u. Benzinimobromidhydrobromid durch Einleiten von HBr-Gas in eine eisgekühlte, äther. Lsg. von Benzonitril oder *N*-Phenylbenziminoclorid (IV) (F. 37°, Kp.₃ 146°, aus Benzanilid u. PCl₅). Aus einer Lsg. von äquimol. Mengen an III u. IV in Chlf. bei niedriger Temp. (5°) *N*-Phenyl-*N'*-(*o*-aminophenyl)-benzamidinmonohydrochlorid (V). Die mit Na₂CO₃ isolierte Base, bei 126—140° erweichend, bildet beim Erhitzen II. Läßt man V 2 Wochen bei n. Temp. stehen, so entsteht ebenfalls II. Aus äquimol. Mengen III u. IV in Ligroin bei 4std. Erhitzen unter Rückfluß ein Gemisch von *N,N*-Diphenylbenzamidin (VI) u. II. Äquimol. Mengen von III-Hydrochlorid u. VI bilden im verschlossenen Rohr bei 200° II. — 2-substituierte Benzoxazole aus äquimol. Mengen *o*-Aminophenol (VII) oder seinem Hydrochlorid u. Nitril im verschlossenen Rohr bei 190—210°. Aus Acetonitril 2-Methylbenzoxazol; aus Propionitril 2-Äthylbenzoxazol; aus *n*-Valeronitril 2-*n*-Butylbenzoxazol, Kp.₂₀ 63—70°; aus *n*-Capronsäurenitril 2-*n*-Amylbenzoxazol, Kp.₂ 114—114,5°; aus Benzonitril 2-Phenylbenzoxazol (VIII); aus *p*-Tolunitril 2-(*p*-Tolyl)-benzoxazol. Wechselnde Ausbeuten (abhängig von der Säurekonzentration). Aus äquimol. Mengen IV u. VII in Chlf. bei niedriger Temp. *N*-Phenyl-*N'*-(*o*-oxyphenyl)-benzamidin (Zers. 80—90°). Monohydrochlorid; Pikrat, F. 134°. Da die Verb. mit Benzaldehyd nicht reagiert, kann ihr nicht die Formel X, sondern nur die Formel IX zugeordnet werden. Durch Erhitzen auf 100° wird sie in VIII übergeführt. — 2-substituierte Perimidine aus äquimol. Mengen 1,8-Diaminonaphthalinhydrochlorid u. Nitril bei 200° im Druckrohr. 2-Methyl- u. 2-*n*-Propylperimidinhydrochlorid. — 2-substituierte 4-Ketodihydrochinazoline aus Anthranilamidhydrochlorid (XII) mit äquimol. Mengen Aceto-, *n*-Butyro- oder Benzonitril im Druckrohr bei 200°. Auch hier erfolgt offenbar zunächst eine Ammonocylung, u. zwar nicht an der Amid-, sondern an der Aminogruppe. 2-Methyl-3,4-dihydrochinazolon-(4), F. 239—241°. 2-*n*-Propyl-3,4-dihydrochinazolon-(4), F. 200 bis 201°. 2-Phenyl-3,4-dihydrochinazolon, F. 220—223°. Diese Verb. auch aus XII u. Essigsäureanhydrid bzw. Butter- oder Benzoesäure. (J. org. Chemistry 9. 31—49. Jan. 1944. Philadelphia, Pa., Univ. of Pennsylvania, Dep. of Chem. & Chemical Engng.) DONLE. 3060

Edgar Emerson, Die Kondensation von Aminoantipyridin. 2. Mitt. Ein neuer Farbstoff für phenolische Verbindungen. (1. vgl. C. 1939. I. 933.) Aminoantipyridin (I) gibt mit Phenolen, Naphtholen, Oxychinolin- u. Oxychinaldinderiv. u. Barbitursäure bei Oxydation mit alkal. K₃Fe(CN)₆-Lsg. eine rote oder (bei β-Naphtholen) grüne Färbung, die sich in vielen Fällen mit Chlf. aus der wss. Lsg. ausschütteln läßt. Die große Empfindlichkeit der Farb-Rk. erlaubt, Phenol in Verdünnung 1:1.000.000, *o*-Kresol in 1:2.000.000 u. *m*-Kresol in 1:6500.000 zu erkennen. Es muß mindestens eine freie Oxyfruppe vorhanden sein. Substituenten in *p*-Stellung (außer Halogen, —COOH, —SO₃H, —OH, —OCH₃) verhindern die Farb-Reaktion. Die wahrscheinliche Struktur der farbigen Verb. wird erörtert. Einzelheiten über die geprüften Verb. s. Original.

Versuche: Ausführung der Farb-Rk.: Die zu prüfende Verb. in 10 ml W. oder verd. A. lösen u. 2—3 Tropfen 6*n*NH₄OH zugeben. Hälfte dieser Lsg. mit 2 Tropfen einer 2%ig. I-Lsg. u. dann mit einigen Tropfen 8%ig. K₃Fe(CN)₆-Lsg. versetzen, zweite Hälfte der Phenollsg. zum Vgl. nur mit K₃Fe(CN)₆-Lsg. versetzen. Färbung wenn nötig, mit Chlf. ausschütteln. (J. org. Chemistry 8. 417—28. Sept. 1943. Hartford, Conn.) K. FABER. 3078

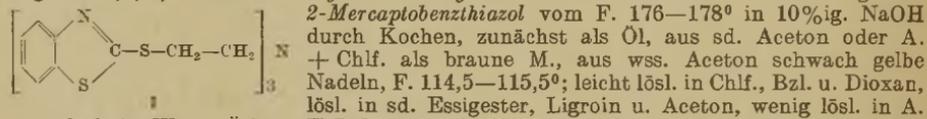
Edgar Emerson und Lindley Clair Beegle, Die Kondensation von Aminoantipyridin. 3. Mitt. Die Synthese von Methylrubazonsäure. (2. vgl. vorst. Ref.) Methylrubazonsäure (I) wurde durch Oxydieren einer äquimol. Mischung von Aminoantipyridin (II) u. 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-(5) (III) oder durch Kondensation von II mit 1-Phenyl-3-methyl-4-keto-pyrazolon-(5) (IV) hergestellt. Bei der Hydrolyse zerfällt I in II u. IV. Bei der Synth. von I nach PRÖ-



Acetanhydrid in VI über. — Analog werden folgende α -Acylamidohalogenferulasäuren dargestellt: α -Acetamido-5-chlor-, $C_{12}H_{12}O_5NCl$, Platten aus W., F. 212—213° (86%); α -Benzoylamido-5-chlor-, $C_{17}H_{14}O_5NCl$, Nadeln aus verd. A., F. 227—228° (fast 100%); α -Acetamido-5-brom-, $C_{12}H_{12}O_5NBr$, Platten aus A., F. 203—204°; α -Benzoylamido-5-brom-, $C_{17}H_{14}O_5NBr$, Nadeln aus 60%ig. A., F. 229—230° (70%); α -Acetamido-4-methyl-5-brom-, $C_{13}H_{14}O_5NBr$, Nadeln aus W., F. 198—199° (70%); α -Benzoylamido-4-methyl-5-brom-, Nadeln aus verd. A., F. 201—202°; α -Acetamido-5-jod-, $C_{12}H_{12}O_5NJ$, Nadeln aus verd. A., F. 217—218° (63%); α -Benzoylamido-5-jod-, $C_{17}H_{14}O_5NJ$, Nadeln aus A., F. 227—228° (84%). — α -Benzoylamido-5-bromferulasäureäthylester, $C_{19}H_{18}O_5NBr$, a) aus Hippursäureäthylester (dargestellt aus Ag-Hippurat u. Äthyljodid) u. 5-Bromvanillin in Ae. in Ggw. von Na-Äthylat, 5 Stdn. bei 20°, oder aus VI mit alkoh. H_2SO_4 , 2 Stdn. Rückfluß, Nadeln aus A., F. 196—197° (80%); Methyl ester, $C_{18}H_{16}O_5NBr$, analog, Kristallpulver, F. 205—206° (72%). — α -Benzoylamido-4-methyl-5-bromferulasäuremethyl ester, $C_{19}H_{18}O_5NBr$, analog, Nadeln aus A., F. 119—121° (68%). — 3-Methoxy-4-oxo-5-bromphenylbrenztraubensäure, $C_{10}H_9O_5Br$ (VIII), aus VII durch 6std. Kochen mit 6 n NaOH, nach Wasserdampfdest. zur Entfernung der Benzoesäure Kristallpulver aus A., F. 237,5 bis 239° (Zers., 47%); Oxim, $C_{10}H_9O_5NBr$, Platten aus A., F. 169° (Zers., 83%); Semicarbazon, $C_{11}H_{12}O_5N_3Br$, Körner aus W., F. 195—196° (60%); Diacetal, $C_{14}H_{13}O_7Br$, Nadeln aus A., F. 193—194° (85%). — 3-Methoxy-4-oxo-5-chlorphenylbrenztraubensäure, $C_{10}H_9O_5Cl$, analog, mkr. Kristalle aus A., F. 228—228,5° (49%); Oxim, $C_{10}H_9O_5NCl$, Platten aus W., F. 158—159° (84%). — 3,4-Dimethoxy-5-bromphenylbrenztraubensäure, $C_{11}H_{11}O_5Br$, analog, Pulver aus A., F. 175—177° (37%); Methyläther, $C_{12}H_{13}O_5Br$, Nadeln aus verd. A., F. 162—163° (90%); Oxim, $C_{11}H_{12}O_5NBr$, Nadeln aus A., F. 143° (78%). — 3-Methoxy-4-oxo-5-jodphenylbrenztraubensäure, $C_{10}H_9O_5J$, analog, Pulver aus verd. A., F. 234 bis 235° (43%); Oxim, $C_{10}H_9O_5NJ$, Nadeln aus verd. A., F. 170—170° (fast 100%). (J. org. Chemistry 8. 466—72. Sept. 1943. Jowa-City, State Univ., Labor. of Org. Chem.)

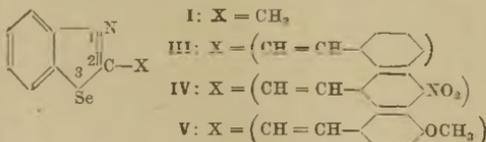
K. FABER. 3120

Ralph F. Reynolds, Die Reaktion zwischen 2-Mercaptobenzthiazol und Trichlortriäthylamin. β,β',β'' -Tri-[benzthiazolyl-(2)-thioäthyl]-amin (I), $C_{27}H_{24}N_4S_6$, aus einer 5%ig. wss. Lsg. von β,β',β'' -Trichlortriäthylaminchlorhydrat vom F. 130—131° u. einer Lsg. von



u. unlösl. in W. u. Äther. H_2PtCl_6 -Salz, $C_{54}H_{52}N_8Cl_6S_{12}Pt$, aus den Komponenten in Aceton, dunkelt unter Zers. bei ca. 180°. (J. chem. Soc. [London] 1945. 713. Okt. Surbiton, Surrey, Kingston Bypass, Andre Rubber Co., Ltd.) GOLD. 3142

Charles Courtot und Jean Develotte, Untersuchung des Benzselenaazols und einiger seiner Derivate. 2-Methylbenzselenaazol (I) wurde erhalten mit 78% Ausbeute durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf das Zn-Salz des o-Aminoselenophenols (II). Die Meth. nach CLARK (J. chem. Soc. [London] 2. [1928.] 2313) mit Acetylchlorid ergibt nur 68% Ausbeute. Es werden einige Rkk. mit I untersucht u. festgestellt, daß die Reaktionsfähigkeit von I schwächer ist als die des 2-Methylbenzthiazols. — Brom gibt in kalter Chloroformlsg. mit I ein oranges Pulver mit deutlichem Br-Geruch. Die Verb. verliert rasch Br, in feuchter Luft wird schließlich wieder I zurückgebildet. Einw. von Basen auf die bromierte I-Verb. führt zu keinem Ergebnis. — Benzaldehyd kondensiert sich mit I zu 2-Benzselenaazolylphenyläthylen (III), F. 123°, orange Kristalle, Ausbeute fast quantitativ. Pikrat, F. 212°. — p-Nitrobenzaldehyd ergibt mit I das 2-Benzselenaazolyl-p-nitrophenyläthylen (IV), F. 228°, gelbe Kristalle, Pikrat: F. 214°. — Anisaldehyd führt mit sehr guter Ausbeute zum 2-Benzselenaazolyl-p-methoxyphenyläthylen (V), F. 128°, schwachgelbe Substanz. Pikrat, F. 202°. — Die Kondensation von Benzaldehyd mit 2-Methylbenzselenaazoljod, äthylat (F. 210—211°) mit Hilfe von $ZnCl_2$ führt zur Bldg. von 2-Benzselenaazolylphenyläthyljodäthylat, F. 227° (Zers.), rotes Pulver, Ausbeute 35%. Diese wird fast quantitativ, wenn die Rk. in geschlossenem Rohr bei 100° während 12 Stdn. durchgeführt wird. Keine

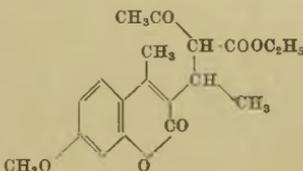


Kondensationen sind durchführbar mit Derivv., die bewegliche Halogen enthalten, wie Monochloressigester, Benzylchlorid usw., selbst wenn hierbei Substanzen verwendet werden, die die entstehende HCl zu binden vermögen. Mit C_2H_5MgBr reagiert I in äther. oder Toluol

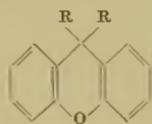
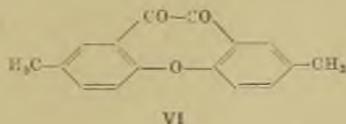
Lsg. langsam unter quantitativer Entw. von Äthan u. bei beträchtlicher Verharzung. — Phenylbenzselenaazol: Darst. nach der Meth. von BAUER (Ber. dtsh. chem. Ges. 46.

[1913.] 92) durch Einw. von Benzoylchlorid auf das Zn-Salz von II in Ggw. eines Gemisches von Chlf. u. Pyridin. Ausbeute 60%. Das 2-Phenylbenzelenazol (VI) bildet lange Nadeln, lösl. in den üblichen organ. Lösungsmitteln, F. 116°. Pikrat, F. 134—135°. Durch Erhitzen von VI mit CH₃J während 26 Stdn. auf 100° wird das 1-Phenylbenzelenazoljodmethylat erhalten, F. 211—212°, gelbe Nadeln. Kondensation von VI mit Äthyl- oder Butyljodid führte selbst bei 110° während 26 Stdn. zu keinem Ergebnis. Es liegt hier ein Fall von ster. Hinderung vor, die durch die Nachbarschaft der Phenylgruppe bedingt ist, denn III reagiert mit den beiden Jodverb. u. gibt sehr leicht die quaternären N-Salze. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 223. 64—67. 8/7. 1946.) BOYE 3147

Darius Molho und Charles Mentzer, Über die Bromierung der Cumarine mit N-Bromsuccinimid. Nach der Meth. von ZIEGLER (C. 1942. II. 2683) wurde zunächst versucht, durch Einw. von N-Bromsuccinimid (I) auf 4-Methyl-7-methoxycumarin das entsprechende Brommethylprod. zu erhalten. Es entstand jedoch das 3-Brom-4-methyl-7-methoxycumarin, C₁₁H₉O₃Br, F. 147°. Es wurde dann versucht, das in 3-Stellung methylierte Cumarin mit I zu behandeln. Hierbei entstand das 3-Brommethylcumarin (II), C₁₀H₇O₂Br, F. 120°. Das 4-Brom-3-methylcumarin wurde erhalten durch Rk. von PBr₅ mit 3-Methyl-4-oxycumarin. Analog führte die Bromierung von 3-Äthyl-4-methyl-7-methoxycumarin zum 3-α-[Bromäthyl]-4-methyl-7-methoxycumarin, C₁₃H₁₃O₃Br, F. 125°, das sehr leicht mit Na-Acetessigeste eine Verb. nebenst. Formel ergibt, anscheinend eine Doisyolsäure. II wird mit 60% Ausbeute erhalten. Daneben bilden sich etwa 15% 3-Äthyl-4-methyl-6-brom-7-methoxycumarin (III). Die Bromierung mit Br in essigsaurer Lsg. (Meth. von LIMAYE, C. 1939. I. 4034) führt mit 80—90% Ausbeute zu III, C₁₃H₁₃O₃Br, F. 182° u. zu 3-[n-Propyl]-4-methyl-6-brom-7-methoxycumarin, C₁₄H₁₅O₃Br, F. 160°. — Die Einw. von PBr₅ auf 4-Oxy-3-methylcumarin in Chlf.-Lsg. ergab, unabhängig von der Zeit der Erhitzung, keine Ergebnisse. Jedoch führten einige mg eines Katalysators, bestehend aus PCl₅, KJ, NaJ u. Fe(NO₃)₃ zu 3-Methyl-4-bromcumarin, C₁₀H₇O₂Br, F. 157°. — 4-Methyl-7-methoxy-α-acetyl-β-methylcumarin-3-propionsäureäthylester, C₁₉H₂₂O₆, F. 181°. Zu einer Lsg. von 0,4 g Na in 20 cm³ A. werden 3 g 3-[α-Bromäthyl]-4-methyl-7-methoxycumarin gegeben u. 8 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Nach Vertreibung des A. wird in W. gegossen, die Verunreinigungen werden mit Ae. extrahiert u. die Lsg. mit verd. HCl angesäuert. Der Nd. wird rekristallisiert (1 g). (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 223. 1141—42. 23/12. 1946.) BOYE 3255



Alexander Schönberg und Wafia Asker, Wirkung der Grignardverbindungen. 2. Mitt. Ersatz der Sauerstoffatome von Ketonen durch zwei Kohlenwasserstoffradikale durch die Einwirkung von Grignardreagenzien. (1. vgl. C. 1945. II. 1173.) Während Phenylmagnesiumbromid unter den n. Bedingungen mit Xanthon (I) Phenylxanthinhydrat liefert, konnte nun auch 9,9-Diphenylxanthon (II) bei dieser Umsetzung in geringer Menge isoliert werden. Im Falle der Umsetzung von 2,3;6,5-Dithionaphtheno-1-thia-γ-pyrone (III) wird das entsprechende 4,4-Diphenyl-2,3;6,5-dithionaphtheno-1-thia-γ-pyrone (IV) zum Hauptreaktionsprodukt. Andere arom. u. araliph. GRIGNARD-Verbb. zeigen eine ähnliche Reaktionsweise. — Die Umsetzung von Di-p-tolyläther (V) mit Oxalylchlorid in Ggw. von AlCl₃ lieferte nicht die erwartete Verb. VI, sondern 2,7-Dimethylxanthon (VII).

II: R = C₆H₅VIII: R = C₆H₄CH₃ (o)IV: R = C₆H₅X: R = C₆H₄CH₃ (m)IX: R = C₆H₃CH₂

VI

Versuche: II, C₂₅H₁₈O, aus einer äther. Lsg. von C₆H₅MgBr u. I in Bzl. durch Kochen am Rückfluß; nach dem Abdampfen des Lösungsm. u. Extrahieren mit Pae., aus Eisessig Krystalle, F. 199°. — 9,9-Di-o-tolylxanthon (VIII), C₂₇H₂₂O, analog, aus A., F. 119°. — 4,4-Dibenzyl-2,3;6,5-dithionaphtheno-1-thia-γ-pyrone (IX), C₃₁H₂₂S₃, aus III u. Benzylmagnesiumbromid in sd. Ae. + Bzl. u. Zers. mit verd. HCl, aus Ligroin Krystalle, F. 176°, neben 4-Oxy-4-benzyl-2,3;6,5-dithionaphtheno-1-thia-γ-pyrone, C₂₄H₁₆OS₃, aus Xylol hellgelbe Krystalle, F. 220°. — IV, C₂₉H₁₈S₃, analog in sd. Bzl., aus Ligroin, F. 235°. — 4,4-Di-m-tolyl-2,3;6,5-dithionaphtheno-1-thia-γ-pyrone (X), C₃₁H₂₂S₃, aus Ligroin, F. 219°. — VII, C₁₅H₁₂O₂, aus Di-p-tolyläther, mit Oxalylchlorid in CS₂ in Ggw. von

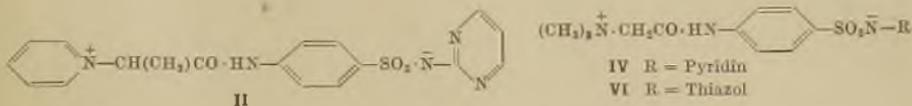
AlCl₃ unter Eiskühlung, nach dem Zers., aus A., F. 143°; Ausbeute 80%. (J. chem. Soc. [London] 1946, 609—10. Juli. Cairo, Ägypten, Fouad I Univ.) GOLD. 3302

Edgar A. Steck, Louis L. Hallock und Arnold J. Holland, *Chinoline*. 4. Mitt. *Einige am Benzolkern jodierte 3-Methyl-4-[1'-methyl-4'-diäthylaminobutylamino]-chinoline*. (3. vgl. C. 1947, 1575.) Zur Vervollständigung der Unterss. über Antimalariawrkg. von halogenierten 3-Methyl-4-[1'-methyl-4'-diäthylaminobutylamino]-chinolinen wurden am Benzolkern jodierte Deriv. dargestellt. Wie bei den Cl- u. Br-Deriv. wurde die Synth. nach CONRAD-LIMPACH (C. 1931, II. 57) angewendet, wobei sich die Verwendung von Mineralölen als Lösungsm. bei der Cyclisierung der Azomethine als unzuweckmäßig erwies; wesentlich geeigneter war I oder eine Mischung von I u. III. Während die isomeren 5- u. 7-Cl- u. -Br-Deriv. sich bei der Cyclisierung in gleicher Menge bildeten, überwiegt hier das 7-J-Deriv., wahrscheinlich infolge ster. Hinderung der A.-Abspaltung aus der Carbäthoxygruppe u. dem zu dem J-Atom in o-Stellung stehenden H infolge der Größe des J-Atoms. Die Stellung des J-Atoms wurde durch Oxydation zur entsprechenden Antranilsäure bewiesen. Der in 5-Stellung jodierte Ester ließ sich nicht ohne Verlust des J-Atoms verseifen. Bei der Decarboxylierung der Säuren war gleichfalls I + III als Lösungsm. geeigneter als Mineralöl. Die weiteren Reaktionsstufen wurden wie früher beschrieben ausgeführt, doch mußte wegen der leichten Abspaltbarkeit des J-Atoms die Dest. der Endprodd. bes. vorsichtig ausgeführt werden.

Versuche: o- u. m-Jodanilin wurden nach v. BAEYER (Ber. dtsh chem. Ges. 38, [1905.] 2761) mit 78—83%, p-Jodanilin nach WHEELER (Org. Syntheses 2, [1943.] 347) mit 80—85% Ausbeute dargestellt. — Äthoxalylpropionsäureäthylester (II) wurde durch Claisen-Kondensation erhalten. — 1-Methyl-4-diäthylaminobutylamin vom Kp.₆ 71—72°; n_D²⁵ = 1,4415, wurde verwendet. — Die Darst. der Azomethine aus den Jodanilinen u. II wurde wie früher mit 76—90% Ausbeute ausgeführt, der Ringschluß unter Verwendung eines Gemisches von Diphenyläther (I) u. Diphenyl (III) als Lösungsm. bei 240—245°. Die Trennung von IV u. V erfolgte durch wiederholte fraktionierte Kristallisation der Hydrochloride aus CH₃COOH u. der freien Basen aus A. oder Aceton. Das leichter lösl. IV war nur schwer rein zu erhalten. — 5-Jod-3-methyl-4-oxychinolin-2-carbonsäureäthylester (IV), Ausbeute 32%, blaßgelbe Nadeln, F. 237—237,5° (A.), gab bei der Hydrolyse mit siedender 5%ig. NaOH gelbe Prismen, aus 2-Methyl-2,4-pentandiol F. 251° (Zers.), die kein Jod enthielten. — 6-Jod-3-methyl-4-oxychinolin-2-carbonsäureäthylester, Ausbeute 82%, Nadeln, F. 234—234,2° (wss. A.). — 7-Jod-3-methyl-4-oxychinolin-2-carbonsäureäthylester (V), Ausbeute 60%, Plättchen, F. 231—231,5° (A.), gab nach Hydrolyse zur Säure u. Oxydation mit alkal. KMnO₄-Lsg. 4-Jodanthranilsäure, F. 214°. — 8-Jod-3-methyl-4-oxychinolin-2-carbonsäureäthylester, Ausbeute 80%, gelbliche Plättchen, F. 179 bis 180° (A.). — 6-Jod-3-methyl-4-oxychinolin-2-carbonsäure, Ausbeute 96%, gelbliche Plättchen aus Propylenglykol (VI), F. 269—270° (Zers.). — 7-Jod-3-methyl-4-oxychinolin-2-carbonsäure, Ausbeute 97%, blaßgelbe Nadeln aus VI, F. 250°. — 8-Jod-3-methyl-4-oxychinolin-2-carbonsäure, Ausbeute 96%, gelblichweiße Nadeln aus VI, F. 238—238,5° (Zers.). — 6-Jod-3-methyl-4-oxychinolin, Ausbeute 96%, Plättchen, F. 290° (wss. Pyridin). — 7-Jod-3-methyl-4-oxychinolin, Ausbeute 95%, Nadeln, F. 290° (A.). — 8-Jod-3-methyl-4-oxychinolin, Ausbeute 87%, prismat. Nadeln, F. 235—235,5° (A.). — 6-Jod-3-methyl-4-chlorchinolin, Ausbeute 93%, prismat. Nadeln, F. 137,8—138° (Bzn.). — 7-Jod-3-methyl-4-chlorchinolin, Ausbeute 90%, Prismen, F. 109,5—110° (wss. A.). — 8-Jod-3-methyl-4-chlorchinolin, Ausbeute 91%, gelblich-weiße prismat. Nadeln, F. 136,5—137° (Bzn.). — 6-Jod-3-methyl-4-[1'-methyl-4'-diäthylaminobutylamino]-chinolin, Ausbeute 82%, goldenes Öl, ging unter 3·10⁻⁴ mm bei 180° Badtemp. über. — 7-Jod-3-methyl-4-[1'-methyl-4'-diäthylaminobutylamino]-chinolin, Ausbeute 85%, goldbraunes Öl, Kp._{0.5} 195—200°. — 8-Jod-3-methyl-4-[1'-methyl-4'-diäthylaminobutylamino]-chinolin, Ausbeute 76%, goldenes Öl, ging unter 2 μ bei 180° Badtemp. über. (J. Amer. chem. Soc. 68, 1241—43. Juli 1946. Rensselaer, N. Y., Winthrop Chem. Co., Inc., Res. Labor.) SPAETH. 3394

M. W. Goldberg, S. D. Heineman und N. Grier, *Synthese von Antiseptica der Verdauungswege*. Im ersten Teil der Arbeit werden in die N⁴-Stellung von bekannten Sulfonamiden aliph. Acylreste mit einem quartären N-Atom eingeführt; die so entstehenden Verb. stellen *Antiseptica für die Verdauungswege* dar, die trotz ihrer guten Wasserlöslichkeit in den Verdauungswegen nicht absorbiert werden u. mindestens so wirksam sind wie das sich ebenso verhaltende Sulfasuccidin. Am besten scheinen aus Sulfadiazin (X) gewonnene Deriv. zu sein, die auch weniger tox. sind als die aus Sulfanilamid (VIII), Sulfapyridin, Sulfadiazol (IX) u. 5-Sulfanilamido-3,4-dimethylisoxazol (XI) dargestellten. Die dosis tolerata beträgt für I bei Mäusen z. B. 2,5 g/kg subcutan (trotz der quartären Pyridiniumgruppierung) u. mehr als 15 g/kg oral, die letale Dosis konnte nicht ermittelt werden. — Die neuen Verb. wurden aus den N⁴-Chlor (bzw. Brom-)acylverb. einiger Sulfonamide u. den entsprechenden Basen dargestellt. Sie sind gut wasserlös., I z. B.

zu 23% bei 25°, wobei der p_H-Wert der Lsg. etwa 3 ist; die Löslichkeit nimmt mit zunehmendem p_H ab, immerhin ist die entsprechende quartäre Base bzw. das zu I gehörende Betain II auch noch löslich. Ähnliches gilt für die zu III u. V gehörenden Betaine IV bzw. VI. — Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit γ -Ketosulfonen, die sich von der *p*-Aminobenzolsulfinsäure (VII) ableiten. Da bei den Sulfonamiden die Verb. mit freier



NH₂-Gruppe in 4-Stellung wirksamer sind als die entsprechenden Acetylverb., müßte auch VII gegenüber Streptokokken wirksamer sein als die bekannte *p*-Acetylaminobenzolsulfinsäure (XXVII); diese Vermutung konnte bestätigt werden. Die unsubstituierte Benzolsulfinsäure u. *p*-Toluolsulfinsäure sind unwirksam. Wegen der sulfonamidähnlichen Wrkg. von VII stellen Vf. daraus mit α , β -ungesätt. Ketonen γ -Ketosulfone dar, die sich durch eine bes. geringe Toxizität auszeichnen u. ebenfalls im Verdauungsstraktus nicht absorbiert werden. Die Verb. sind unlösl. in W. u. im allg. auch nur wenig lösl. in organ. Lösungsmitteln; durch Alkali werden sie in der Hitze in ihre Komponenten gespalten.

Versuche: N⁴-[α -Brompropionyl]-sulfanilamid (XXIV), C₉H₁₁O₃N₂BrS, aus den Na-Verb. von VIII in Bzl. u. der äquimol. Menge α -Brompropionylbromid (XII) bei 10°, F. 211—213° unter Zers. (Aceton-Bzl.). — 2-[N⁴-(α -Brompropionyl)-sulfanilamido]-thiazol, C₁₂H₁₂O₃N₃BrS₂, wurde aus 2 Mol XII in Bzl. durch tropfenweises Zugeben zu IX in verd. HCl gewonnen, F. 211—213° unter Zers. (wss. A.). — Ebenso 2-[N⁴-(α -Brompropionyl)-sulfanilamido]-pyrimidin, C₁₃H₁₃O₃N₄BrS, F. 213—215° (Zers.), das noch besser entweder aus α -Brompropionylchlorid oder durch Rk. von X in trockenem Aceton mit XII bei 5° in Ggw. von Pyridin dargestellt werden kann. — 2-[N⁴-(α -Chlorpropionyl)-sulfanilamido]-pyrimidin, C₁₃H₁₃O₃N₄ClS, aus X in verd. HCl u. 1,5 Mol α -Chlorpropionylchlorid bei 5°, F. 223—224° unter Zers. (wss. A.). — 5-[N⁴-(α -Brompropionyl)-sulfanilamido]-3,4-dimethylisoxazol, C₁₄H₁₆O₄N₃BrS, wird erhalten, wenn 2 Mol XII bei 5° tropfenweise zu XI in 22%ig. HBr gegeben werden, F. 176—178° unter Zers. (wss. A.). — Von den Pyridiniumverb. wurden I, XIII u. XIV durch mehrstd. Erhitzen der entsprechenden Halogenacylverb. in Pyridin gewonnen. XV u. XVI entstanden aus den Halogenacylverb. u. überschüssigem Pyridin durch 8—9std. Erhitzen in absol. A.; ähnlich wurde XVII dargestellt, dessen Rohprod. jedoch durch Eindampfen seiner Lsg. zur Trockne, Lösen in W. u. erneutes Einengen erhalten wurde. XVIII u. XIX wurden am besten durch 6std. Erhitzen der Halogenacylverb. mit überschüssigem Pyridin in Dioxan u. Reinigung durch Lösen des Nd. in W. u. Einengen erhalten. — N⁴-[N-Pyridiniumacetyl]-sulfanilamidchlorid (XIII), C₁₃H₁₄O₃N₃ClS, F. 257—259° (verd. A.). — N⁴-[α -(N-Pyridinium)-propionyl]-sulfanilamidbromid (XIV), C₁₄H₁₆O₃N₃BrS, F. 192—194° (verd. A.). — 2-[N⁴-(N-Pyridiniumacetyl)-sulfanilamido]-pyridinchlorid (XV), C₁₆H₁₇O₃N₄ClS· $\frac{1}{2}$ H₂O, F. 165—169° (wss. A.). — 2-[N⁴-(N-Pyridiniumacetyl)-sulfanilamido]-thiazolchlorid (XVIII), C₁₆H₁₅O₃N₄ClS₂· $\frac{1}{2}$ H₂O, F. 175—177° (A.-Ae.). — 2-[N⁴-(α -(N-Pyridinium)-propionyl)-sulfanilamido]-thiazolbromid (XVI), C₁₇H₁₇O₃N₄BrS₂·H₂O, F. 153—155° (wss. A.). — 2-[N⁴-(N-Pyridiniumacetyl)-sulfanilamido]-pyrimidinchlorid (XIX), C₁₇H₁₆O₃N₅ClS, F. 263—265° (A.-Ae.). — 2-[N⁴-(α -(N-Pyridinium)-propionyl)-sulfanilamido]-pyrimidinbromid (XVII), C₁₈H₁₈O₃N₅BrS· $\frac{1}{2}$ H₂O, F. 167—173° (CH₃OH). Entsprechendes Chlorid (I), C₁₈H₁₈O₃N₅ClS, F. 239—240° (verd. A.). Daraus 2-[N⁴-(α -(N-Pyridinium)-propionyl)-sulfanilamido]-pyrimidinbetain (II), durch Neutralisation mit NaOH, F. 233—235° (Zers.). II gibt mit HCl I zurück. — 5-[N⁴-(α -(N-Pyridinium)-propionyl)-sulfanilamido]-3,4-dimethylisoxazolbromid, N⁴-[α -(N-Pyridinium)-propionyl]-N⁴-[3,4-dimethyl-5-isoxazolyl]-sulfanilamidbromid, C₁₅H₂₁O₄N₄BrS, F. 131 bis 134°. — Die entsprechenden Trimethylammoniumverb. wurden ähnlich gewonnen, III u. V z. B. aus den Chloracetylsulfanilamiden u. überschüssigem Trimethylamin (ca. 5 Mol) in W., wobei die entsprechenden Betaine IV u. VI zunächst erhalten wurden, welche in A. durch Zugabe von verd. HCl die entsprechenden Chloride durch Ausfällen mit Ae. gaben. XX, XXI u. XXII wurden aus den Halogenacylverb. in W. u. 5 Mol (CH₃)₃N bei Zimmertemp. durch Eindampfen im Vakuum dargestellt, XXIII aus XXIV in A. durch 6std. Erhitzen mit überschüssigem (CH₃)₃N auf 60°, Eindampfen, Lösen des Rückstandes in W. u. erneutes Einengen. — N⁴-[Trimethylammoniumacetyl]-sulfanilamidchlorid (XX), C₁₁H₁₈O₃N₃ClS, F. 247—249° (wss. A.). — N⁴-[α -Trimethylammoniumpropionyl]-sulfanilamidbromid (XXIII), C₁₂H₂₀O₃N₃BrS, F. 239—240° (wss. A. + Ae.). — 2-[N⁴-(Trimethylammoniumacetyl)-sulfanilamido]-pyridinchlorid (III), C₁₆H₂₁O₃N₄ClS, F. 219—220°. — 2-[N⁴-(Trimethylammoniumacetyl)-sulfanilamido]-pyrimidinbetain (IV), C₁₈H₂₀O₃N₄S, F. 240 bis 241° (verd. A.). — 2-[N⁴-(Trimethylammoniumacetyl)-sulfanilamido]-thiazolchlorid (V),

C₁₄H₁₀O₃N₄ClS₂, F. 228—230°. Entsprechendes *Betain* (VI), F. 234—235° (verd. A.). — 2-[N⁴-(*Trimethylammoniumacetyl*)-sulfanilamido]-pyrimidinchlorid (XXI), C₁₅H₂₀O₃N₆ClS · ½ H₂O, F. 237—238° (wss. A. + verd. HCl). — 2-[N⁴-(*α-Trimethylammoniumpropionyl*)-sulfanilamido]-pyrimidinbromid (XXII), C₁₆H₂₂O₃N₆BrS, F. 214—215° (wss. A.). — *p-Aminophenyl*-[1.1-dimethyl-2-acetyläthyl]-sulfon, C₁₂H₁₇O₃NS, aus 20 g VII u. 13 g Mesityloxyd durch 1½ std. Kochen in 95% ig. A. u. Einengen, F. 151° unter Zers. (wss. A.). — *p-Aminophenyl*-[1.1-dimethyl-2-(β.β-dimethylacryloyl)-äthyl]-sulfon, C₁₅H₂₁O₃NS, aus 100 g Phoron u. 75 g VII durch 4 std. Kochen in 80% ig. A., Einengen im Vakuum u. Waschen mit 60% ig. A., aus absol. A. Platten, F. 134—136°. — *p-Aminophenyl*-[1-phenyl-2-acetyläthyl]-sulfon (XXVI), C₁₆H₁₇O₃NS, aus 225 g VII u. 265 g Benzalacetone (XXV) in 80% ig. A. durch 4 std. Kochen, heiße Filtration, Waschen des Nd. mit verd. u. absol. A. u. Trocknen in 80,5% ig. Ausbeute, F. 192—194° (Dioxan + W. 1 : 1). — Aus XXV u. *p-Nitrobenzolsulfonsäure* entsteht nach Erwärmen gleicher Mengen in A. u. 1½ std. Kochen *p-Nitrophenyl*-[1-phenyl-2-acetyläthyl]-sulfon, C₁₅H₁₅O₃NS, F. 125—126° (70% ig. A.). Die Verb. kann in A. in Ggw. von PtO₂ bei 25° durch Druckhydrierung bis zur Aufnahme der äquivalenten Menge H₂, Zugabe von Aceton, Filtration u. Einengen im Vakuum in XXVI überführt werden. — *p-Acetylaminophenyl*-[1-phenyl-2-acetyläthyl]-sulfon, C₁₅H₁₉O₄NS, aus XXV u. XXVII in gleichen Anteilen durch 1 std. Kochen in A., Einengen u. Zugabe von W., F. 162—163° unter Zers. (wss. A.). Hydrolyse durch verd. HCl in wss. A. zu XXVI. — 32 g Dibenzalacetone u. 16 g VII geben nach 5 std. Kochen in 80% ig. A., Filtration, Waschen mit 80% ig. u. absol. A., Suspensieren in Aceton, Dekantieren, mehrfache Wiederholung dieser Operation u. Trocknen im Vakuum *p-Aminophenyl*-[1-phenyl-2-cinnamoyläthyl]-sulfon, C₂₃H₂₇O₃NS, F. 214—216° unter Zers.; fast unlösl. in allen organ. Lösungsmitteln. — *p-Aminophenyl*-[1-phenyl-2-trimethylacetyläthyl]-sulfon, C₁₉H₂₃O₃NS, aus 9,4 g Benzalpinakolin u. 7 g VII durch 4½ std. Kochen in 70% ig. A., Einengen im Vakuum auf die Hälfte, Krystallisation des Öls in Kältemischung u. Waschen, aus A. lange Nadeln, F. 184—186°; umkrystallisierbar auch aus PAe.—Essigester. — *p-Aminophenyl*-[1-phenyl-2-benzoyläthyl]-sulfon, C₂₁H₁₉O₃NS, aus 38 g Benzalacetophenon u. 25 g VII durch 5 std. Kochen in 85% ig. A., F. 221—223° (Zers.), nach Waschen mit W. u. A.; etwas lösl. in Aceton u. Dioxan, unlösl. in anderen organ. Lösungsmitteln. — *p-Aminophenyl*-[2-benzoyläthyl]-sulfon, C₁₅H₁₅O₃NS, wird erhalten, wenn 0,05 Mol ω-Dimethylaminopropiophenonhydrochlorid, 0,05 Mol KOCOCH₃ u. 0,1 Mol VIII 7 Stdn. in 80% ig. A. gekocht, die aus dem Filtrat erhältlichen Kristalle in sd. absol. A. gelöst werden u. die Lsg. eingengt wird, glänzende Nadeln, F. 163—165°. (Festschr. E. C. Barel [Basel] 341—57. 1946. Nutley, N. J., Hoffmann-La Roche, Inc., Res. Labor.) NITZSCHKE. 3502

E. D. Amstutz, Die Reaktion von β-Halogenäthern mit Metallen. Der Mechanismus dieser Reaktion und verwandter Prozesse. β-Halogenäther werden durch Na, Li, Mg oder Zn in 1 Mol Metallalkoxyd u. 1 Mol Olefin gespalten. Der Mechanismus dieser Rk. kann durch folgendes Formelschema ausgedrückt werden: R—X—A—B—Y → R—X—←← A—B— → R—X⁽⁻⁾ + A=B (X = O, S oder N, Y = Halogen). Spaltung der A—X-Bindung ist nur zu erwarten, wenn 1. Y ohne seine beiden Bindungselektronen entfernt wird, 2. X eine höhere effektive Kernladung hat als B u. 3. zwischen A u. B eine Bindung höherer Ordnung hergestellt werden kann (Doppel- oder Dreifachbindung). *β-Halogenäther* u. sogar Stickstoffverb., wie *β-Chloräthylmorpholin*, werden analog gespalten. Der Mechanismus der Rk. wird an Hand eigener u. in der Literatur beschriebener Verss. diskutiert.

Versuche (Ausbeuten in Klammern): *Allylcarbinol* (I), aus Allyl-MgBr mit gasförmigem H₂CO, Fl., Kp.₇₆₀ 108—113°; n_D²⁶ = 1,4189 (64%). *Phenylurethan*, Fl., Kp.₁₆ 169°. — 1.2-Dibrombutanol, aus vorst. mit Brom in CCl₄ bei +5°, Fl., Kp.₃ 110°, Kp.₁₂ 124 bis 127°; n_D²⁵ = 1,5417 (67%). — *β-Bromtetrahydrofuran* (II), aus vorst. mit KOH in Ae., Fl., Kp.₁₁ 49°, Kp.₇₅₅ 144°; n_D²⁵ = 1,4912; D₄²⁵ = 1,5766. — Rk. von II mit Li in Ae., Fl., Kp.₁₁ 49°, Kp.₇₅₅ 144°; n_D²⁵ = 1,4912; D₄²⁵ = 1,5766. — Rk. von II mit trockenem Ae. durch 3tägiges Stehenlassen gibt I (Phenylurethan, Kp.₁₆ 169°) neben unreinem II. — *β-Oxyäthylphenylsulfid*, aus Thiophenol u. Äthylenchlorhydrin nach Steinkopf u. Mitarbeitern (Ber. dtsh. chem. Ges. 53. [1920.] 1007), Fl., Kp.₇ 134—135°; n_D²⁵ = 1,5897. — *β-Chloräthylphenylsulfid*, aus vorst. mit SOCl₂, Fl., Kp.₁₅ 121—122°; n_D²⁵ = 1,5828 (81%). Reagiert nicht mit Mg in Äther. — *β-Bromäthylphenylsulfid* (III), aus vorst. mit PBr₃, Fl., Kp.₁₁ 135°; n_D²⁵ = 1,6046. — Rk. von III mit Mg in Ae. durch 24 std. Stehenlassen gibt unreines 1.4-Dithiophenoxybutan (IV), C₁₆H₁₆S₂, Kristalle aus A., F. 68,4—69,6°, u. Äthylen. Das zum Vgl. aus Tetramethylenbromid u. Na-Thiophenolat hergestellte IV hatte F. 87,5—89,1°. — Rk. von *N-β-Chloräthylmorpholin* (V), Kp.₂₀ 109°, mit Na durch Zusammenschm. gibt Morpholin (identifiziert als *p-Toluolsulfomorpholid* Kristalle aus A., F. 148°), *N,N'-Dimorpholinobutan* (?) (Plättchen aus Ligoirin, F. 69—72°

Dichlorhydrat, C₁₂H₂₄O₂N₂Cl₂, dargestellt in Ae. mit HCl-Gas) u. Äthylen. — *N-β-Brom-äthylmorpholin* (VI), aus β-Oxäthylmorpholin mit PBr₃ in Chlf., Fl., die sich schnell zu *N,N'-Dispiromorpholinopiperazoniumdibromid* dimerisiert. VI reagiert nur sehr wenig schneller mit Li in Ae. als V. — Rk. von *N-β-Aminoäthylmorpholinchlorhydrat* mit HNO₂ in wss. Lsg. bei 40° gibt kein Äthylen. Ebenso reagieren *β-Bromäthylaminbromhydrat*, *Äthanolaminchlorhydrat* u. *Äthylendiamindichlorhydrat* nicht mit HNO₂ unter Äthylenbildung. (J. org. Chemistry 9. 310—18. Juli 1944. Bethlehem, Pa., Lehigh Univ., Chandler Chem. Labor.)

K. FABER. 3602

A. F. McKay und George F. Wright, *1,5-Endomethylen-3,7-di-p-toluolsulfonyl-1,3,5,7-tetraazacyclooctan*. *1,5-Endomethylen-3,7-di-p-toluolsulfonyl-1,3,5,7-tetraazacyclooctan*, C₁₉H₂₄O₄N₄S₂, wurde auf folgende Weise dargestellt: Zu 0,05 Mol Hexamethylen-tetramin in 80 cm³ W. setzt man 0,199 Mol p-Toluolsulfochlorid zu. Zu der mit 60 cm³ Ae. abgedeckten Lsg. setzt man unter Rühren 53 cm³ 15% ig. NaOH (0,199 Mol) so zu, daß das p_H 8,5—10 ist. Den zähen Nd. zerreibt man mit CH₃OH u. saugt ab. F. 220°, aus Nitromethan F. 236°; Ausbeute 46%. Fast unlösl. in Aceton, Bzl., Chlf., Ae., W.; lösl. in Pyridin. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2116. Okt. 1946. Toronto, Canada, Univ. of Toronto, Chem. Labor.)

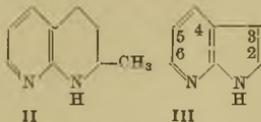
W. LORENZ. 3684

Lee D. Ough und George T. Peckham jr., *Eine Untersuchung des Verhaltens von Dextrose-Natriumchlorid in Salzsäurelösungen*. Vff. beschreiben das Verh. des Doppelsalzes (C₆H₁₂O₆)₂·NaCl·H₂O in HCl-Lösungen.

Versuche: Bei 25—30° ist das Doppelsalz in 25% ig. HCl 30 Min. lang beständig, nach 24 Stdn. Zers. von 15%. In 36% ig. HCl nach 30 Min. Zers., die in 15 Tagen 60—65% erreicht. Doppelsalz aus reiner wasserfreier Dextrose u. NaCl hergestellt, bildet bei 30° eine gesätt. Lsg. von 61,4% wasserfreiem Salz. Zur näheren Unters. 10 Vers. angesetzt: Dextrose, NaCl u. W. in eine Flasche eingewogen, ½ Stde. bei 30° im Thermostaten aufbewahrt, berechnete Menge konz. HCl zugefügt, gewogen, unter öfterem Schütteln ½ Stde. bei 30° gehalten, dann Dextrose, NaCl u. HCl nach den üblichen Methoden analysiert, W. aus der Differenz berechnet u. die festen Anteile mkr. untersucht. Das Gesamtgewicht jedes Vers. überstieg 12,5 g nicht. (Fig. u. Tabelle s. Original.) (J. Amer. chem. Soc. 68. 136—37. Jan. 1946. Clinton, Iowa.)

AMELUNG. 976

G. R. Clemo und G. A. Swan, *Ein Beitrag zum Studium des Nicotins und die Synthese von 7-Azaindol und Derivaten*. *2-Aminonicotyrin*, C₁₀H₁₁N₃, a) aus Nicotyrin u. NaNH₂ in Xylol (140—145°) neben 6-Aminonicotyrin, b) aus 2-Aminonicotin u. Pd-Asbest (280°) neben Methylamin u. einer Base C₉H₁₂N₂ (I), F. 77—78°; *Pikrat*, gelb, F. 189—190°; *Dipikrolonat*, C₁₀H₁₁N₃·2C₆H₅O₇N₃, gelb, F. 173°; *Diacetylderiv.*, C₁₄H₁₅O₂N₃, F. 91 bis 92°; *Benzoylderiv.*, C₁₇H₁₅ON₃, F. 141—142°; *Monopikrat des Benzoylderiv.*, C₁₇H₁₅ON₃·C₆H₅O₇N₃, orangegelb, F. 202°; *2-(p-Aminobenzolsulfonamido)-nicotyrin*, C₁₆H₁₆O₂N₄S, F. 190—191°. — *6-Aminonicotyrin*, C₁₀H₁₁N₃, a) aus Nicotyrin wie oben, b) aus 6-Aminonicotyrin u. Pd-Asbest (280°), F. 97—98°; *Monopikrat*, C₁₀H₁₁N₃·C₆H₅O₇N₃, orangegelb, F. 257° (Zers.); *Monoacetylderiv.*, C₁₂H₁₃ON₃, F. 174°; *Monopikrat des Acetylderiv.*, C₁₂H₁₃ON₃·C₆H₅O₇N₃, orangerot, F. 189—190°; *Benzoylderiv.*, C₁₇H₁₅ON₃, F. 122—123°; *6-(p-Acetamidobenzolsulfonamido)-nicotyrin*, C₁₈H₁₈O₃N₄S, F. 227°; *6-(p-Aminobenzolsulfonamido)-nicotyrin*, C₁₆H₁₆O₂N₄S, F. 208°. — *Base* C₉H₁₂N₂ (I), vermutlich 2-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,8-naphthyridin (II), F. 45—46°; *Benzoylderiv.*, C₁₅H₁₆ON₂, F. 145°; *Monopikrat*, C₉H₁₂N₂·C₆H₅O₇N₃, hellgelb, F. 189°; *Pikrolonat*, gelb, F. 198°; *Monojomethylat*, C₁₀H₁₃N₂J, F. 167°; *m-Nitrobenzolsulfonylderiv.*, C₁₅H₁₅O₄N₃S, F. 169—170°, unlösl. in verd. NaOH; *Nitrosoderiv.*, C₉H₁₁ON₂, F. 62°; *Acetylderiv.*, C₁₁H₁₄ON₂, F. 70°. I ist mit PtO₂ in Essigsäure-A. nicht hydrierbar; Red. mit Na in Amylalkohol führt zu einer als *Pikrat*, C₉H₉N₂·C₆H₅O₇N₃, gelb, F. 223—224°, krist. erhaltenen Base; Oxydation mit KMnO₄ in W. führt zu *2-Aminonicotinsäure*, F. 298°, identifiziert durch Abbau zu 2-Aminopyridin u. Umwandlung in den Methylester (F. 85°). — *2-Methyl-7-azaindol*, C₈H₈N₂, aus 2-Acetamidopicolin (*Pikrat*, C₉H₁₀ON₂·C₆H₅O₇N₃, hellgelb, F. 157—159°) u. NaOC₂H₅, F. 136°; *Pikrat*, hellgelb, F. 229°; *Benzoylderiv.*, C₁₅H₁₂ON₂, F. 94—95°. — *2-Methyl-2,3-dihydro-7-azaindol*, C₈H₁₀N₂, aus vorst. Verb. durch Hydrierung mit Cu-Chromit (180°, 160 at) in absol. A., F. 57—59°; *Pikrat*, C₈H₁₀N₂·C₆H₅O₇N₃, hellgelb, F. 188—189°; *Benzoylderiv.*, C₁₅H₁₄ON₂, F. 97°; *Nitrosoderiv.*, C₈H₉ON₂, cremefarben, F. 128°. — *2-Formamido-3-picolin*, C₇H₈ON₂, aus 2-Amino-3-picolin u. HCOOH-Acetanhydrid, F. 138—139°; *Pikrat*, C₇H₈ON₂·C₆H₅O₇N₃, hellgelb, F. 167—168°; mit HCOOH allein entsteht *2-Amino-3-picolinformiat*, C₇H₁₀O₂N₂, F. 110°, das mit Pikrinsäure 2-Amino-3-picolinpikrat, F. 230°, liefert. — *7-Azaindol* (III), C₇H₆N₂, aus 2-Formamido-3-picolin u. NaOC₂H₅, F. 106—107°, ident. mit der von KRUBER (C. 1943. I. 2749) aus Steinkohlen-



teer isolierten Base; *Pikrat*, F. 232—233°; Acetylderiv., F. 64°. — 2-Propionamido-3-picolin, aus 2-Amino-3-picolin u. Propionsäureanhydrid, Kp.₁₂ 158—160°; *Pikrat*, C₉H₁₂ON₂·C₅H₃O₇N₃, hellgelb, F. 157°. — 2-Äthyl-7-azaindol, C₉H₁₀N₂, aus vorst. Verb. u. NaOC₂H₅, F. 88°; *Pikrat*, hellgelb, F. 232—233°. — 2-Äthyl-2,3-dihydro-7-azaindol, C₉H₁₂N₂, aus vorst. Verb. durch Hydrierung mit Cu-Chromit, F. 62—63°; *Pikrat*, C₉H₁₂N₂·C₅H₃O₇N₃, blaßgelb, F. 162°; *Benzoylderiv.*, F. 77—78°. — Beim Vers., 3-Chlor-2-methyl-1,8-naphthypyridin aus 2-Methyl-7-azaindol, Chlf. u. alkoh. KOH darzustellen, wird eine gelbe Verb. C₉H₈ON₂, F. 206°, vermutlich 2-Methyl-3-formyl-7-azaindol, erhalten. — Die 7-Azaindole geben weder EHRlich- noch Fichtenspan-Reaktion. (J. chem. Soc. [London] 1945. 603—07. Sept. Newcastle-upon-Tyne, Univ. of Durham, King's Coll.) BOIT. 3700

Lyman C. Craig und Walter A. Jacobs, *Aconitumalkaloide*. 13. Mitt. *Isolierung von Pimanthren aus den Dehydrierungsprodukten des Staphisins*. (12. vgl. C. 1945. II. 135.) Der aus Staphisin (I) durch Se-Dehydrierung erhaltene KW-stoff C₁₆H₁₄ (vgl. JAKOBS u. CRAIG, C. 1942. I. 2996) zeigt nach weiterer Reinigung den F. 84—85° (Styphnat, C₁₆H₁₄·C₆H₃O₈N₃, F. 162—164°) u. erweist sich als *Pimanthren* (1,7-Dimethylphenanthren), welches auf dem gleichen Wege neben Reten durch Se-Dehydrierung von Abietinsäure dargestellt werden kann. Damit ist die nahe Beziehung zwischen den Aconitumalkalinen u. den Diterpenen sichergestellt. — Der bei der Dehydrierung von I als Hauptprod. entstehende KW-stoff C₁₉H₂₀ (II) liefert bei der CrO₃-Oxydation ein Chinon C₉H₁₈O₂ (F. 213 bis 216°), das durch KMnO₄ zu einer Dicarbonsäure C₁₁H₁₂O₃ (F. gegen 170° u. 290—294° [Anhydridbildg. ?]), wahrscheinlich einer Oxyisopropylphthalsäure, oxydiert wird. II könnte demnach ein 2-, 3- oder 4-Methylreten sein. Retenchinon liefert bei der KMnO₄-Oxydation außer der von RUZICKA, DE GRAEFF u. HOSKING (Helv. chim. Acta 14. [1931.] 233) aufgefundenen Oxyisopropylidiphenyltricarbonsäure (C₁₈H₁₈O₇, F. 186—192°) eine als Trimethylester (C₁₃H₁₂O₇, F. 149—151°) isolierte Säure C₁₀H₈O₇, möglicherweise 3,4-Dicarboxyphenylglyoxylsäure. (J. biol. Chemistry 152. 645—50. März 1944. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.) BOIT. 3700

Lyman C. Craig und Walter A. Jacobs, *Aconitumalkaloide*. 14. Mitt. *Oxydation des Atisin durch Dehydrierung erhaltenen Kohlenwasserstoffes*. (13. vgl. vorst. Ref.) Der durch Se-Dehydrierung von Atisin erhaltene Phenanthren-KW-stoff C₁₇H₁₆ (I; LAWSON u. TOPPS, C. 1938. I. 2185) liefert bei der Oxydation mit CrO₃ in Eisessig ein orangefarbenes Chinon C₁₇H₁₄O₂ (F. 149—151°), das durch KMnO₄ zu einem Gemisch von Säuren oxydiert wird. Das Hauptprod. der durch Ae. extrahierbaren Fraktion ist eine Tetracarbonsäure C₁₆H₁₀O₈ (II, F. 340—345° [unter Anhydridbildg. ?]), offenbar eine Diphenyltetracarbonsäure mit 2 benachbarten COOH-Gruppen (Fluoresceinbildg. mit Resorcin), die bei der Behandlung mit rauchender HNO₃ + Mangannitrat in ein Monoanhydrid (C₁₆H₈O₇, F. 338—340°) übergeht u. mit CH₂N₂ einen Tetramethylester (C₂₀H₁₈O₈, F. 149—150°) mit einer schwer verseifbaren Estergruppe bildet (Monomethylester, C₁₇H₁₂O₈, F. 338 bis 341°). Aus der Mutterlauge von II werden 2 Benzoltricarbonsäuren isoliert, von denen die eine (Trimethylester, C₁₅H₁₂O₆, F. 93—98°) wahrscheinlich Hemimellitsäure, die andere (C₉H₆O₆, F. 220—227°) wahrscheinlich Trimellitsäure ist. Schließlich liefert die wss. Schicht des bei der Oxydation erhaltenen Gemisches nach Behandlung mit CH₂N₂ einen Ester C₁₃H₁₂O₇ (F. 148—149°), der sich mit dem Trimethylester der aus Retenchinon erhaltenen Dicarboxyphenylglyoxylsäure (vgl. vorst. Ref.) als ident. erweist. Die Ergebnisse führen unter Berücksichtigung der Auffindung von 1-Methylphenanthren unter den Dehydrierungsprod. des Atisins zu dem Schluß, daß I ein 1,6- oder 1,7-disubstituiertes Phenanthren ist. Wegen der Nichtidentität mit 1-Methyl-7-äthylphenanthren u. 1-Äthyl-7-methylphenanthren kann angenommen werden, daß es sich bei ihm um 1-Äthyl-6-methylphenanthren oder 1-Methyl-6-äthylphenanthren handelt. (J. biol. Chemistry 152. 651—57. März 1944.) BOIT. 3700

W. G. C. Forsyth, S. F. Marrian und T. S. Stevens, *Die Alkaloide von Gelsemium sempervirens*. 1. Mitt. Aus 22,5 kg Gelsemiumwurzeln werden durch Extraktion mit A. 29 g *Gelsemin* (I), 19 g *Sempervirin*-Nitrat (II-Nitrat) u. eine amorphe, dem „Gelsemoin“ von SAYRE u. WATSON (J. Amer. pharmac. Assoc. 8. [1919.] 708) entsprechende Fraktion gewonnen, aus der sich 1,5 g eines krist. Jodmethylats, C₂₀H₂₂(₂)O₃N₂·CH₃J, F. 296 bis 297° (Zers.); [α]_D = +3,9° (W.), verschied. von Apogelseminjodmethylat, isolieren lassen. — 8,2 Liter konz. Gelsemiumtinktur liefern bei gleicher Aufarbeitung 6,75 g I, 1,75 g II-Nitrat u. 6—7 g „Gelsemoin“-Hydrochlorid, aus denen 0,5 g eines Pikrats C₂₀H₂₄O₄N₂·C₆H₃O₇N₃, (III) F. 152°, ein Pikrat C₁₈H₂₀O₄N₂·C₆H₃O₇N₃, (IV) F. 118°, ein Dipikrat C₁₉H₃₆O₂N₂·2 C₆H₃O₇N₃, F. 185°, u. ein Jodmethylat C₁₈H₂₀O₂N₂·CH₃J, F. 261°, abgetrennt werden. — 60 g „Nebenhydrochloride des I“ (MERCK) liefern 2,5 g II-Nitrat, 5,6 g *Gelsemicin*-Pikrat (V-Pikrat), C₂₀H₂₄O₄N₂·C₆H₃O₇N₃, F. 203°, wenig III u. wenig IV. — I, [α]_D = +17,8° (Chlf.), ist eine einsäurige tert. Base; aus dem K_B-Wert von

$2,3 \cdot 10^{-5}$ folgt, daß das bas. N-Atom weder an einem Benzolkern haften noch sich in einem (nichthydrierten) Pyridinring befinden kann; *Hydrochlorid*, $C_{20}H_{22}O_2N_2 \cdot HBr$, F. 325° (Zers.); *Hydrobromid*, $C_{20}H_{22}O_2N_2 \cdot HBr$, F. 325° (Zers.); *Brommethylat*, $C_{20}H_{22}O_2N_2 \cdot CH_3Br$, F. 313—314°; *Jodmethylat*, F. 286—301° (Zers.); $[\alpha]_D = +6,0$ (W.). I liefert bei der Hydrierung mit Pd-Schwarz in wss. A. *Dihydrogelsemin*, $C_{20}H_{24}O_2N_2$, F. 220—221°, mit 1 akt. H, beim Erwärmen mit 25% ig. HNO_3 hellgrüne → dunkelgrüne → schwarze → violette → hellrosa Farb-Rk. gebend; *Hydrochlorid*, $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot HCl \cdot H_2O$, F. 323° (Zers.); *Jodmethylat*, $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot CH_3J$. Bei der Hydrierung von I mit PtO_2 in Eisessig wird *Hexahydrogelsemin*, $C_{20}H_{28}O_2N_2$, F. 170°, erhalten, das sich ebensowenig wie I oder die Dihydroverb. nach SCHOTTEN-BAUMANN acylieren läßt u. das im Gegensatz zu I (vgl. CHOU u. CHU, C. 1941. II. 3197) kein Brom addiert; *Jodmethylat*, $C_{20}H_{28}O_2N_2 \cdot CH_3J$, F. 296°. Entsprechend der Bldg. von Chlorisoapogelsemin (MOORE, J. chem. Soc. [London] 99. [1911.] 1231) wird I durch Kochen mit HJ in *Jodisoapogelseminhydrojodid*, $C_{20}H_{28}O_2N_2 \cdot HJ$, F. 298° (Zers.), übergeführt, das bei der Hydrolyse mit wss.-alkoh. Kaliumformiat Isoapogelsemin (identifiziert als Jodmethylat, F. 266° [Zers.]), bei der Red. mit Zn-Staub in Eisessig Dihydrogelsemin, beim Kochen mit Diäthylanilin die ebenso aus Chlorisoapogelsemin erhaltene Base $C_{20}H_{22}O_2N_2$, F. 106—108°, liefert. Durch Einw. von BrCN auf I wird neben I-Hydrobromid eine wahrscheinlich nicht einheitliche, schwach bas. Verb. $C_{21}H_{21}O_2N_3$, F. 216°, gewonnen, die in Ggw. von Pd 2 Moll. H_2 aufnimmt u. beim Kochen mit alkoh. Kali u. Umsetzung mit CH_3J in ein Jodmethylat $C_{20}H_{22}O_2N_2 \cdot CH_3J$, F. 297—298° (Zers.), umgewandelt wird. Beim Erhitzen mit Se (230°) liefert I eine als Jodmethylat, $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot CH_3J$, F. 270° (Zers.), kristallisierende Base. Bei der KOH-Schmelze von I wird als einziges Prod. III isoliert. — II-*Pikrat*, $C_{19}H_{16}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, F. 268° (Zers.); *Hydrojodid*, $C_{19}H_{16}N_2 \cdot HJ$, F. 333—335° (Zers.); *Jodmethylat*, $C_{19}H_{16}N_2 \cdot CH_3J$, F. 348° (Zers.). II nimmt mit Pd in A. 2,8 Mol. H_2 auf, ohne daß ein krist. Prod. isoliert werden kann. In Ggw. von PtO_2 in Eisessig werden 5 Mol. H_2 verbraucht; das isolierte Prod., $C_{19}H_{24}ON_2$, F. 205°, ist jedoch O-haltig u. oxydiert sich an der Luft unter Verfarbung weiter. — II wird nach dem Kochen mit HJ + P als Hydrojodid, nach der Behandlung mit BrCN als Hydrobromid zurückgewonnen. — V, $C_{20}H_{24}O_4N_2$ (vgl. CHOU, Chin. J. Physiol. 5. [1931.] 131. 295), F. 170°; $[\alpha]_D = -141$ ° (Chlf.) (*Hydrochlorid*, F. 140—142°), besitzt 3 akt. H-Atome, bildet ein nichtbas. *Benzoylderiv.*, F. 232°, das durch 4 std. Kochen mit 5 n. wss.-alkoh. H_2SO_4 fast vollständig hydrolysiert wird, u. mit CH_3J nach Art einer sek. Base ein *Methylgelseminhydrojodid*, F. 227°. V nimmt in Eisessig mit PtO_2 3 Mol. H_2 auf; mit Pd erfolgt keine Hydrierung. (J. chem. Soc. [London] 1945. 579—82. Sept. Glasgow, Univ.)

BOIT. 3700

Walter A. Jacobs und Lyman C. Craig, *Veratrumalkaloide*. 19. Mitt. *Über Protoveratrin und sein Alkamin Protoverin*. (18. vgl. ROTHEN u. CRAIG, C. 1945. I. 1112.) Protoverin (I) wird durch kontinuierliche Chloroformextraktion des Verseifungsgemisches von Protoveratrin als Chloroformverb. krist. erhalten. Es besitzt im Gegensatz zu der Angabe von POETHKE (C. 1938. II. 1780) die Zus. $C_{27}H_{43}O_9N$, also die gleiche Zahl von C-Atomen wie Jervin, Rubijervin, Isorubijervin, Germin, Cevin u. Solanidin. Durch Na in Butanol, nicht aber katalyt., läßt es sich zu einer *Dihydroverb.*, $C_{27}H_{45}O_9N$, reduzieren. Wie Germin bildet es mit Aceton eine *Acetonylverb.*, enthält demnach 2 OH-Gruppen in den Anordnungen C(OH)—C(OH) oder C(OH)—C—C(OH). Im ganzen besitzt I nach der ZEREWITINOFF-Best. 9 OH-Gruppen, die Acetonylverb. entsprechend 7. Im Protoveratrin, welches gleichfalls 7 OH-Gruppen enthält (einschließlich derjenigen im α -Oxymethyläthylacetylrest), ist mindestens eine der mit Aceton reagierenden OH-Gruppen von I acyliert, da es kein Acetonylderiv. bildet. — Durch Einw. von Alkali wird I teilweise zu *Isoprotoverin* (II), $C_{27}H_{43}O_9N$, isomerisiert, das auch aus der Mutterlauge der I-Chloroformverb. isoliert werden kann. II läßt sich durch Na in Butanol zu der gleichen Dihydroverb. reduzieren wie I, kann aber auch katalyt. hydriert werden, wobei ein von der genannten Dihydroverb. verschied. *Dihydroisoprotoverin*, $C_{27}H_{45}O_9N$, entsteht. II reagiert mit Aceton, ohne daß sich eine krist. Verb. isolieren läßt. Die Isomerie I/II findet eine Parallele in dem später zu beschreibenden Fall Germin/Isogermin u. beruht wahrscheinlich auf verschied. Lage der Doppelbindung. Nach den vorliegenden Ergebnissen muß I eine hexacycl. tert. Sterinbase (oder modifizierte Sterinbase) sein; eine der im Protoveratrin acylierten OH-Gruppen befindet sich wahrscheinlich am C-Atom 3.

Versuche: *Protoveratrin*, $C_{30}H_{61}O_{13}N$, aus dem rohen Benzolextrakt des Alkaloidgemisches von Veratrum album nach C. 1943. I. 842, F. 275° (Zers.). — I, $C_{27}H_{43}O_9N$, aus vorst. Verb. durch Erwärmen mit methanol. NaOH u. kontinuierliche Extraktion der mit Säure abgestumpften alkal. Lsg. mit Chlf., aus dem die Chloroformver. kryst.; $C_{27}H_{43}O_9N \cdot 2 CH_3OH$, F. 195—200°; $[\alpha]_D = -12$ ° (Pyridin); $C_{27}H_{43}O_9N \cdot H_2O$, F. 210 bis 216°; — *Acetonylprotoverin*, $C_{30}H_{47}O_{10}N$, F. 253—256° (Zers.); *Hydrochlorid*, $C_{30}H_{47}O_9N \cdot HCl$, F. 278—281° (Zers.). — *Dihydroprotoverin*, $C_{27}H_{45}O_9N$, aus I durch Schütteln

mit Na in Butanol, Zers. oberhalb 300°; $[\alpha]_D = -54^\circ$ (Pyridin). — II, C₂₇H₄₃O₉N, aus der Mutterlauge der I-Chloroformverb., oder aus I durch Erwärmen mit wss.-methanol. NaOH, F. 264° (Zers.); $[\alpha]_D = -42^\circ$ (Pyridin). — Dihydroisoprotoverin, C₂₇H₄₅O₉N, aus II durch Hydrierung mit PtO₂ in CH₃OH, F. 315–320° (Zers.); $[\alpha]_D = -49^\circ$ (Pyridin). (J. biol. Chemistry 149. 271–79. Juli 1943. New York, Rockefeller-Inst. for Med. Res.)

BOIT. 3700

Lyman C. Craig und Walter A. Jacobs, *Veratrumalkaloide*. 20. Mitt. *Weitere Beziehungen in der Veratrumgruppe. Die Verwandtschaft zwischen den Veratrubasen und Solanidin*. (19. vgl. vorst. Ref.) Rubijervin u. Isorubijervin bilden im Gegensatz zu Jervin, Germin, Isogermin, Cevin u. Protoverin unlösl. Digitonide, wodurch die Ggw. einer 3β-OH-Gruppe am Ring A eines Steroidgerüsts angezeigt wird. — Solanidin liefert bei der Se-Dehydrierung γ-Methyl-1,2-cyclopentenophenanthen (C₁₈H₁₆, F. 126–127°; symm.-Trinitrobenzolderiv. C₁₈H₁₆·C₆H₃O₆N₃, F. 151–152°), 2-Methylphenanthren (C₁₅H₁₂, F. 57–59°; Pikrat, C₁₅H₁₂·C₆H₃O₇N₃, F. 120–121°), 1,2-Dimethylphenanthren (C₁₆H₁₄, F. 146–148°; Pikrat, C₁₆H₁₄·C₆H₃O₇N₃, F. 157–158°) u. eine nichtidentifizierte Base C₂₇H₄₁N oder C₂₆H₃₇N (F. 183–197°). — Isogermin (C₂₇H₄₃O₈N, F. 258–260°; $[\alpha]_D = -46,6^\circ$ [A.] bzw. $-56,0^\circ$ [Pyridin]), erhältlich durch Erwärmen von Germin mit methanol. NaOH; läßt sich katalyt. (PtO₂ in CH₃OH) zu Dihydroisogermin (C₂₇H₄₅O₈N, F. 277–278°, 8 akt. H-Atome enthaltend) hydrieren, während Germin nur durch Erhitzen mit Na in Butanol zu Dihydrogermin (C₂₇H₄₅O₈N, F. 265°; $[\alpha]_D = -57^\circ$ [Pyridin], 8 akt. H-Atome enthaltend; Hydrochlorid, C₂₇H₄₆O₈NCl, F. 250° [Zers.]) reduzierbar ist. Die katalyt. Hydrierung von Rubijervin (mit PtO₂ in CH₃OH + Eisessig) liefert Dihydro-rubijervin (C₂₇H₄₅O₉N, F. 222°; Diacetylderiv., C₃₁H₄₉O₄N, F. 216–219°), die von Isorubijervin Dihydroisorubijervin (C₂₇H₄₅O₉N, F. 244°). (J. biol. Chemistry 149. 451–64. Aug. 1943.)

BOIT. 3700

Walter A. Jacobs und Lyman C. Craig, *Veratrumalkaloide*. 21. Mitt. *Die Umwandlung von Rubijervin in Allorubijervin. Das Sterinringsystem von Rubijervin*. (20. vgl. vorst. Ref.) Rubijervin (I) läßt sich durch Erhitzen mit Cu-Pulver (290°) zu Rubijervon, C₂₇H₄₁O₉N, F. 202–204° (*Ozim*, C₂₇H₄₃O₉N₂, F. 247–254°), dehydrieren, aus dem durch Red. mit Al-Isopropylat ein Isomeres von I, C₂₇H₄₃O₉N, F. 218–222°, offenbar Allorubijervin im Gemisch mit Epiallorubijervin, erhalten wird, welches im Gegensatz zu I positive ROSENHEIM-Rk. gibt. Diese Umwandlungen sind wie die völlig analogen des Cholesterins u. Solanidins durch eine Verschiebung der Doppelbindung von der 5,6- in die 4,5-Stellung zu erklären u. beweisen das Vorliegen eines n. Steroidgerüsts im I. Aus Cevin wird durch Dehydrierung mit Cu keine krist. Carbonylverb. erhalten. (J. biol. Chemistry 152. 641–43. März 1949.)

BOIT. 3700

A. Stoll und A. Hofmann, *Die Dihydroderivate der natürlichen linksdrehenden Mutterkornalkaloide*. 9. Mitt. *über Mutterkornalkaloide*. (8. vgl. C. 1945. II. 1741.) Die natürlichen, linksdrehenden Mutterkornalkaloide (Lysergsäurederiv.) lassen sich mit Pd-Mohr in Dioxan bei 60–70° u. 30–40° ad hydrieren, während die rechtsdrehenden Isomeren (Isolysergsäurederiv.) unter diesen Bedingungen unverändert bleiben. Die auf diese Weise erhaltenen dihydrierten Alkaloide sind in ihren physikal. Eigg. den Ausgangsalkaloiden ähnlich u. geben tieflaue KELLER-Reaktion. Im Gegensatz zu den Stammsubstanzen sind sie stabil gegen Licht, oxydierende Einflüsse, Säuren u. Alkalien, ebenso wie die aus ihnen bei der alkal. Hydrolyse entstehende Dihydrolysergsäure (I) (α-Dihydrolysergsäure von JACOBS u. CRAIG), die nach ihrer Beziehung zur d-Lysergsäure u. ihrem Drehungsvermögen als (–)-Dihydro-d-lysergsäure zu bezeichnen ist. Auch bei der Spaltung der hydrierten Mutterkornalkaloide mit Hydrazin erfolgt keine Racemisierung u. Isomerisierung des Dihydrolysergsäurerestes, so daß Dihydro-d-lysergsäurehydrazid u. aus diesem durch alkal. Hydrolyse I erhalten wird. Bei den Dihydroderiv. der natürlichen Alkaloide sind Uteruswirksamkeit u. Toxizität weitgehend verschwunden, während die neurovegetative Wrkg. erhalten bleibt. Beim Ergobasin (Ergometrin) zeigt sich jedoch bes. hohe Wirksamkeit auf glatte Muskelfasern, während die Wrkg. auf das vegetative Nervensyst. ganz zurücktritt. Dihydroergotamin (II), C₃₃H₃₇O₅N₅, F. 239° (Zers.); $[\alpha]_D = -64^\circ$, $[\alpha]_{54.61} = -79^\circ$ (Pyridin), krist. aus wss. Aceton mit 2 Mol Aceton + 2 Mol W.; Hydrochlorid, F. 220–225° (Zers.); Methansulfonat, C₃₃H₃₇O₅N₅·CH₃SO₃H, F. 230–235° (Zers.); neutrales Tartrat, (C₃₃H₃₇O₅N₅)₂C₄H₆O₆, F. 210–215° (Zers.). — (–)-Dihydro-d-lysergsäure (I), C₁₆H₁₃O₂N₂, aus II durch Rückflußkochen mit wss.-methanol. KOH, F. >300°; $[\alpha]_D = -122^\circ$, $[\alpha]_{54.61} = -146^\circ$ (Pyridin). — Hydrazid, C₁₆H₂₀ON₄, aus II durch Rückflußkochen mit Hydrazin, F. 247° (Zers.); $[\alpha]_D = -123^\circ$, $[\alpha]_{54.61} = -147^\circ$ (Pyridin). — Dihydroergosin, C₃₀H₃₉O₅N₅, F. 212° (Zers.); $[\alpha]_D = -52^\circ$, $[\alpha]_{54.61} = -64^\circ$ (Pyridin). — Dihydroergocristin, C₃₅H₄₁O₅N₅, F. 180° (Zers.); $[\alpha]_D = -56^\circ$, $[\alpha]_{54.61} = -68^\circ$ (Pyridin). — Dihydroergokryptin, C₃₂H₄₃O₅N₅, F. 235° (Zers.); $[\alpha]_D = -41^\circ$, $[\alpha]_{54.61} = -52^\circ$ (Pyridin). —

Dihydroergocornin, $C_{31}H_{41}O_5N_5$, F. 185—187° (Zers.); $[\alpha]_D = -48^\circ$ (Pyridin). (Helv. chim. Acta 26, 2070—81. 15/10. 1943. Basel, Chem.-pharmazeut. Labor. „Sandoz“.)

MENGLBERG. 3700

Arthur Stoll, *Über Ergotamin*. 10. Mitt. *über Mutterkornalkaloide* (9. vgl. vorst. Ref.). Vt. gibt eine Übersicht der Geschichte des *Ergotamins* (I), seiner durch die sympatholyt. u. die Wrkg. auf die glatte Muskulatur bedingten Anwendung in Pharmakologie u. Klinik, seiner Darst. sowie seiner chem. u. physikal. Eigg., die mit denen des *Ergotaminins* (II) verglichen werden. In Ergänzung des hydrolyt. Abbaus (SMITH u. TIMMSI, J. chem. Soc. [London] 1931. 1543; JACOBS u. CRAIG (C. 1937. I. 2610) wird I therm. im Hochvakuum gespalten, wobei Brenztraubensäureamid, *l*-Phenylalanyl-*d*-prolinlactam u. eine aus Brenztraubensäure, Phenylalanin u. Prolin aufgebaute Verb. isoliert werden; die letztere stellt den vollständigen Peptidteil von I dar.

Versuche (neubearbeitet von A. Hofmann; alle FF. korrig.): Darst. von I aus Mutterkorn vgl. Original. — I, $C_{33}H_{35}O_5N_5$, aus wss. Aceton Prismen mit 2 Mol. Aceton + 2 Mol. H_2O , F. 180° Zers., nach Vakuumtrocknen lösungsmittelfrei, lösl. in 300 Tln. A., 70 Tln. CH_3OH , 150 Tln. Aceton bei Zimmertemp., in Chlf. leicht, in Essigester mäßig, in Bzl. schwer, in W. prakt. unlösl., kryst. aus 800 Tln. sd. Bzl. in Prismen, F. 212—214° Zers., $[\alpha]_D^{20} = -160^\circ$, $[\alpha]_{5461}^{20} = -192^\circ$ ($c = 1,0$ in Chlf.), $[\alpha]_D^{20} = -12,7^\circ$, $[\alpha]_{5461}^{20} = -8,8^\circ$ ($c = 1,0$ in Pyridin). — *I-Di-(p-toluyll)-l-tartrat*, $(C_{33}H_{35}O_5N_5)_2 \cdot C_{20}H_{15}O_8$, Blättchen aus CH_3OH , F. 190° Zers., $[\alpha]_D^{20} = +79^\circ$ ($c = 0,2$ in A.), lösl. in 80 Tln. sd. A. oder 140 Tln. sd. CH_3OH . — *I-Tartrat* $(C_{33}H_{35}O_5N_5)_2 \cdot C_4H_6O_6$, Tafeln aus CH_3OH , F. 203° Zers. — *I-Phosphat*, $C_{33}H_{35}O_5N_5 \cdot H_3PO_4$, Platten aus 30 Tln. sd. A., F. 200° Zers. — *I-Hydrochlorid*, $C_{33}H_{35}O_5N_5 \cdot HCl$, Platten u. Prismen aus 90%ig. A., F. 212° Zers., in W. schwer, in A. mäßig, in wss. A. leichtlösl., färbt sich beim Aufbewahren rötlich. — *I-Hydrobromid*, $C_{33}H_{35}O_5N_5 \cdot HBr$, Krystalle wie das Hydrochlorid, F. 213° Zers. — *I-Sulfat*, $(C_{33}H_{35}O_5N_5)_2 \cdot H_2SO_4$, Tafeln aus 80%ig. CH_3OH , F. 205° Zers. — *I-Methansulfonat*, Blättchen aus A., F. 210° Zers. — *I-Äthansulfonat*, F. 207° Zers. — II, $C_{33}H_{35}O_5N_5$, aus I durch 50 Min. langes Rückflußkochen mit eisessighaltigem CH_3OH , Blättchen aus CH_3OH , F. 241—243° Zers., $[\alpha]_D^{20} = +369^\circ$, $[\alpha]_{5461}^{20} = +462^\circ$ ($c = 0,5$ in Chlf.), lösl. in 1500 Tln. sd. CH_3OH oder 1000 Tln. sd. A., sehr wenig lösl. in Aceton, Bzl. u. Essigester, etwas besser lösl. in Chlf., ziemlich leicht lösl. in Pyridin u. Eisessig, wird durch 1tägiges Stehen mit Eisessig + CH_3OH + H_2SO_4 in I-Sulfat umgewandelt, das auskrystallisiert. Beständige Salze von II sind bisher nicht gefaßt worden. — Therm. Spaltung von I bei 220—230°/0,05 mm (App. vgl. C. 1945. II. 1741) liefert ein Sublimat von Brenztraubensäureamid, $C_9H_5O_2N$, F. 115°, u. ein glasig erstarrtes Öl, das aus CH_3OH in Platten u. Prismen, F. 183°, $[\alpha]_D^{20} = +138^\circ$ (A.), auskrystallisiert, die durch schwache Alkalien in Brenztraubensäure u. Phenylalanyl-prolinlactam gespalten werden; aus der methanol. Mutterlauge wird *l*-Phenylalanyl-*d*-prolinlactam, $C_{14}H_{16}O_2N_2$, erhalten, Platten u. Prismen, $[\alpha]_D^{20} = +92^\circ$ ($c = 1,0$ in W.), die durch 16std. Rückflußkochen mit konz. HCl zu *l*-Phenylalanin, $C_9H_{11}O_2N$, Blättchen aus W., F. 230° Zers., u. *d*-Prolin hydrolysiert werden. — Die Kristallformen von I, einigen seiner Salze u. II sind im Original abgebildet. (Helv. chim. Acta 28, 1283—1308. 15/10. 1945. Basel, Chem.-pharm. Labor. „Sandoz“.)

BOIT. 3700

A. Stoll, A. Hofmann und Th. Petrzilka, *Die Dihydroderivate der rechtsdrehenden Mutterkornalkaloide*. 11. Mitt. *über Mutterkornalkaloide* (10. vgl. vorstehendes Ref.). Die 6 bekannten rechtsdrehenden, von der *Isolysergsäure* (IV) sich ableitenden Mutterkornalkaloide lassen sich in Eisessig mit PtO_2 oder Pd u. H_2 von 10—20 at, also erst unter energiereicheren Bedingungen als die linksdrehenden, von der *Lysergsäure* (III) sich ableitenden Isomeren, hydrieren, wobei bemerkenswerterweise jedes Alkaloid 2 isomere Dihydroverbb., I u. II, liefert, denen 2 bisher nicht ineinander überführbare *Dihydroisolysergsäuren* I (I) u. II (II) zugrunde liegen, u. zwar entstehen bei Anwendung von Pd die I- u. II-Derivv. zu etwa gleichen Teilen, bei Anwendung von PtO_2 im Verhältnis 1:9. Ihre Trennung gelingt auf Grund deutlicher Löslichkeits- u. Krystallisationsunterschiede u. durch Chromatographie, da die Isomeren II im Gegensatz zu den Isomeren I mit Krystalllösungsmittel krystallisieren u. an der Al_2O_3 -Säule gut haften. Mit Ausnahme des Dihydroergobasinsins I sind die I-Alkaloide in organ. Mitteln schwer lösl. u. drehen in Pyridin stark positiv, während die Isomeren leicht lösl. sind u. nur schwaches Drehungsvermögen besitzen. Die I- u. II-Alkaloide zeigen die charakterist. blauviolette UV-Fluoreszenz von Lsgg. der natürlichen Mutterkornalkaloide nur sehr schwach, während die KELLERSche Farbrk. unverändert auftritt. Im Gegensatz zu den II-Alkaloiden, die bei der Spaltung mit Alkali oder Hydrazin die ihnen zugrunde liegende, nach ihrer Drehung u. Herkunft als (+)-*Dihydro-d-isolysergsäure* II zu bezeichnende, wahrlich mit der „*γ*-Dihydrolysergsäure“ von JACOBS u. CRAIG (C. 1936. II. 3913) schein II liefern, erhält man bei der alkal. Hydrolyse der I-Alkaloide (—)-*Dihydro-d-*

lysergsäure. Die hierbei, nicht aber bei der Spaltung mit Hydrazin erfolgende Isomerisierung unterscheidet sich von der III \rightleftharpoons IV-Umlagerung dadurch, daß sie irreversibel u. mit der energischen Hydrolyse gekoppelt ist, denn wenn man das aus I-Alkaloiden durch Spaltung mit Hydrazin gewonnene I-Hydrazid in das Azid überführt u. dieses alkal. verseift, so erfolgt keine merkliche Isomerisierung; wohl aber tritt eine solche bei der alkal. Verseifung des stabileren I-Methylesters ein. Die nach ihrer Drehung u. Herkunft als (–)-*Dihydro-d-isolysergsäure I* zu bezeichnende I wird vorteilhaft durch Spaltung des I-Azids mit Ag₂CO₃ dargestellt; sie läßt sich ebensowenig wie II u. Dihydrolysergsäure durch Alkalien oder Säuren isomerisieren. Im freien Zustand, nicht aber in den Alkaloiden oder einfacheren Derivv., enthält sie 1 H₂O mehr als die anderen Dihydrolysergsäuren, das durch Hochvakuumtrocknen nicht entfernt wird. Umsetzungen an der COOH-Gruppe von I verlaufen bedeutend träger als bei den isomeren Säuren. Daß I u. II die unveränderten Grundsubstanzen der dihydrierten rechtsdrehenden Mutterkornalkaloide sind, wird durch Partialsynth. der Dihydroergobasine I u. II bewiesen. Für die Existenz von Stereoisomeren, die bei der Hydrierung der charakterist. Doppelbindung der Mutterkornalkaloide bzw. der Lysergsäuren entstehen können, haben sich bisher keine Anhaltspunkte ergeben.

Versuche (alle nicht im Block bestimmten FF. sind korr.): Die Hydrierungen werden unter Verwendung der in der 9. Mitt. (vgl. zweitvorst. Ref.) u. 8. Mitt. (C. 1945. II. 1741) beschriebenen App. in Eisessig mit Pd-Mohr oder PtO₂ u. H₂ von 10–25 at durchgeföhrt; die Ausbeuten betragen ca. 80%. — *Dihydroergotamin II*, C₃₃H₃₇O₅N₅, aus Ergotamin mit PtO₂, Abtrennung vom Ausgangsstoff u. Dihydroergotamin I durch Chromatographieren aus Chlf. an Al₂O₃, Platten aus Aceton, F. 206°, [α]_D²⁰ = –7° (c = 0,4 in Pyridin), in A. u. Chlf. leicht lösl. — *Dihydroergotamin I*, C₃₃H₃₇O₅N₅, aus Ergotamin mit Pd-Mohr, Aufarbeitung mit A., in dem das Isomere II bleibt, Blättchen aus A., F. 236°, [α]_D²⁰ = +97° (c = 0,2 in Pyridin), in organ. Mitteln außer Pyridin u. Eisessig schwer lösl. — *Dihydroergocristinin I*, C₃₅H₄₁O₅N₅, aus Ergocristinin mit Pd-Mohr, Aufarbeitung mit A., in dem das Isomere II bleibt, Polyeder aus A., F. 248°, [α]_D²⁰ = +109° (c = 0,4 in Pyridin), schwer lösl. in fast allen Mitteln. — *Dihydroergocristinin II*, C₃₅H₄₁O₅N₅, Platten aus Aceton oder Prismen aus CH₃OH, F. 175°, [α]_D²⁰ = +13° (c = 0,5 in Pyridin). — *Dihydroergokryptinin I*, C₃₂H₄₃O₅N₅, Prismen aus CH₂Cl₂ + CH₃OH, F. 268°, [α]_D²⁰ = +126° (c = 0,3 in Pyridin), in den meisten Solventien schwer lösl. — *Dihydroergokryptinin II*, C₃₂H₄₃O₅N₅, aus der alkohol. Mutterlauge der vorst. Verb. nach chromatograph. Reinigung, Nadeln aus CH₂Cl₂ P. Ae., F. 226°, [α]_D²⁰ = +26° (c = 0,5 in Pyridin), in den meisten Solventien leicht lösl. — *Dihydroergocorninin I*, C₃₁H₄₁O₅N₅, Nadeln aus Chlf.–A., F. 264°, [α]_D²⁰ = +147° (c = 0,4 in Pyridin), in den meisten Mitteln schwer lösl. — *Dihydroergocorninin II*, C₃₁H₄₁O₅N₅, aus der alkohol. Mutterlauge der vorst. Verb. nach chromatograph. Reinigung, Platten aus CH₂Cl₂, F. 180°, [α]_D²⁰ = +32° (c = 0,5 in Pyridin). — *Dihydroergosinin I*, C₃₀H₃₉O₅N₅, Nadeln aus A., F. 234°, [α]_D²⁰ = +108° (c = 0,2 in Pyridin), in warmem Chlf. leicht, in heißem A. oder Aceton mäßig, in den kalten Mitteln schwer lösl. — *Dihydroergosinin II*, C₃₀H₃₉O₅N₅, aus der alkohol. Mutterlauge der vorst. Verb. nach chromatograph. Reinigung, Nadeln aus Aceton, F. 223°, [α]_D²⁰ = +30° (c = 0,3 in Pyridin), zieml. leicht lösl. in heißem A. u. in Chlf. — *Dihydroergobasinin II*, C₁₉H₂₅O₂N₃, aus dem Hydrierungsgemisch mit Aceton abgetrennt; Prismen aus Aceton, F. 212°, [α]_D²⁰ = +45° (c = 0,2 in Pyridin), in A. leicht, in W., Chlf. u. Aceton mäßig lösl. — *Dihydroergobasinin I*, C₁₉H₂₅O₂N₃, aus der Mutterlauge der vorst. Verb. nach chromatograph. Reinigung, Blättchen aus Essigester–CH₃OH, F. 211°, [α]_D²⁰ = +8° (c = 0,25 in Pyridin), in A. leicht, in Chlf., Aceton u. Essigester mäßig lösl. — (–)-*Dihydro-d-isolysergsäure I*, C₁₆H₁₈O₂N₂, aus Dihydroergocorninin I durch 6std. Rückflußkochen mit Hydrazin, Nadeln aus CH₃OH–W. oder CH₃OH, F. 217°, [α]_D²⁰ = –23° (c = 0,3 in Pyridin). — (+)-*Dihydro-d-isolysergsäure II*, C₁₆H₁₇O₂N₂, aus Dihydroergotamin II durch 2std. Rückflußkochen mit wss.-methanol. KOH, Polyeder aus W., F. 310° (Block), [α]_D²⁰ = +17° (c = 0,2 in Pyridin), bei 220–240°/0,02 mm sublimierbar, in Alkoholen schwer lösl. — (+)-*Dihydro-d-isolysergsäure II-hydrazid*, C₁₆H₂₀ON₄, aus Dihydroergotamin II durch 1std. Rückflußkochen mit Hydrazin, Nadeln aus CH₃OH, F. 260°, [α]_D²⁰ = +56° (c = 0,6 in Pyridin). — (–)-*Dihydro-d-isolysergsäure I-azid*, aus dem Hydrazid in HCl u. NaNO₂ u. Zerlegung des Hydrochlorids ([α]_D²⁰ = –88°; c = 0,2 in W.) mit NaHCO₃-Chlf., hellgelbe Nadelchen aus Ae., [α]_D²⁰ = –48° (c = 0,1 in Dioxan). — *Dihydro-d-isolysergsäure II-azid*, aus dem Hydrazid, kristallisiert nicht. — (–)-*Dihydro-d-isolysergsäureazid*, aus dem Hydrazid über das Hydrochlorid ([α]_D²⁰ = –41°; c = 0,1 in W.), hellgelbe Prismen aus Ae., [α]_D²⁰ = –79° (c = 0,1 in Dioxan). — (–)-*Di-*

hydro-d-isolysergsäure I, C₁₆H₁₈O₂N₂·H₂O, aus (—)-Dihydro-d-isolysergsäure I-azid in Dioxan durch 20std. bzw. 2 $\frac{1}{2}$ tägige Behandlung mit 10⁰/₁₀ig. wss. KOH bzw. Ag₂CO₃ + W., Blättchen aus Dioxan-W., F. 280° (Block), [α]_D²⁰ = -86° (c = 0,2 in Pyridin), leicht lösl. in verd. Alkalien, Eisessig, CH₃OH u. A., mäßig lösl. in heißem W., Pyridin u. verd. HCl, aus der sie als Hydrochlorid in Nadeln kryst.; Verseifung von (—)-Dihydro-d-lysergsäureazid mit wss. KOH liefert (—)-Dihydro-d-lysergsäure, Tafeln aus W., F. 318° (Block), [α]_D²⁰ = -122° (c = 0,2 in Pyridin). — (—)-*Dihydro-d-isolysergsäure I-methylester*, C₁₇H₂₀O₂N₂, aus der Säure mit CH₂N₂ oder aus dem Azid mit CH₃OH, Prismen aus wss. CH₃OH, F. 190°, [α]_D²⁰ = -82° (c = 0,2 in Pyridin), liefert beim 1std. Rückflußkochen mit wss.-methanol. KOH ein Gemisch von überwiegend Dihydrolysergsäure mit Dihydroisolysergsäure I, beim 1std. Rückflußkochen mit Hydrazin (—)-Dihydro-d-isolysergsäure I-hydrazid, F. 216°, [α]_D²⁰ = -26°. — (—)-*Dihydro-d-lysergsäure-methylester*, aus Dihydro-d-lysergsäure in CH₃OH u. äther. CH₂N₂-Lsg., Prismen aus CH₃OH-W., F. 187°, [α]_D²⁰ = -96° (c = 0,3 in Pyridin), ident. mit dem α-Dihydrolysergsäuremethylester von JACOBS u. CRAIG (l. c.). — *Dihydro-d-isolysergsäuremethylester*, aus (+)-Dihydro-d-isolysergsäure u. CH₂N₂ oder deren Azid u. CH₃OH, kryst. nicht, wahrscheinl. ident. mit dem γ-Dihydroisolysergsäuremethylester von JACOBS u. CRAIG (l. c.). — (—)-*Dihydro-d-lysergsäureamid*, C₁₆H₁₉ON₃, aus der äther. Lsg. des Azids mit NH₃-Gas, Platten u. Prismen aus CH₃OH, F. 276° (Block), [α]_D²⁰ = -131° (c = 0,2 in Pyridin), sublimiert im Hochvakuum bei 200—220°. — *Dihydro-d-isolysergsäure I-amid*, C₁₆H₁₉ON₃, Prismen aus Aceton oder Platten aus CH₃OH, F. 275° (Block), [α]_D²⁰ = 0° (c = 0,4 in Pyridin). — (+)-*Dihydro-d-isolysergsäure II-amid*, C₁₆H₁₉ON₃, Prismen aus CH₃OH, F. 307° (Block), [α]_D²⁰ = +17° (c = 0,2 in Pyridin). — *Dihydroergobasinin I*, aus (—)-Dihydro-d-isolysergsäure I-azid in Ae. u. alkohol. 1 (+)-2-Aminopropanol-(1)-Lsg., Blättchen aus Essigester-CH₃OH, F. 211°, [α]_D²⁰ = +8° (in Pyridin). — *Dihydroergobasinin II*, aus Dihydro-d-isolysergsäure II-azid, Prismen aus Aceton, F. 212°, [α]_D²⁰ = +43° (in Pyridin). (Helv. chim. Acta 29, 635—53. 30/4. 1946.)

Boitt. 3700

H. Reich, *Nachtrag zur Abhandlung „Oxydation von Desoxycholsäuremethylesterdiacetat mit Chromsäure. III. Mitt. Untersuchung der „ketonfreien“ Anteile.* (Vgl. C. 1946. I. 746) Das bei der CrO₃-Oxydation von Desoxycholsäuremethylesterdiacetat erhaltene Abbau-Prod. mit 16 C-Atomen erwies sich als β²-2.13-Dimethyl-dodekahydrophenanthrol-(7α)-on-(I). (Helv. chim. Acta 28, 1252. 15/10. 1945. Basel, Univ., Pharmazeut. Anst.)

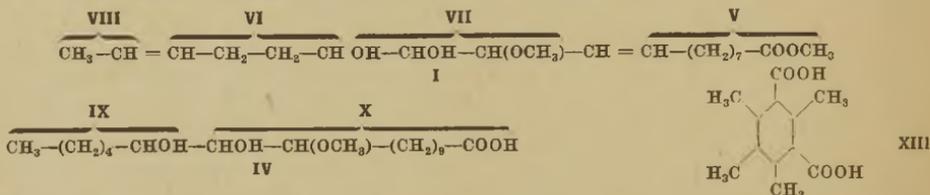
FAILER. 4000

Jean Roche und Marcel Mourgue, *Über die Bildung von Harnstoff aus Protaminen und die Reaktionsfähigkeit der Guanidgruppen des Arginins dieser Proteine.* Obwohl die Guanidgruppen des Arginins das Radikal NO₂ bei Nitrierung der Protamine binden, reagieren diese Proteine bei der für monosubstituierte Guanidine charakterist. SAKAGUCHI-Rk. nur gering (vgl. Bull. Soc. Chim. biol. 23, [1941.] 1006). Um zu untersuchen, ob das auf die bes. nahe Lage dieser Gruppen in den ca. 90% Arginin enthaltenden Protaminen zurückzuführen sei, unterwarfen Vf. im Vgl. zu d-Arginin nicht-, teil- u. totalsäurehydrolysiertes Clupein u. Salmin einer weiteren Barythydrolyse in der Wärme, die bekanntlich nach SCHULZE u. LIKIERNIK für Arginin zu Ornithin u. Harnstoff führt. Wegen der weiteren Zers. des Harnstoffs im alkal. Milieu wurde die Harnstoffbest. nach der chromometr. Meth. von THIVOLLE u. SONNTAG (vgl. Bull. Soc. Chim. biol. 23, [1941.] 1302) so geleitet, daß durchweg 85 ± 3% der Theorie erhalten wurden. Daraus wurde auf die Reaktionsfähigkeit freier Guanidgruppen geschlossen. Die saure Teilhydrolyse wurde so eingestellt, daß die SAKAGUCHI-Rk. ein Maximum zeigte, das erheblich höher lag als nach der Totalhydrolyse. Clupein u. Salmin (mit 90,0 bzw. 89,8% Arginin-N) wurden mit 6n HCl 4 Stdn. auf dem Sandbad oder 50 Stdn. bei 120° teil- bzw. totalhydrolysiert u. anschließend bei steigenden Zeiten von 0,3—3,15 Stdn. der Barytbehandlung bei 100° unterworfen (bei 55° gesätt. Barytwasser zu gleichem Vol. 0,3—0,5% Lsg. von Protaminsulfat). Ergebnis: a) Clupein ergibt etwas weniger u. langsamer Harnstoff als sein Teil- u. Totalhydrolysat. In einem kleinen Bereich (2—3,15 Stdn.) sind die Werte für Arginin, Clupein u. seine Hydrolysate prakt. gleich. b) Beim Salmin liegen die Werte erheblich u. bei seinem Teilhydrolysat wenig niedriger als beim Arginin, während das Totalhydrolysat gleiche Werte zeigt. — Diese Verschiedenheit im Verh. von Clupein u. Salmin deutet auf eine mehr oder weniger große Nähe der Guanidgruppen u. damit auf eine verschiedenartige Stellung des Arginins in den Peptidketten der beiden Protamine. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 222, 204—06. 14/1. 1946.)

PETERS. 4010

H. Schmid, *Über wasserlösliche Inhaltsstoffe von Papaver somniferum L. II. Mitt.* Die in der I. Mitt. (C. 1948. I. 1219) isolierten, in ihrer Konst. unbekanntem Verbb. „J“ u. „F₂“ (I bzw. II) werden näher untersucht. — I wurde noch aus anderen Fraktionen der Aufarbeitung erhalten u. als Methylester durch Hochvakuumdest. isoliert. I ist ein opt.

akt. viscoses Öl, das einen öligen p-Nitrobenzoesäureester (III) bildet. I, C₂₀H₃₆O₅, enthält 2 Doppelbindungen, 2 Methoxygruppen, davon eine als Carbomethoxygruppe, die durch Lauge verseift wird, ferner 2 Hydroxylgruppen u. keine durch Hydroxylamin nachweisbare Carbonylgruppe. Die beiden Hydroxylgruppen stehen benachbart, wie aus der Glykolittitation der Tetrahydroensäure (IV) mit Bleitetraacetat erwiesen wird. — Die Konst. eines 11-Methoxy-12.13-dioxyoctadecadien-(9.16)-säuremethylesters für I wird weiterhin bewiesen durch: Verseifung u. Remethylierung von IV mittels Diazomethan, Ozonisierung, oxydative Aufspaltung des Ozonids mittels Wasserstoffsperoxyd u. anschließende Verseifung, wobei Azelainsäure (V), Bernsteinsäure (VI) u. nach Wasserdampfdest. Ameisensäure (VII) u. Essigsäure (VIII) gefaßt wurden. Nach der Bleitetraacetatoxydation der IV wurde n-Capronaldehyd (IX) isoliert u. das methoxylhaltige Teilstück des Mol., zum Teil entmethylt, als 11-Methoxy-12-oxododecansäure (X) nachgewiesen. Die Methoxylabspaltung wird bereits durch verd. Säure bewirkt, da die Methoxygruppe in Allylstellung sehr säure-



empfindlich ist. Nicht entschieden werden konnte, ob I ein Gemisch von Stereoisomeren ist u. ob I nicht im Laufe der Aufarbeitung aus einem Epoxyd oder einer Trioxyverb. hervorgegangen ist. — II, C₁₂H₁₄O₄, ist eine Dicarbonsäure, die mit methanol. Salzsäure einen Dimethylester (XI), beim Erhitzen mit Kalk einen nach Rohpetroleum riechenden KW-stoff (XII) liefert. Möglicherweise ist II eine Tetramethylphthalsäure, von deren Isomeren die Pehnitoldicarbonsäure auszuschließen, die Duroidicarbonsäure unwahrscheinlich ist. Als Arbeitshypothese wird für II die Konst. der Isoduroidicarbonsäure (XIII) angenommen.

Versuche: Substanz J = 11-Methoxy-12.13-dioxyoctadecadien-(9.16)-säuremethylester (I), C₂₀H₃₆O₅, entsprechend der I. Mitt. (l. c.) u. aus einer weiteren Fraktion gewonnen, viscoses, leicht gelbes Öl, Kp._{0,3} 180—190°, Kp._{0,02} 175°, [α]_D²² = -2,11°. p-Nitrobenzoylderiv. (III), C₃₄H₄₂O₁₁N₂, ölig, zers. sich an der Aluminiumoxydsäure. — Tetrahydroderiv. der I-Säure = 11-Methoxy-12.13-dioxyoctadecansäure (IV), C₁₉H₃₈O₅, aus I mit PtO₂-H₂ in A., nach Verseifung Öl, nicht destillierbar. — Methylester, C₂₀H₄₀O₅, aus IV mit Diazomethan in Ae., farbloses Öl, Kp._{0,01} 165—175°. — Der Ozonabbau von I in CCl₄ bei -5° liefert nach Wasserstoffsperoxydbehandlung des Ozonids (12 Stdn. 20°, 1 Stde. 100°), nach Behandlung mit Kalilauge (24 Stdn. 20°, 2 Stdn. 100°) u. nach Wasserdampfdest. durch Umsetzung des Destillats mit S-Benzylthiuroniumchlorid das Ameisensäure-S-benzylthiuroniumsalz, C₉H₁₂O₂N₂S, Krystalle nach Extraktion des Rohsalzes mit Aceton, Krystallisation aus Aceton, lösl. in Aceton-Ae., Aceton u. Methanol, F. u. Misch-F. 144°. Essigsäure-S-benzylthiuroniumsalz, C₁₀H₁₄O₂N₂S, aus dem in Aceton schwer lösl. Teil des vorst. Rohsalzes, Krystalle aus Aceton-Methanol, F. 135—136°. — Essigsäureanilid, aus I durch Ozonisierung wie vorst., nach Überführung der wasserdampfflüchtigen Säuren in trockene Kaliumsalze, Ansäuern mit verd. Schwefelsäure, Sättigen mit Ammonsulfat, PAe.-Extraktion, Erhitzen des PAe.-Rückstandes mit Anilin (15 Stdn., Rückfluß), Eingießen in verd. Salzsäure, PAe.-Extraktion u. Dest., Kp.₁ 100—115°, Krystalle aus Ae., F. u. Misch-F. 115—116°. — Azelainsäure C₉H₁₆O₄, (V), aus dem Rückstand obiger Wasserdampfdest., nach Sättigung mit Ammonsulfat u. PAe.-Extraktion, Krystalle aus W., nach Dest. bei 0,01 mm/170° F. u. Misch-F. 106°. — Bernsteinsäure (VI), aus der mit Ae. extrahierten vorst. Lsg., nach Dest. bei 0,02 mm bis 175°, Waschen der Krystalle mit Ae., Sublimation bei 0,02 mm, F. u. Misch-F. 183°. — Oxydation von IV mit Bleitetraacetat liefert in Eisessig (48 Stdn. 20°) nach Verdünnung mit W. u. Wasserdampfdest. in eine Dimedonlsg. Krystalle des Dimedonderiv. des n-Capronaldehyds (des IX), C₂₂H₃₄O₄, nach Lösen in PAe., Filtrieren, Abdest. des PAe. Krystalle aus Methanol-W., F. 100—101°, Misch-F. mit Dimedonderiv. des n-Valeraldehyds (F. 104,5°) bei 94—96°, Misch-F. mit Dimedonderiv. des n-Capronaldehyds (F. 106°) bei 101—102°. — Substanz F_x C₁₂H₁₄O₄, (II), gelbe Krystalle aus Methanol-W., nach Sublimation bei 200—220°/0,01 mm F. 269—270° Zers., leicht lösl. in verd. Lauge u. Ammoniak, fluoresciert nicht im UV-Licht. — Methylester C₁₄H₁₈O₄, (XI), Kp._{0,02} 140 bis 145°, Krystalle aus Ae.-PAe., F. 99—100°. (Helv. chim. Acta 28. 1187—97. 15/10. 1945. Zürich, Univ.. Chem. Inst.)

E. P. Clark, *Scandenin*, ein Bestandteil der Wurzeln von *Derris scandens*. In den Wurzeln von *Derris scandens* konnte kein *Rotenon* nachgewiesen werden, vielmehr wurde neben einer Substanz $C_{26}H_{26}O_6$, die *Scandenin* (I) genannt wurde, *Lonchocarpsäure* (II) u. *Robustsäure* gefunden. I enthält 1 Methoxyl-, 2 freie Hydroxyl- u. vielleicht eine p-Oxybenzoylgruppe u. ist isomer mit II. Der saure Charakter von I ist vielleicht einer Phenolhydroxylgruppe zuzuschreiben.

Versuche: *Scandenin*, $C_{26}H_{26}O_6$ (I), aus den lufttrockenen Wurzeln von *Derris scandens* durch Äthylätherextraktion u. Umlösen des kryst. Extraktes aus Aceton unter Zusatz von Methanol, F. 231°; nimmt bei der Red. mit PtO_2/H_2 ca. 3 Mol H_2 auf. — I-Diacetat, $C_{30}H_{30}O_8$, Krystalle aus Methanol, F. 150°. — I-Dimethyläther, $C_{26}H_{32}O_6$ (3 CH_3O -Gruppen), mit CH_2N_2 in Ae., Krystalle aus Methanol + W., F. 129°. — p-Oxybenzoesäure, aus I mit 30% ig. wss. H_2O_2 in 0,2% ig. KOH-Lsg., F. 213°, klar bei 215°. — *Lonchocarpsäure* (II), aus den Mutterlaugen von I, Krystalle aus Aceton + Methanol, sintert zwischen 200—205°, wird wieder fest u. zeigt dann F. u. Misch-F. 223°. — *Robustsäure* (?), aus den Mutterlaugen von vorst., Krystalle aus Methanol + W., F. 190°. (J. org. Chemistry 8. 489—92. Sept. 1943. Beltsville, Md., U. S. Dep. of Agricult., Bur. of Entom. and Plant Quarantine.) K. FABER. 4050

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₁. Allgemeine Biologie und Biochemie.

P. P. Bonét-Maury, R. Pérault und M. C. Erichsen, *Die Feststellung der bakteriostatischen Wirkung ionisierter Strahlen durch respirometrische Messungen*. Die Wrkg. ionisierter Strahlen scheint analog der Wrkg. der Sulfonamide, d. h. nicht germicid, sondern nur bakteriostat. zu sein; während aber die Wrkg. der chem. Verb. zeitlich beschränkt ist, wirken die Strahlen dauernd. (Ann. Inst. Pasteur 69. 189—92. Mai/Juni 1943. Inst. du Radium, Labor. Curie, et Inst. Alfred-Fournier.) BAERTICH. 4110

—, *Zur mikroskopischen Untersuchung von Zellinhalten*. Kurzer Hinweis auf die Verwendung eines im einzelnen nicht beschriebenen Enzympräp. zur Auflösung von Zellwänden. Auf diese Weise soll die mkr. Unters. von Zellinhalten, bes. von Chromosomen, erleichtert werden. (J. Franklin Inst. 238. 227. Sept. 1944.) REUSSE. 4150

P. Gavaudan und N. Gavaudan, *Analogie zwischen der Wirkung von Chloroform und aromatischen Verbindungen auf Karyokinese und vegetative Zellteilung*. Chlf. ruft in Konz. von 0,0041 mol. in wss. Lsg. Tropokinese, in Konz. von 0,0083 mol. Merostathmokinese hervor. Die Spindel wird in der Anaphase ähnlich verändert wie unter Einw. von Dämpfen von Lsgg. von verschied. arom. Verb. (weniger akt. bis zum bes. wirksamen Acenaphthen). Der Unterschied ist eine Frage der Dosierung; denn Acenaphthen ist hinsichtlich der Mitosehemmung mit Chlf. noch in einer Konz. von 0,000019 mol. vergleichbar. Daraus soll noch nicht auf eine völlige Gleichheit der Wrkg. geschlossen werden. Es ist möglich, daß die Unters. des Cytoplasmas Differenzen in den durch beide Stoffe hervorgerufenen Veränderungen aufdeckt. Die gutartige Veränderung der Kinese findet man mit Schwellendosen von Colchicin. Das Problem bietet hinsichtlich der Bedeutung physikal. Eigg. Analogien mit dem der Narkose. Die Skala der erhaltenen Wirkungen von Tropokinese über Merostathmokinese bis zur Stathmokinese scheint von spezif. Eigg. der Stoffe u. ihrer Anhäufung abzuhängen. Von einer Schwellenwrkg. (Tropokinese u. Merostathmokinese) ausgehend, treten bei zunehmender intracellulärer Konz. 2 Arten von Erscheinungen auf: 1. eine irreversible Toxizität (Veränderungen der Lipide oder der Grenzflächen), 2. Hemmungserscheinungen (bis zur Stathmokinese). Wegen ihrer überwiegenden Giftigkeit sind die Stoffe zum Erzeugen experimenteller Polyploidie ungeeignet. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associés 137. 509—10. Aug. 1943.) LANGECKER. 4150

R. I. Werchowskaja, *Experimentelle Untersuchungen der Wirkung einiger Mineralöle auf die Haut der Mäuse. Experimente mit Emulsol*. Emulsol (I), eine Mischung von Mineralölen mit Naphthensäuren, NaOH u. denaturiertem A., ruft bei Einw. auf die Haut von Mäusen eine ausgeprägte u. hartnäckige Dermatitis hervor, die bei längerem Einfl. von I chron. wird. Die Zeitspanne bis zum Auftreten der Erkrankung ist der I-Konz. umgekehrt proportional: bei 100% ig. I beträgt sie 1—2 Tage, bei 50% ig. 15—20 Tage u. bei 10% ig. I 3—4 Monate. I zeigt auch eine allg. tox. Wrkg., die bei 100% ig. I so groß ist, daß die Versuchstiere meist 1—3 Tage nach einmaliger Einreibung eingehen. Die blastomogene Wrkg. von I ist jedoch außergewöhnlich gering; so wurde in keinem einzigen Falle Krebs u. nur bei 3% Papillombldg. (nach 1½jähriger Einw.) beobachtet. — Im Gegensatz zu verschied. Autoren, die für die Hautkrankheiten der mit I umgehenden Industriearbeiter nicht I, sondern dessen eventuelle Verunreinigungen ansehen, stellt Vf. durch Verss. mit reinem I fest, daß dieses durch Reizung der Haut u. Störung ihrer Integrität durchaus

die Ursache sek. pyogener Affekte sein kann. (Архив Биологических Наук [Arch. Sci. Biol.] 61. 47—53. 1941. Zweigstelle Leningrad des Allunions-Inst. für experimentelle Med., Abt. für Krebsforschung.) V. PEZOLD. 4160

E. L. Tatum, M. G. Ritchey, E. V. Cowdry und L. F. Wicks, *Der Vitamingehalt der Mäuseepidermis während der Carcinomerzeugung durch Methylcholanthren*. Als weiterer Beitrag zur Kenntnis der Vorgänge bei der Carcinomerzeugung durch die genannte Verb. wurde die Veränderung des Vitamingeh. der entsprechenden Gewebe während der Entw. des pathol. Zustandes untersucht. Die Best. erfolgt auf mikrobiol. Wege, u. zwar bei *Biotin* (I) u. *p-Aminobenzoesäure* (II) sowie bei Cholin u. Inosit mit *Neurospora crassa* u. bei *Pyridozin* (III) mit *N. sitophila*. Die Behandlung der Versuchstiere, die Extraktion der Wirkstoffe aus den Geweben u. die Arbeitsweise werden beschrieben. Es wurde festgestellt, daß hinsichtlich Inosit, Cholin u. II keine Veränderungen eintraten, der Geh. an III nach Behandlung mit *Methylcholanthren* oder *Bzl.* leicht anzusteigen scheint. Der I-Geh. zeigte nach Behandlung mit *Methylcholanthren* eine chron. Verminderung auf ca. 64% des n. Gehaltes. (J. biol. Chemistry 163. 675—82. Juni 1946.)

SCHWAIBOLD. 4160

Georges Gricoureff, *Die biologische Bedeutung der peripheren Keratinisation bei den epidermischen Epitheliomen*. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 135. 855—57. 1941. Paris, Univ., Inst. du radium.) SCHWAIBOLD. 4160

E₂. Enzymologie. Gärung.

B. A. Rubin, Je. W. Arzichowskaja, N. Ss. Spiridonowa und O. T. Lutikowa, *Über die Periodizität der Wirkung von Fermenten in den Pflanzen*. An zahlreichen Pflanzen durchgeführte Unters. ergaben, daß bei der Fermentwrkg. in den Pflanzen eine Periodizität vorliegt. Eine Veränderung der Entwicklungsbedingungen des Organismus ruft zweifellos Verschiebungen im Chemismus der Pflanze, bes. in der Arbeit der Fermente hervor; Richtung u. Ausmaß dieser Verschiebungen hängen jedoch in beträchtlichem Maße von der inneren Struktur des Organismus ab. (Труды Института Физиологии Растений имени К. А. Тимирязева [Arb. Timirjasew Inst. Pflanzenphysiol.] 4. 217—27. 1946. Inst. für Biochem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) V. PEZOLD. 4200

Marylizabeth W. Crandall und David L. Drabkin, *Cytochrom c in regenerierender Rattenleber und seine Beziehung zu anderen Pigmenten*. Als Beitrag zur Kenntnis des Cytochrom c-Stoffwechsels wurden Verss. zur Klärung des Ausmaßes der Bldg. dieses Pigments durch Unters. der Vorgänge nach partieller Hepatektomie durchgeführt. Die Möglichkeiten dieser Meth. u. die Bedeutung der Ergebnisse werden erörtert. Die Versuchstechnik wird beschrieben. Die Cytochrom c-Best. erfolgte mit der mikrospektrophotometr. Methode. Eine Nachprüfung des Einfl. des Nahrungsproteins ergab, daß das Ausmaß der Regeneration u. des Erscheinens von Cytochrom c durch 32% gegenüber 20% Protein nicht beeinflusst wird. Die Gründe werden dargelegt, die dafür sprechen, daß das neu auftretende Cytochrom c in neugebildetem Lebergewebe durch dieses aus den Einzelbestandteilen aufgebaut wird. In 14 Tagen nach der Operation, wobei vollständige Gewebeerneuerung eintrat, betrug die Gesamtzunahme an Cytochrom c 571 γ , oder 3,5% des Geh. des Organs täglich, ähnlich wie bei der Bldg. von Hämoglobin bei Hunden nach Blutentzug. Die Bedeutung des Befundes wird dahingehend erörtert, daß ein verschied. Verhältnis von proteingebundenem P u. Cytochrom c bei neugebildetem u. bei malignem Gewebe besteht. Im Rahmen dieser Unters. wurde auf Grund zahlreicher Analysen festgestellt, daß Ratten im Gewicht von 250 g Hämoglobin, Myoglobin u. Cytochrom c im Verhältnis 222:7:1 enthalten, wobei letzteres 14,4 mg ausmacht. (J. biol. Chemistry 166. 653—68. Dez. 1946. Philadelphia, Univ., School of Med., Dep. of Phys. Chem.) SCHWAIBOLD. 4210

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

Daniel Douady und Anatole Andrejew, *Ein Nährboden für den Kochschen Bacillus auf der Basis von Hundehirn an Stelle von Milch und Ei*. Die Verknappung an Ei, Milch u. Glycerin hat dazu geführt, das an Phosphoraminoipoiden reiche Gehirn (von Hund) als Kulturmedium zu verwenden, wobei ein Geh. von 30% optimale Wachstumsbedingungen ergab. Besprechung der Herst. u. der gewonnenen Erfahrungen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 137. 478—80. Aug. 1943. Saint-Hilaire du Touvet.) LANGECKER. 4310

J. Masson Gulland und W. V. Farrar, *Eine Betrachtung über die baktericide Aktivität gewisser Tellurverbindungen*. Es wird eine Reihe von Deriv. des Cycloelluropentan-3,5-dions (I) auf ihre antibakterielle Wirksamkeit gegenüber *Coli* untersucht. Die wirksamen Grenzkonz. waren: 1-3,5-dioxim (II) 1:166 000, 4,4-Diäthyl-I (III) 1:900 000, 4-Chlor-I 1:12 500, 2-Methyl-I 1:3 000 000, 2-Äthyl-I 1:3 000 000, 2-Propyl-I 1:1 200 000, 2-Butyl-I 1:700 000, 2-Amyl-I 1:500 000, 4-Methyl-I 1:900 000, 4-Äthyl-I 1:2 500 000,

4-Butyl-I 1 : 2800000, 2,4-Dimethyl-I 1 : 5000000, 2,6-Dimethyl-I (IV) 1 : 9100000, 2,6-Diäthyl-I (V) 1 : 5000000. Auf die Analogie mit der Konst. des Pyridoxins wird aufmerksam gemacht u. die Wahrscheinlichkeit diskutiert, daß diese Verb. durch eine Verdrängung von Pyridoxin wirksam sind. Dafür spricht, daß eine enolisierbare Gruppe vorhanden sein muß (Pyridoxin hat eine OH-Gruppe), denn Beeinträchtigung der Enolisierbarkeit (in II u. III) schwächt die Wirkung. Die Einführung kleiner Alkylgruppen in 2-Stellung (Pyridoxin trägt hier eine Methylgruppe) steigert die Wrkg., das gleiche gilt für den verstärkenden Einfl. der Alkylsubstitution in 4-Stellung. Faßt man als wirksame Gruppierung im Pyridoxin N·C(CH₃)·C·(OH)·C auf, so enthalten IV u. V die homologe Gruppierung mit Te doppelt. Es wird vermutet, daß O oder S statt Te enthaltende Verb. vielleicht bei geringerer Giftigkeit wirksam sein könnten. (Nature [London] 154. 88. 15/7. 1944. Nottingham, Univ. Coll., Chem. Dep.)
JUNKMANN. 4320

M. O'L. Crowe, *Fluorescenz und Absorptionsspektren von aus dem Filtrat einer toxischen Kultur von C. diphtheriae isoliertem Flavin*. Aus derartigen Filtraten mit CHCl₃ extrahiertes u. in der Säule chromatograph. isoliertes Flavin wies bzgl. seiner Fluorescenz u. Absorption eig. auf, nach denen dieses von Diphtheriebacillen synthetisierte Flavin ein solches von noch nicht bekannter Art darstellt. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 42. 212—15. Okt 1939. Albany, New York State Dep. Health.)
SCHWAIBOLD. 4330

Max S. Dunn, S. Shankman und Merrill N. Camien, *Untersuchungen von Aminosäuren, Peptiden und Proteinen*. 23. Mitt. *Die Bestimmung von Phenylalanin in Proteinhydrolysaten mit Leuconostoc mesenteroides P-60 und Lactobacillus casei*. Vff. beschreiben eine neue mikrobiol. Meth. zur Best. von Phenylalanin (I), mit der sich diese Aminosäure mit einer Genauigkeit von $\pm 0,2\%$ bestimmen läßt. Die besten Ergebnisse wurden mit *Leuconostoc mesenteroides P-60* u. *Lactobacillus casei* erzielt. Für jeden Stamm wird der optimale Nährboden aus synthet. Aminosäuren angegeben. Vff. ermittelten den Geh. von I in Casein zu 5,0%, in Seidenfibroin zu 1,28%. Die gefundenen Werte liegen zwischen den oberen u. unteren Grenzen der mit Hilfe chem. Methoden bestimmten. (J. biol. Chemistry 161. 643—55. Dez. 1945. Los Angeles, Univ. of California, Chem. Labor.)
HOTHUM. 4360

Max S. Dunn, Merrill N. Camien und S. Shankman, *Untersuchungen von Aminosäuren, Peptiden und Proteinen*. 24. Mitt. *Die für das Wachstum von Lactobacillus fermenti 36 erforderlichen Aminosäuren*. (23. vgl. vorst. Ref.) Arginin, Glutaminsäure, Histidin, Isoleucin, Leucin, Methionin, Phenylalanin, Threonin, Tryptophan, Tyrosin u. Valin sind für *Lactobacillus fermenti 36* lebenswichtige Aminosäuren. Dieser Mikroorganismus kann deshalb zu ihrer quantitativen Best. herangezogen werden. Vff. studierten die Zus. des optimalen Nährmediums, bei der die Milchsäureproduktion am günstigsten ist. Es stellte sich heraus, daß bei einer länger als 2 Tage dauernden Bebrütung der Bacillus *Histidin* u. *Threonin* selbst synthetisieren kann. Für die anderen genannten Aminosäuren wurde dieser Effekt selbst nach 5 tägiger Bebrütung nicht festgestellt. (J. biol. Chemistry 161. 657—67. Dez. 1945.)
HOTHUM. 4360

Max S. Dunn, S. Shankman und Merrill N. Camien, *Untersuchungen von Aminosäuren, Peptiden und Proteinen*. 25. Mitt. *Die Bestimmung von Histidin in Protein-Hydrolysaten mit Lactobacillus fermenti 36*. (24. vgl. vorst. Ref.) Bei der mikrobiol. Best. von Histidin (I) mit *Lactobacillus fermenti 36* u. *Leuconostoc mesenteroides P-60* wurde für den Geh. von I in Casein unter verschied. experimentellen Bedingungen immer wieder der Wert $3,0 \pm 0,1\%$ gefunden. Eine bei der Hydrolyse etwa erfolgte Zerstörung von I ist dabei nicht berücksichtigt. Für Seidenfibroin wurde ein Geh. an I von 0,33—0,35% gefunden. Aus den Verss., vor der Hydrolyse dem Seidenfibroin zugesetztes I wiederzufinden, ergab sich, daß dieser Wert wahrscheinlich etwas zu hoch liegt. (J. biol. Chemistry 161. 669—78. Dez. 1945.)
HOTHUM. 4360

Max S. Dunn, Merrill N. Camien, S. Shankman und Harriette Block, *Untersuchungen von Aminosäuren, Peptiden und Proteinen*. 26. Mitt. *Die Bestimmung von Methionin in Protein-Hydrolysaten mit Lactobacillus fermenti 36*. (25. vgl. vorst. Ref.) Vff. beschreiben die mikrobiol. Best. von Methionin (I) mit den Mikroorganismen *Lactobacillus fermenti 36*, *Leuconostoc mesenteroides P-60* u. *Lactobacillus arabinosus 17-5*. Das Wachstum von *Lactobacillus fermenti 36* wird auffallenderweise in gleichem Maße von der d(+)-, als auch von der l(-)-Form von I angeregt. Unter den gewählten Bedingungen waren die Werte, die mit *Lactobacillus fermenti* erhalten worden waren, bedeutend besser als die mit *Leuconostoc mesenteroides P-60* u. *Lactobacillus arabinosus 17-5*. Der in Übereinstimmung mit anderen Autoren immer wieder erhaltene Wert für I in Casein betrug $3,0 \pm 0,1\%$, in Seidenfibroin $0,14 \pm 0,01\%$. Beide Werte berücksichtigen nicht die bei der Hydrolyse etwa erfolgte teilweise Zerstörung von I. (J. biol. Chemistry 163. 577—87. Juni 1946.)
HOTHUM. 4360

Max S. Dunn, S. Shankman, Merrill N. Camien und Harriette Block, *Untersuchungen von Aminosäuren, Peptiden und Proteinen*. 27. Mitt. Die Bestimmung von Threonin in Protein-Hydrolysaten mit *Lactobacillus fermenti* 36. (26. vgl. vorst. Ref.) Die mikrobiol. Threonin (I)-Best. mit *Lactobacillus fermenti* 36 liefert bessere Resultate als die bisherigen Methoden. Die erhaltenen Werte sind gut reproduzierbar; vor der Hydrolyse des Proteins zugesetztes I wurde quantitativ wiedergefunden. Verss., I mit *Leuconostoc mesenteroides* P-60 zu bestimmen, führten nicht zu befriedigenden Ergebnissen. Die erhaltenen Standardkurven waren zu unregelmäßig. Auch *Lactobacillus arabinosus* 17-5 eignet sich nicht zur quantitativen Best. von I, da 120—230% des zugesetzten I als Milchsäure titriert wurden. Mit *Lactobacillus fermenti* 36 ergab sich der Geh. an I in Casein zu $4,3 \pm 0,2\%$, in Seidenfibroin zu $1,2 \pm 0,2\%$. Beide Werte stimmen gut überein mit den von anderen Autoren durch jodometr. Perjodsäure-Titration erhaltenen u. den durch mikrobiol. Best. mit *Streptococcus faecalis* festgestellten. (J. biol. Chemistry 163. 589—98. Juni 1946.)
HOTHUM. 4360

W. H. Riesen, B. S. Schweigert und C. A. Elvehjem, *Mikrobiologische Bestimmung von Methionin in Proteinen und Nahrungsmitteln*. Methionin (I) ist für *Lactobacillus arabinosus* 17-5, *Streptococcus faecalis* R u. *Leuconostoc mesenteroides* PD-60 eine lebenswichtige Aminosäure. Das Wachstum dieser Mikroorganismen — festgestellt durch Titration der dabei gebildeten Milchsäure mit 0,1N NaOH — ist dem Geh. ihres Nährbodens an I direkt proportional. Vff. arbeiteten auf dieser Grundlage eine mikrobiol. Meth. zur Best. von I aus, mit der befriedigende Resultate erzielt wurden. Aus den angegebenen Standardkurven läßt sich der Geh. an I direkt in mg ablesen. Als Nährboden wurde entweder ein Gemisch synthet. Aminosäuren oder mit H₂O₂ vorbehandeltes Caseinhydrolysat verwendet. Statt des käuflichen l(+)-Leucins, das meistens I enthält, wurde das reinere d-Leucin benutzt. Die Hydrolyse der Proteine u. Nahrungsmittel wurde mit 2N HCl im Autoklaven durchgeführt u. die Säure vor der Best. mit NaOH neutralisiert. In der dann vorliegenden Konz. hatte NaCl keine hemmende Wrkg. auf das Wachstum. (J. biol. Chemistry 165. 347—58. Sept. 1946. Madison, Univ., Coll. of Agric., Dep. of Biochem.)
HOTHUM. 4360

Elizabeth Cunningham Roberts und Esmond E. Snell, *Ein verbessertes Medium für mikrobiologische Bestimmungen mit Lactobacillus casei*. Bei einem früher bekanntgewordenen Medium, das sich für die Best. von 6 verschied. Vitaminen eignen sollte, hatte sich das Fehlen von Stoffen ergeben, die für dieses Kleinwesen zwar nicht unentbehrlich sind, aber dessen Wachstum stark anregen. Auf Grund der Beobachtung, daß in Ansätzen der trypt. Verdauung von Casein u. anderen Proteinen ein derartiger Stoff oder mehrere solche enthalten sind, wurde unter Verwendung eines gereinigten Substrates von mit Pankreatin verdaulichem Casein ein Nährmedium ausgearbeitet, in dem mit *L. casei* eine genaue turbidimetr. Best. von Riboflavin u. Folsäure in 76 Stdn. durchführbar ist. Auch mit Nicotinsäure, Pantothenensäure u. Biotin wurden Wachstumskurven mit gutem Verlauf erhalten, die aber noch nicht quantitativ ausgewertet wurden. Die Ergebnisse stimmen mit den nach 72 Stdn. erhaltenen acidimetr. Werten überein. Auch andere Kleinwesen zeigten in diesem Medium gutes Wachstum. 10 cm³ davon enthalten 4 cm³ gereinigtes Substrat, ca. 200 mg Casein entsprechend, 200 mg Na-Acetat, Uracil, 100 γ Adeninsulfat, 100 γ Guaninhydrochlorid, 1 γ p-Aminobenzoesäure, 0,04 γ Biotin, 5 γ Ca-Pantothenat, 5 γ Nicotinsäure, 10 γ Pyridoxin, 5 γ Thiamin sowie Folsäure oder Riboflavin u. 0,2 cm³ Salzlösung. (J. biol. Chemistry 163. 499—509. Mai 1946. Austin, Univ. of Texas, Biochem. Inst. u. Clayton Found. for Res.)
SCHWAIBOLD. 4360

E₅. Tierchemie und -physiologie.

Camillo Artom, *Einige Angaben über die Verteilung einzelner Phospholipide in Ratten-gewebe und in menschlichem Plasma*. Die Arbeit gibt einen Überblick über die Verteilung von Phospholipiden in Leber, Muskel, Herz, Hoden, Milz, Lunge, Niere u. Hirn von männlichen Albinoratten u. in menschlichem Blutplasma. Dabei wurden Cholin, Colamin u. Serin enthaltendes u. Gesamt-Phosphorlipid nach bekannten Methoden bestimmt. Gewinnung der einzelnen Fraktionen vgl. C. ARTOM (C. 1941. II. 1408 u. J. biol. Chemistry 157. [1945.] 585). Vf. zeigt, daß serinhaltiges Phosphorlipid zwar überall, aber in nur geringer Menge in dem untersuchten Material zu finden ist, u. daß die Summe von Colamin + Serin nicht immer gleich der Menge an nichtcholinhaltigem Phosphorlipid ist. (J. biol. Chemistry 157. 595—99. Febr. 1945. Winston-Salem, N. C., Bowman Gray School of Med., Dep. of Biochem.)
STEGEMANN. 4520

J. L. Stoves, *Reaktion von Formaldehyd mit Keratin*. Aus Bestimmungen der Superkontraktion (nach Kochen in 5%ig. Natriummetabisulfid) an Menschenhaaren, die durch 1 Stde. am Rückfluß mit 2%ig. Formaldehyd in Pufferlsg. bei pH 1,0, 5,0 oder 10,5

gekocht worden waren, im Vgl. mit solchen, die nur mit Pufferlsg. behandelt wurden, wird geschlossen, daß dabei bei p_H 1,0 u. 10,5 neue, gegen das Kochen mit Metabisulfit resistente Bindungen entstehen. Die niedrige Superkontraktion der nur mit Puffer von p_H 10,5 behandelten Haare wird durch sek. Rkk. der durch die Hydrolyse der Disulfidbindungen entstandenen sauren Gruppen gedeutet. Auch in desaminiertem Haar ließ sich eine Abnahme der Superkontraktion nach Behandlung mit Formaldehyd bei p_H 1,0 u. 10,5 nachweisen, während sie bei p_H 5,0 fehlte. Bestimmungen der Dehnungsfestigkeit ergeben keine einfache Parallelität. (Nature [London] 154. 272—73. 26/8. 1944. Leeds, Univ.) JUNKMANN. 4520

Eudoxie Bachrach und Noël Guillot, *Der Einfluß der Ionenbedingungen auf das thermische Optimum der physiologischen Funktionen*. In Unterss. am isolierten Schneckenherz wurde festgestellt, daß die Zone der Temp., die mit der automat. Funktion des Myocards vereinbar sind, u. das Temperaturoptimum keine festen Werte darstellen, sondern weitgehend von dem Gleichgewicht zwischen den Kationen der Alkalien u. Erdalkalien abhängig sind. Bei nicht ausgeglichener Lsgg. kommt sogar mehr als ein Temperaturoptimum vor. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 212. 929—32. 26/5. 1941.) SCHWAIBOLD. 4550

Ernst Schulze, *Über die Beziehungen zwischen Hypophysenvorderlappen und Schilddrüse bei D-Hypervitaminose*. Nach stärkerer D-Zufuhr zeigt die Schilddrüse der Ratte eine Neigung zur Inaktivierung; der Geh. des Hypophysenvorderlappens an thyreotropem Hormon ist dabei unverändert. Die Hemmung der Schilddrüsenaktivität durch Vitamin D scheint demnach unmittelbar zu erfolgen. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 195. 276—79. 17/7. 1940. Göttingen, Univ., Med. Klinik.)

SCHWAIBOLD. 4560

H. Hermann, F. Jourdan, J. Laflaquière und P. Maitre, *Reaktion des glatten Gefäßmuskels auf Adrenalin und auf die Reizung sympathischer Nerven im Verlauf des traumatischen Schocks beim Hund*. Meth.: Hunde von 6—15 kg in Chloralosenarkose, Blutdruckregistrierung von der Fossa nasalis aus, Nierenonkographie, Adrenalin intravenös 0,02 bis 0,05 mg vor dem traumat. Schock sowie in der ersten u. zweiten Periode. Die Gefäßwrkg. des Adrenalins vermindert sich im Verlauf des Schocks, um in den letzten Stdn. völlig zu erlöschen (20 Stdn.). Die Gefäßmuskulatur wird wie im Peptonschock für Adrenalin unempfindlich. Auch die Reizung des Splanchnicus major verliert ihre Wrkg. auf das Nierenvol., ebenso erlischt die Wrkg. der Halssympathicusreizung auf die Gefäße der Nasenschleimhaut. Die Lähmung der Gefäßmuskulatur gibt deutlich den Grad der peripheren Intoxikation im traumat. Schock wieder. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associés 137. 486—88. Aug. 1943. Fac. des méd., Inst. de physiol.)

LANGECKER. 4561

Arthur M. Greene, *Jod- und Cholesterinstoffwechsel bei Patienten mit primärem Myxödem*. Eine klinische und experimentelle Untersuchung mit einem Bericht über Behandlungsergebnisse. Bei den untersuchten 8 Fällen war der Cholesterinspiegel des Blutes erhöht; nach Behandlung mit Schilddrüse oder Thyroxin begann er im umgekehrten Verhältnis zum Anstieg des Grundumsatzes zu sinken. Er war ein gutes Kennzeichen für die benötigte Menge Thyroxin. Durch anorgan. Jod wurde der Cholesterinspiegel nicht gesenkt. Bei diesen Fällen wurde allg. ein niedriger Blutjodspiegel festgestellt, der nach Thyroxintherapie stieg; bei Beginn derselben wurde auch eine Jod-„Diurese“ beobachtet, entsprechend der „Diurese“ bei spontanem Hyperthyreoidismus. Eine bestimmte Beziehung zwischen den Schwankungen des Jodspiegels u. des Cholesterinspiegels wurde nicht beobachtet, doch schwankte der organ. Jodspiegel umgekehrt wie der Cholesterinspiegel. (Arch. intern. Med. 67. 114—28. Jan. 1941. Boston, Lahey Clinic.) SCHWAIBOLD. 4562

Erik Godtfredsen, *Scotoptisches Sehvermögen und Leberfunktion bei Thyreotoxikose*. Das Schrifttum über die Beziehung zwischen Vitamin A u. Schilddrüsenhormon u. zwischen der Leberfunktion u. Thyroxin sowie Vitamin A wird erörtert. Bei Patienten mit Thyreotoxikose wurde das Vorhandensein einer Verminderung des Adaptationsvermögens u. der Leberfunktion bestätigt. Als Ursache dieser Schädigungen wird eine Störung des Vitamin-A-Stoffwechsels als Folge einer thyreotox. Leberschädigung angesehen. (Acta med. scand. 108. 261—71. 1941. Kopenhagen, Finsen Inst. Med. Dep.) SCHWAIBOLD. 4562

Kurt Krzyk, *Über die Ausscheidung von Kochsalz und anderen Harnbestandteilen beim Phlorrhizindiabetes*. In Unterss. an phlorrhizindiabet. Hunden wurde bei größeren Dosen von Phlorrhizin eine regelmäßige Abnahme der NaCl-Ausscheidung im Harn beobachtet; bei kleineren Dosen konnte dagegen eine Steigerung auftreten. Die Ausscheidung von N u. Kreatinin war kaum verändert, diejenige von Harnsäure u. Kreatin erhöht u. diejenige von Phosphat vermindert. Es besteht demnach nicht nur eine Beeinflussung der Kohlenhydratausscheidung durch das Phlorrhizin, sondern auch allg. der Sekretionstätigkeit der Nierentubuli infolge tiefgreifender Schädigung des Zellstoffwechsels. Die Zucker-

ausscheidung wird durch Lactoflavin nicht beeinflusst. (Biochem. Z. 309. 42—50. 29/9. 1941. Berlin, Univ., Physiol.-chem. Inst.) SCHWAIBOLD. 4564

A. v. Muralt, *Lichtelektrisches Gerät zur photometrischen Verfolgung der Blutgerinnung.* Die Blutgerinnung wird durch Abschwächung durchfallenden Lichtes durch die Streuung am Fibrin unter Verwendung einer Hochvakuumphotozelle verfolgt. Das Gerät vereinigt einen elektr. Thermostaten, die stabile, mit einer 100-V.-Anodenbatterie betriebene Hochvakuumphotozelle u. einen Halter für 8 verschied. Blutproben. Der Photostrom wird mit Galvanometer u. Skala oder photograph. gemessen. Die Zeitkurve des Photostromes liefert ein gut meßbares Bild vom Beginn u. Ende des Gerinnungsvorganges. Citratplasma, hämolysiertes Citratblut oder hämolysiertes frisches Blut (1 Teil Blut + 4 Teile W.) eignen sich gut. Die Recalcifizierung der Citratprobe erfolgt durch Einspritzen der CaCl_2 -Lsgg. mit Injektionsnadel. Oxalatplasma oder Oxalatblut kann wegen der Ca-Fällung nicht verwendet werden. Die Thrombingerinnung liefert am unverdünnten oder NaCl-verd. Citratblut keine meßbare Trübung wegen des antagonist. Einflusses des NaCl; nach Verdünnung mit dest. W. werden auch bei der Thrombingerinnung meßbare Trübungen erhalten. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 1. C 66. 1943. Bern, Hallerianum.) HELLMANN. 4573

W. Wilbrandt, *Permeabilitätsänderungen am Erythrocyten als Modell der Potentialgiftwirkung. Na-Cholat, Na-Taurocholat, Na-Oleat* u. mehrere synthet. Waschmittel, wie Igepon T, Igepal, Ultravon, Sandopan, Texapon, Helveton, die Hämoglobin denaturieren, lösen kolloidosmot. Hämolysen aus, häufig kombiniert mit einer nichtosmot. Komponente. Auch konz. Harnstoff-Lsgg., die ebenfalls denaturieren, wirken hämolytisch. Die Reihe der denaturierenden Agenzien, die kolloidosmot. hämolysieren, umfaßt damit nun Säure, Alkali, Hitze, A., Ae., Chlf., Aceton, Rhodanid, Salicylat, Jodid, Röntgen- u. UV-Strahlung, Harnstoff, Fettsäure, Gallensäuren u. synthet. Waschmittel. Igepon verändert die Erythrocytenpermeabilität nur so lange, als es selbst die Zellmembran passiert: Die Geschwindigkeit der kolloidosmot. Schwellung, die es verursacht, hängt von der Salzkonz. der Außenlsg. ab. Beschleunigt man die Schwellung durch Erhöhen der Salzkonz., so erreicht sie bei gleicher Igeponkonz. steigend höhere Grade. Igepon bewirkt nicht nur beim Eindringen in die Zelle, sondern auch beim Verlassen derselben eine osmot. Schwellung. Verd. man eine konz. Blutsuspension, die mit Igeponlsg. im Gleichgewicht steht, mit igeponfreier Salzlsg., so erhält man ebenfalls eine osmot. Schwellung, die ein Analogon zum „Auswascheffekt“ bildet. Die hier ausgelöste Potentialwrkg. beruht also auf Änderung der Zellmembranpermeabilität während des Passierens des wirksamen Stoffes durch die Membran. (Helv. physiol. pharmacol. Acta. 1. C 80. 1943. Bern, Hallerianum.) HELLMANN. 4573

Kai O. Pedersen, *Fetuin, ein neues aus dem Serum isoliertes Globulin.* Bei Fällungsverss. mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ fand Vf. große Mengen eines Globulins, das sich in seiner Sedimentationskonst. von 3 S [1 S (Svedberg) = $1 \cdot 10^{-13}$ cgs.E.] von dem bekannten Globulin mit 7 S unterscheidet. Der Hauptteil des neuen Proteins war zwischen den Salzkonz. 0,37 u. 0,45 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ fällbar. Mol.-Gew. ergab einen Wert von ca. 50000. Die mengenmäßigen Hauptanteile fanden sich in neu geborenen Tieren, so daß Vf. dem Protein den Namen „Fetuin“ gab. Während bei jungen Tieren die Komponente vorherrschend ist, konnte bei älteren Tieren Fetuin nicht aufgefunden werden. Ob im Embryoserum das Protein allg. vorkommt, ist noch nicht entschieden. (Nature [London] 154. 575. 4/11. 1944. Uppsala, Univ., Inst. of Physical Chem.) BAERTICH. 4574

E. Darraspen, R. Florio und J. Mureau, *Cholesterinämie und das Lösungsvermögen des Serums für Cholesterin bei Hund und Pferd.* Verss. an 70 Hunde u. 30 Pferde; Cholesterin(I)-Best. nach GRIGAUT, Best. des Lösungsvermögens für I nach LOEPER, LEMAIRE u. LESURE (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 117. [1934.] 429). Dabei ergab sich, daß das höhere Alter (Hunde über 10—15 Jahre u. Pferde über 16 Jahre) einen „état précipitant“ schafft, der das negative Lösungsvermögen erklärt. Die Möglichkeit der Ausfällung von I im Serum ist von ECK u. DEBORDES für Greise beschrieben (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 117. [1934.] 428). Das Verh. von Cholesterinämie u. Lösungsvermögen bei pathol. Zuständen von Hund u. Pferd hat zur Kennzeichnung als „maladies précipitantes“ geführt (Adipositas u. Star beim Hund, chron. Nephritis bei Pferd u. Hund u. Leberinsuffizienz des Hundes). In der Beurteilung von Infektionskrankheiten kann das Lösungsvermögen die prognost. Bedeutung der Cholesterinämie unterstützen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 137. 472—73. Aug. 1943.) LANGECKER. 4574

William C. Rose und Madelyn Womack, *Die Ausnutzung der optischen Isomeren von Phenylalanin und der Phenylalanin-Bedarf für das Wachstum.* In Hinsicht auf die Verwendung von synthet. Aminosäuren in Diäten an Stelle der schwerer zugänglichen opt.-akt. Formen in den Proteinen wurde eine vergleichende Unters. der Wachstumswrkg.

von *l*(-)- u. *d*(+)-Phenylalanin bei Ratten sowie eine halbquantitative Feststellung des Mindestbedarfs an dieser Aminosäure für optimales Wachstum vorgenommen. Beide Formen der Aminosäure erwiesen sich als biol. nahezu gleichwertig. Der Bedarf für optimales Wachstum war bei der racem. Verb. nicht merklich größer als bei Zufuhr des natürlichen Isomeren. Unter den vorliegenden Versuchsbedingungen u. reichlicher Zufuhr der entbehrlichen Aminosäuren, außer Tyrosin u. aller notwendigen Aminosäuren u. sonstiger Nährstoffe mit der Nahrung, waren ca. 0,9% Phenylalanin zur Sicherung von maximalem Wachstum notwendig. (J. biol. Chemistry 166. 103—10. Nov. 1946. Urbana, Univ., Noyes Labor. of Chem., Div. of Biochem.) SCHWAIBOLD. 4584

Madelyn Womack und William C. Rose, *Der teilweise Ersatz von Phenylalanin in der Nahrung durch Tyrosin in Hinsicht auf das Wachstum.* (Vgl. vorst. Ref.) In Ergänzung der vorst. referierten Unterrs. u. der früheren Feststellung, daß bei Fehlen von Phenylalanin (I) das Wachstum durch Zufuhr von Tyrosin (II) nicht aufrechterhalten wird, sowie in Hinsicht auf die Beobachtung anderer Autoren, daß in vivo eine Oxydation von I zu II erfolgt, wurde die Möglichkeit eines teilweisen Ersatzes des ersteren durch letzteres geprüft. Es wurde gefunden, daß das Wachstum der Ratte durch II nur dann gefördert wird, wenn gleichzeitig eine Zufuhr von I in suboptimalen Mengen erfolgt. Durch Zufuhr einer entsprechenden Menge von II kann der bei Abwesenheit von II in der Nahrung für optimales Wachstum erforderliche Bedarf von 0,9% I auf etwa die Hälfte vermindert werden. Möglicherweise wird die Oxydation dieser Aminosäure im Organismus zu II durch Zufuhr des letzteren mit der Nahrung dementsprechend gehemmt. (J. biol. Chemistry 166. 429—34. Dez. 1946.) SCHWAIBOLD. 4584

A. Rothe Meyer, *Der Einfluß der Nahrung auf die Giftwirkung von Phenol und Cyanid.* Fett- oder kohlenhydratreiche Nahrung hatte keinen Einfl. auf die Giftwrgk. von Phenol bei Ratten; bei proteinreicher Nahrung war die Sterblichkeit etwas geringer. Durch fettreiche Nahrung wurde die Sterblichkeit bei Cyanidzufuhr stark vermindert. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 41. 402—04. 1939. Baltimore, Johns Hopkins Hosp.) SCHWAIBOLD. 4586

A. Rothe Meyer, *Der Einfluß der Nahrung auf die Widerstandsfähigkeit gegenüber Diphtherietoxin.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei Ratten mit proteinreicher Nahrung war die Widerstandsfähigkeit gegen dieses Toxin merklich höher als bei Tieren mit fett- oder kohlenhydratreicher Nahrung. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 41. 404—06. 1939.)

SCHWAIBOLD. 4586

Mary Adelia Bennett, *Die Ersetzbarkeit von dl-Methionin in der Nahrung der Albinoratte durch dl-Methioninsulfon und dl-Methioninmethylsulfoniumchlorid.* (Vgl. C. 1940. I. 2975.) Unter den Bedingungen der vorliegenden Unterrs. an Ratten war Methionin nicht durch Methioninsulfon ersetzbar; dieses scheint jedoch nicht tox. zu wirken. Durch *d,l*-Methioninmethylsulfoniumchlorid war Methionin ersetzbar; bei Beginn der Zufuhr tritt jedoch eine gewisse Latenzzeit der Wrkg. auf, während der die Ratte möglicherweise die Fähigkeit zur Ausnutzung dieser Verb. entwickelt. (J. biol. Chemistry 141. 573—78. Nov. 1941. Philadelphia, Lankenau Hosp. Res. Inst.)

SCHWAIBOLD. 4586

Otto A. Bessey, Oliver H. Lowry, Mary Jane Brock und Jeanne A. Lopez, *Die Bestimmung von Vitamin A und Carotin in kleinen Mengen von Blutserum.* Zur Ermöglichung der Durchführung von Reihenunters. wurde eine Meth. zur Ausführung dieser Bestimmungen in Fingerblut ausgearbeitet, die darauf beruht, daß die Verseifung u. Extraktion beim Serum im Mikromaßstab mit schwer flüchtigen Lösungsmitteln (Kerosin-Xylol) vorgenommen wird, die Messung der Lichtabsorption der kleinen Voll. bei 328 u. 460 μ , eine Zerstörung der Vitamin-A-Absorption bei 328 μ durch Bestrahlung in einer geeigneten App., ohne daß die Absorption anderer Stoffe bei dieser Wellenlänge beeinflusst wird, sowie Zurückmessung der Absorption bei 328 μ . Die Arbeitsweise wird im einzelnen ausführlich beschrieben. Etwa 50 Bestimmungen können an einem Tag durchgeführt werden, für die jeweils 60 mm^3 Serum ausreichen. Bei einem Vgl. mit den Ergebnissen der CARR-PRICE-Makrometh. wurde gute Übereinstimmung der Werte erzielt. Mit letzterer Meth. wurden nach der üblichen Arbeitsweise bei Serum etwas niedrigere Werte erhalten. Einige Faktoren, die dies zu verursachen scheinen, werden erörtert. Angaben über die Haltbarkeit von Vitamin A u. Carotin in lagernden Seren werden mitgeteilt. (J. biol. Chemistry 166. 177—88. Nov. 1946. New York, Public Health Res. Inst. of the City, Div. of Nutrit. and Physiol.)

SCHWAIBOLD. 4587

Edgar M. Shantz, Norris D. Embree, Harold Carpenter Hodge und J. H. Wills jr., *Die Ersetzung von Vitamin A₁ durch Vitamin A₂ in der Retina der Ratte.* In vergleichenden Fütterungsverss. ohne oder mit Zufuhr von Vitamin A₁ (I) oder A₂ (II) (n. Zufuhr des letzteren 100 „Einheiten“ täglich) in verschied. langer Zeit wurde gefunden, daß bei Ratten II in überwiegender Menge in den Sehpurpur eingeführt wird, in dem normalerweise nur I vorkommt. Nach Verabfolgen von II wird in der Leber solcher Tiere rasch ansteigend

dieses Vitamin gespeichert. Im Blut erfolgt Ersatz von I durch II wesentlich langsamer. I kann demnach in wichtigen Körperfunktionen bei der Ratte durch II ersetzt werden. Verschied. Beobachtungen (Fortpflanzungsanomalien, verschiedenartige Verwertung bei männlichen u. weiblichen Tieren) ergaben aber Hinweise dafür, daß II möglicherweise nicht in jeder Hinsicht biol. gleich wirksam ist wie I. (J. biol. Chemistry 163. 455—64. Mai 1946. Rochester, Destill. Prodd., Inc., Laborr. and Univ., School Med. and Dent., Dep. of Biochem. and Pharmacol.) SCHWAIBOLD. 4587

Elmer Stotz und Otto A. Bessey, *Das Verhältnis von Lactat zu Pyruvat im Blut und seine Verwendung bei experimentellem Thiaminmangel der Taube*. Der Befund, daß bei verschied. Zuständen (Reizung, Anoxie, Arbeitsleistung usw.) deutliche Schwankungen des Geh. des Blutes an Brenztraubensäure u. Milchsäure bei Erhaltung eines bestimmten Verhältnisses dieser Verb. auftreten, wurde in Verss. am Menschen, bei Ratten u. Tauben bestätigt. Eine Abweichung dieses Verhältnisses von n. Werten tritt erst bei grundlegenden Störungen auf. Eine derartige Veränderung wurde im Verlauf des akuten u. chron. Thiaminmangelzustandes bei der Taube beobachtet. So konnte eine Störung des Pyruvatstoffwechsels frühzeitig bei akutem Thiaminmangelzustand nachgewiesen u. eine sichere Unterscheidung zwischen relativ leichten Graden von chron. Thiaminmangelzustand ermöglicht werden. Bei Thiamintherapie kehrt der Wert des n. Verhältnisses der beiden Verb. erst langsam wieder zurück. (J. biol. Chemistry 143. 625—31. Mai 1942. Boston, Harvard Med. School, Dep. Biol. Chem.) SCHWAIBOLD. 4587

Elery R. Becker, *Die Natur der das Wachstum von Eimeria Nieschulzi fördernden Wirkung von Nährstoffen*. I. Mitt. *Positive Wirkung von gray shorts*. (Vgl. C. 1940. I. 3137.) Weitere Fütterungsverss. an Ratten ergaben Hinweise, daß der große Unterschied der Wrkg. von Sojamehl u. gray shorts (Weizenmehlabfälle) eher auf eine positive Wrkg. der letzteren als auf eine hemmende Wrkg. des ersteren zurückzuführen ist; Extrakte mit Ae., A. u. PAe. aus letzteren zeigten keine Wrkg., wohl aber ein Extrakt aus autoklavierten Gemischen von shorts u. Wasser. (Iowa State Coll. J. Sci. 14. 317—21. April 1940. Iowa State Coll., Dep. Zool.) SCHWAIBOLD. 4587

E. R. Becker und R. I. Dilworth, *Die Natur der das Wachstum von Eimeria Nieschulzi fördernden Wirkung von Nährstoffen*. II. Mitt. *Vitamine B₁ und B₆*. (I. vgl. vorst. Ref.) Bei Zusatz von mäßigen Mengen Thiamin zu einer an B₁ u. B₆ armen Nahrung wurde die Zahl der ausgeschiedenen Oocysten bei Ratten mit *E. Nieschulzi*-Infektion verringert, durch Zusatz von B₆ aber erhöht u. durch gleichzeitigen Zusatz beider Faktoren stärker verringert als durch Zusatz von B₁ allein. (J. infect. Diseases 68. 285—90. Mai/Juni 1941. Ames, Iowa State Coll., Dep. Zool.) SCHWAIBOLD. 4587

M. Fontaine und A. Raffy, *Die Wirkung der äußeren Temperatur auf den Gehalt an Hepatoflavin bei der Ratte*. (Vgl. C. 1941. II. 2700.) Bei n. Tieren war der Geh. an Hepatoflavin je g frischen Gewebes 15—17 γ, bei längere Zeit bei 27° oder bei 2° gehaltenen Tieren 14,9 bzw. 19 γ; bei den letzteren (2°) war das Lebergewicht deutlich erhöht, so daß die absol. Zunahme an Hepatoflavin noch größer war als die relative. Die Befunde liefern daher einen weiteren Hinweis auf die Bedeutung des Hepatoflavins für den Stoffwechsel. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 136. 297—98. März 1942.)

SCHWAIBOLD. 4587

Gladys A. Emerson, *Das Nichtvorhandensein einer Ergänzungsmöglichkeit für Pyridoxin und wichtige Fettsäuren*. Bei einem Verss., die Möglichkeit einer „Sparaktion“ von Fettsäuren bei Pyridoxinmangel zu erörtern, wurden zusammen mit einer subnormalen u. einer optimalen Menge an Pyridoxin verschied. Mengen von Linolsäureäthylester verabreicht. Eine Sparaktion wurde nicht beobachtet. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 47. 445 bis 448. Juni 1941. Berkeley, Univ. of Calif., Inst. for Exp. Biol.) BAERTICH. 4587

Winthrop W. Hawkins, M. L. MacFarland und E. W. McHenry, *Stickstoff-Stoffwechsel bei Pyridoxin-Mangel*. Der Einfl. des Vitamin B₆- Mangels auf N-Stoffwechselfordr. wurde bei Ratten u. Hunden untersucht, da sich aus Unterss. verschied. Autoren Hinweise auf das Bestehen eines Zusammenhanges des Vitamins mit diesem Stoffwechsel ergeben hatten. Ratten, die längere Zeit B₆-frei u. reichlich mit Protein ernährt worden waren, wiesen einen erhöhten Harnstoff- u. Nichtprotein-N-Spiegel im Nüchtern-Blut auf. Durch Verfütterung von Casein-Hydrolysat oder Alanin an solche Mangeltiere wurde der Harnstoffgeh. des Blutes stark u. anhaltend erhöht. Bei Hunden mit B₆-Mangel traten mikrocyt., hypochrom. Anämie u. Erhöhung der Ausscheidung von Harnstoff, NH₃, Harnsäure u. Kreatinin im Harn ein. Diese Erscheinungen stehen in Übereinstimmung mit der Annahme, daß Pyridoxin Transaminase-Wirksamkeit besitzt. Auf die Bedeutung einer möglichen Aufbindung derartiger Symptome von Pyridoxinmangel beim Menschen wird hingewiesen. (J. biol. Chemistry 166. 223—29. Nov. 1946. Toronto, Univ., School of Hyg., Dep. of Public Health Nutrit.) SCHWAIBOLD. 4587

Gustav J. Martin, *Die Giftigkeit von Tyrosin bei Pyridoxin-Mangelratten*. In Hinsicht auf die Beobachtung, daß *Pyridoxin* (I) bei dem Mechanismus der *Tyrosin-Decarboxylase* beteiligt ist, wurde untersucht, ob durch Mangel an I in der Nahrung die früher festgestellte tox. Wrkg. der Zufuhr großer Mengen von *Tyrosin* (5—10% in der Nahrung) verhindert wird. Nach 6 Monaten waren alle Mangeltiere am Leben, während sämtliche Versuchstiere verendet waren. An einem weiteren Vers. wurde festgestellt, daß die Ratte I zu bilden vermag, da Tiere mit I freier Nahrung am Leben blieben, während die Versuchstiere mit 1% *Sulfasuzidin* in der Nahrung innerhalb von 2 Monaten verendeten. Auf die Bedeutung des Befundes für die Anwendung bei gewissen Arten von Hypertension beim Menschen wird hingewiesen. (J. biol. Chemistry 166. 389. Nov. 1946. Philadelphia, Nat. Drug Co., Res. Labor.) SCHWAIBOLD. 4587

W. D. Bellamy, W. W. Umbreit und I. C. Gunsalus, *Die Funktion von Pyridoxin. Die Umwandlung von Faktoren der Vitamin B₆-Gruppe in Codecarboxylase*. In früheren Unters. war gefunden worden, daß *Pyridoxal* (I) biol. u. chem. in eine Verb. unbekannter Konst. umgewandelt wird, die als Coenzym von Aminosäure-Decarboxylase wirksam ist. Durch Verss. mit verschied. Organismen in Medien mit *Pyridoxin* (II), *Pyridoxamin* (III) oder I als B₆-Quelle u. Best. der Codecarboxylase in den Zellen wurde nunmehr festgestellt, daß alle 3 Verb. durch wachsende Kulturen wenigstens teilweise in das Coenzym übergeführt werden. Diese Mikroorganismen (*Streptococcus faecalis* R, *Saccharomyces carlsbergiensis*, *Neurospora sitophila*) sind solche, die auch diese Verb. als B₆-Quelle zu verwerten vermögen. Der Umwandlungsvorgang ist bei wachsenden Zellen von *Streptococcus faecalis* 10—20 mal so groß wie bei ruhenden Zellen. Derartige Zellsuspensionen bilden aus III das Coenzym in Ggw. einer Ketosäure. Weiter wurde gefunden, daß ohne B₆ auskommende Organismen Codecarboxylase zu bilden vermögen. Bei Unters. an Rattengewebe wurde festgestellt, daß deren Coenzymgeh. in direkter Beziehung zum II-Geh. der Nahrung steht. Codecarboxylase ist demnach als eine wesentliche Funktionsform von Vitamin B₆ anzusehen. (J. biol. Chemistry 160. 461—72. Okt. 1945. Ithaca, Univ., Coll. of Agricult., Labor. of Bact.) SCHWAIBOLD. 4587

Werner Schaefer, *Untersuchungen über die Gefäßzerreißlichkeit bei internen Erkrankungen*. In Unters. an 14 Gesunden u. 96 Kranken wurde festgestellt, daß bei infektiösen u. entzündlichen Krankheiten u. bei solchen des Gefäßsyst. sowie bei tox. Schädigung der Gefäßwandung durch Arsen eine erhöhte Gefäßzerreißlichkeit vorliegt; bei Leukämien, Anämien u. Polyglobulien wurde keine solche Veränderung beobachtet. In den meisten von diesen Fällen wurde ein *Vitamin-C*-Mangel beobachtet, dessen Beseitigung notwendig ist, wenn die prim. Gefäßzerreißlichkeit bei einer Krankheit festgestellt werden soll. (Z. ges. exp. Med. 108. 725—41. 24/4. 1941. Freiburg i. Br., Univ., Med. Klinik.) SCHWAIBOLD. 4587

Anton Fløystrup, *Das Verhalten der Serumascorbinsäure bei Pneumonie und anderen fieberhaften Erkrankungen und postinfektiösen Zuständen*. Bei kruppöser u. Bronchopneumonie, Febris rheumatica u. indeterminata, Influenza, Polyserositis, Lymphangitis, Erysipel u. Arthralgia lag der Ascorbinsäurespiegel im Serum niedrig u. stieg nach Gabe von Ascorbinsäurepräpp. an. (Ugeskr. Laeger 107. 251—52. 22/3. 1945. Sundby Hosp.) KANITZ. 4587

René A. Bolomey und A. R. Kemmerer, *Die Bestimmung von Ascorbinsäure; eine Vereinfachung der Methode von Roe*. Die von ROE u. KUETHER (C. 1944. I. 1398) beschriebene Ascorbinsäurebestimmungsmeth. wird insofern abgewandelt, als die Farb-Rk. mit *Dinitrophenylhydrazin* nicht wie bisher in 85% ig. H₂SO₄ durchgeführt wird, sondern in Eisessig. So wird die Verkohlungs des Reaktionsgemisches vermieden. Diese Meth. wird der mit 2,6-Dichlorphenolindophenol vorgezogen. (J. biol. Chemistry 165. 377—78. Sept. 1946.) HEERDT. 4587

Oliver H. Lowry, Jeanne A. Lopez und Otto A. Bessey, *Die Bestimmung von Ascorbinsäure in kleinen Mengen von Blutserum*. Da sich die Dichlorphenolindophenol- u. die Methylenblaumeth. für eine derartige Mikrometh. nicht eignen, wurde die *Dinitrophenylhydrazin*-Meth. in der Weise modifiziert, daß die Best. der *Ascorbinsäure* (I) in 0,01 cm³ Serum ausgeführt werden kann. Dadurch wird ermöglicht, bei Reihenunters. mit der Blutentnahme aus dem Finger auszukommen u. dabei noch andere Blutbestandteile in der Probe zu bestimmen. Die Modifikation der Meth. besteht in der Hauptsache in Vereinfachungen, die auch für das n. Verf. Anwendung finden können. Die Arbeitsweise wird ausführlich beschrieben. Vergleichende Unters. mit der n. Indophenolmeth. ergaben gute Übereinstimmung der Ergebnisse. Die für die Best. angesäuerten Proben erwiesen sich in der Kälte als tagelang ohne Verluste an I haltbar, so daß bei Reihenunters. eine Ansammlung von Proben möglich ist. (J. biol. Chemistry 160. 609—15. Okt. 1945. New York, Public Health Res. Inst. of the City of New York.) SCHWAIBOLD. 4587

Hans Kaunitz und J. J. Beaver, *Der Tocopherolgehalt des Skelettmuskels: Ein Vergleich von chemischen und biologischen Methoden*. Es wird darauf hingewiesen, daß die Übereinstimmung der Ergebnisse der beiden Arten von Methoden bisher nicht befriedigend war. Es wird angenommen, daß die niedrigeren Werte der chem. Best. von Vitamin E auf Verluste durch die Hydrolyse der Extrakte u. deren Filtration durch adsorbierende Mittel zur Entfernung von Fett bzw. Carotin zurückzuführen sind. Diese Behandlungsweise erwies sich bei der modifizierten Anwendung der von Vff. früher angegebenen Bestimmungsmeth. von *Tocopherol* (I) in Ggw. von Fett als überflüssig. Die Extraktion des zu untersuchenden Materials wird in mehreren Stufen mit einer Kombination von Aceton u. „Skellysolve“ vorgenommen. Die I-Best. erfolgt in Ggw. von Sesamöl mit Fe-Bipyridin. In einem aliquoten Teil des Extraktes wird *Carotin* spektrophotometr. bestimmt u. eine entsprechende Korrektur bei der Berechnung des I-Wertes vorgenommen. Die Arbeitsweise wird ausführlich beschrieben. Im Muskel des Menschen u. der Ratte wurden 17 bis 30 mg-% I gefunden, also 2—4 mal soviel, wie früher von anderen Autoren angegeben wurde. Die Ergebnisse der chem. Meth. stimmten innerhalb $\pm 10\%$ mit den in Verss. mit Ratten erhaltenen überein. Es kann angenommen werden, daß die Hauptmenge der reduzierenden Stoffe in derartigen Extrakten außer Carotin u. Vitamin A aus nicht verestertem α -Tocopherol besteht. (J. biol. Chemistry 166. 205—17. Nov. 1946. New York, Columbia Univ., Coll. of Physicians and Surgeons, Dep. of Pathol.) SCHWAIBOLD. 4587

F. R. Hayes, D. A. Darcy und C. M. Sullivan, *Veränderungen der anorganischen Bestandteile von Lachseiern in der Entwicklung*. Der Geh. an Na, K, Ca, Mg, Cl u. P wurde in der Eierstock-Fl. festgestellt u. während der Entw. im Dotterembryo untersucht. In ersterer überwiegt NaCl, die anderen Komponenten liegen etwa im Verhältnis wie in Seewasser u. Serum vor. In den Eiern überwiegt K, daneben ist beträchtlicher Geh. an Ca, Mg u. Na vorhanden. Die Basen überwiegen erheblich. Ca u. Mg scheinen demnach überwiegend nicht osmot. akt. zu sein. Die Eierstock-Fl. ist gegenüber den Eiern hypotonisch. Bei der Überführung der Eier in das W. zur Zeit der Befruchtung geht etwas Na, Cl u. Ca verloren mit einer Abnahme von 3% des osmot. Druckes. Gegen Ende der Entw. des Eies oder der Larve ist der Geh. an Ca u. Na auf das 4- bzw. 3fache erhöht. Die anderen 4 Elemente weisen eine Abnahme auf, bes. P. Der K-Verlust beginnt schon vor dem Schlüpfen (Permeabilität der Eihaut). Im Dotter verschwindet K vollständig, der anorgan. P nimmt etwas zu. Im Embryo nehmen Ca u. P stark zu (möglicherweise zur Skelettbldg.), andere Mineralstoffe wiesen keine meßbare Veränderung auf. Der Geh. an Bicarbonat zeigt wenig Veränderungen (J. biol. Chemistry 163. 621—31. Juni 1946. Halifax, Univ., Zool. Labor.) SCHWAIBOLD. 4596

Johs. Ipsen jr., *Verhalten von Chlor und Natrium des Harns bei postoperativen Zuständen*. Zur Unters. der Beziehung Cl:Na im Harn post operationem wurde die Meth. von FOELLING benutzt. Die Vgl. der Cl/Na-Konz. geben Auskunft über die Wasser-verhältnisse im Organismus. Der Quotient Na/Cl (in Aequivalenten), in der Norm = 1, fällt bei Retention u. steigt bei Ausschwemmung. Während der ersten Tage post operationem ist dieser Quotient kleiner als 1, später steigt er auf 1 oder darüber. Eine latente Alkalose wurde in einem Falle mit n. Plasmaelektrolyten gezeigt. (Ugeskr. Laeger 107. 221—24. 15/3. 1945. Bispebjerg-Hosp.) KANITZ. 4596

B. Connor Johnson, T. S. Hamilton und H. H. Mitchell, *Die Wirkung von Cholin-aufnahme und Umgebungstemperatur auf die Cholinausscheidung des menschlichen Organismus*. Mit einer mikrobiol. Cholinbest. (HOROWITZ u. BRADLE, C. 1944. II. 1210) werden an 4 jungen Männern Cholinbilanzen bei Aufenthalt in feuchtwarmen Räumen (29—37,7° u. 50—70% Feuchtigkeit durch 8 Stdn. 5 Tage der Woche) u. unter n. Bedingungen durchgeführt, wobei nur 0,7—1,5% des aufgenommenen Cholins (I) (600—800 mg) ausgeschieden wurden. Es wird demnach der größte Teil des I verbraucht. Unter feuchtwarmen Bedingungen nahm die I-Ausscheidung nicht zu. Im unverd. Schweiß wurden Mengen von 2,7—15,3% I gefunden. Die kleine ausgeschiedene I-Menge verteilte sich mit 63,5% auf Harn, 36,2% auf Kot u. nur 0,3% auf Schweiß. (J. biol. Chemistry 159. 5—8. Juni 1945. Urbana, Ill., Univ.) LANGECKER. 4596

Marjorie G. Horning und H. C. Eckstein, *Der Einfluß von Cholin und Methionin auf die Phosphatid-Wirksamkeit und den Gesamtfett-Gehalt der Leber von jungen weißen Ratten*. Zur Nachprüfung der Beziehung der beiden Fettbestandteile in der Leber wurde die Wrkg. von Cholin u. Methionin auf den gesamten Geh. an Fettstoffen, den Phosphatid-Geh. u. den Phosphatidumsatz bei Tieren untersucht, die eine proteinarme u. fettreiche Nahrung erhalten hatten. Die Nahrung enthielt neben Agar, Salzmischg., Hefe u. Lebertran 5% Casein, 48% Glucose u. 40% Fett. 8 Stdn. vor Ende der Versuchszeit (10—28 Tage) wurden Cholin oder Methionin per os u. radioakt. P als Na₂HPO₄ subcutan zugeführt. Durch Zufuhr dieser methylierten Verb. erfolgte in den meisten Fällen eine verstärkte

Überführung von ³²P in die Phosphatidfraktion sowie eine leichte Erhöhung der Konz. dieser Fraktion in der Leber. Diese Vorgänge sind jedoch nicht immer von einem Sinken des Gesamtfettes der Leber begleitet; sie scheinen nicht mit einer lipotropen Wirksamkeit zusammenzuhängen. Zur weiteren Aufklärung dieser Vorgänge wurden noch Verss. mit Zufuhr von Elaidinsäure durchgeführt. Unter vorliegenden Versuchsbedingungen wurde jedoch kein Übergang dieser Fettsäure in die Phosphatide beobachtet. (J. biol. Chemistry 166. 711—20. Dez. 1946. Ann Arbor, Univ., Med. School, Dep. of Biol. Chem.)

SCHWAIBOLD. 4596

Henry Borsook und Jacob W. Dubnoff, *Die Methylierung von Guanidinessigsäure durch Homocystin und Cholin mit Ratten-Leberschnitten*. Die zur weiteren Aufklärung der Art des Überganges der Methylgruppe von Cholin (I) bei der Bldg. von Kreatin durchgeführten Verss. ergaben, daß durch *dl*-Homocystin (II) zusammen mit I die Methylierung von Guanidinessigsäure ebenso beschleunigt wird wie durch *dl*-Methionin, während jede der beiden Verb. für sich allein unwirksam ist. Die Wrkg. von II ist geringer. Damit wurde zum ersten Male der Nachweis der Ausnutzung der Methyl-Gruppen von Cholin zur Bldg. von Kreatin *in vitro* erbracht, bei dem II als Überträger dieser Gruppen zu dienen scheint. Ungeklärt ist noch, ob bei diesem Vorgang die Bldg. von Methionin als notwendiges Zwischenglied erfolgt. (J. biol. Chemistry 160. 635—36. Okt. 1945. Pasadena, Calif., Inst. of Technol., Kerckhoff Laborr. of the Biol. Sciences.)

SCHWAIBOLD. 4596

Konrad Bloch, Ernest Borek und D. Rittenberg, *Synthese von Cholesterin in überlebender Leber*. Schnitte von Rattenleber in Phosphatpuffer (pH 7,3) werden aerob mit D₂O, Deuteriumacetat (Darst. vgl. K. BLOCH u. D. RITTENBERG, J. biol. Chemistry 145. [1942.] 625) oder mit an der Carboxylgruppe durch ¹³C u. an der Methylgruppe durch Deuterium markiertes Acetat (vgl. D. RITTENBERG u. K. BLOCH, J. biol. Chemistry 154. [1944.] 311) behandelt. Die Menge von markiert auftretendem Cholesterin (I) dient als Maß für den Verlauf seiner Synth., welche in Rattenleber sehr langsam vor sich geht. In etwa 5—10 Tagen ist die Hälfte I erneuert. Die Isolierung von durch Isotope gekennzeichnetem I gelingt unter den genannten Bedingungen, was eine *in vitro*-Synth. beweist, sie erfolgt aber nicht anaerob, mit Leberbrei oder -homogenat, mit Nieren-, Hoden- oder Milzschnitten u. im Magen-Darmtrakt. Ferner wurden aus den untersuchten Leberschnitten auch Fettsäuren isoliert, die geringe, doch merkl. Mengen Deuterium enthielten. (J. biol. Chemistry 162. 441—49. März 1946. New York, Columbia Univ., Coll. of Physicians.)

STEGEMANN. 4596

H. E. Sauberlich und C. A. Baumann, *Die Wirkung von Nahrungsprotein auf die Aminosäure-Ausscheidung durch Ratte und Maus*. Entsprechend der früher durchgeführten Anwendung der mikrobiol. Best. von Tryptophan für Stoffwechsell. wurden bekannte Verf. dieser Art für 16 verschied. Aminosäuren angewandt bzw. ihre Anwendbarkeit ausgearbeitet (Cystin, Prolin, Tyrosin, Asparaginsäure). Es wurden entsprechend den Angaben der verschied. Autoren *Lactobacillus arabinosus*, *Streptococcus faecalis* u. *Leuconostoc mesenteroides* mit den geeigneten Nährsgg. verwendet, bei denen jeweils die zu bestimmende Aminosäure fehlte. Es wurde die Einw. von verschied. Casein-Geh. (10—50%) in der Nahrung auf die Ausscheidung der Aminosäuren geprüft. Diese erwies sich als abhängig von der Höhe der Proteinzufuhr, indem bei Ratten im Mittel 0,1—1,6%, bei Mäusen 1,0—5,5% der zugeführten Mengen im Harn ausgeschieden wurden. Ein Unterschied in der Ausscheidung der lebensnotwendigen u. der entbehrlichen Aminosäuren wurde nicht beobachtet. Bei der chem. Best. des α -Amino-N wurden erheblich höhere Werte erhalten als bei den mikrobiol. Bestimmungen. Die Ggw. von Peptiden im Harn wurde durch die starke Zunahme der Werte des α -Amino-N wie auch der mikrobiol. erfaßbaren Aminosäuren nach Hydrolyse nachgewiesen. (J. biol. Chemistry 166. 417—28. Dez. 1946. Madison, Univ., Coll. of Agricult., Dep. of Biochem.)

SCHWAIBOLD. 4596

Masanari Nagaoka, *Über die Oxydation im Organismus*. I. Mitt. *Oxydation von α -Picolin in den verschiedenen Organen*. Die biol. Oxydation des α -Picolins wurde in Durchströmungsverss. an verschied. Organen des Hundes geprüft; die Isolierung der Picolinsäure aus dem Blut wird beschrieben. Es wurde gefunden, daß die Oxydation des α -Picolins in der Niere u. mehr noch in der Leber vor sich geht (Ausbeute 0,1 bzw. 0,2 g); eine Oxydation in Lunge, Magen, Milz u. Darm war nicht nachweisbar. (J. Biochemistry 31. 363—70. Mai 1940. Nagasaki, Univ., Med. Klinik.)

SCHWAIBOLD. 4596

Masanari Nagaoka, *Über die Oxydation im Organismus*. II. Mitt. *Über den Einfluß verschiedener Ernährungsweisen auf die Bildung von α -Pyridinursäure*. (I. vgl. vorst. Ref.) In vergleichenden Verss. an Hunden wurde gefunden, daß die Fähigkeit des Organismus zur Ausscheidung von α -Pyridinursäure im Harn nach Zufuhr von α -Picolinsäure durch

Proteinfettnahrung u. stärker noch durch Hunger verringert wird. Offenbar handelt es sich dabei um eine Störung der Paarung der α -Picolinsäure mit Glykokoll. (J. Biochemistry 31. 409—14. Mai 1940.) SCHWAIBOLD. 4596

H. Warembourg und M. Bocquet, *Die Glucophlyktänie und die lacunare Zuckerspeicherung*. Der Zuckergeh. seröser Fl. von Cantharidinbläschen = Glucophlyktänie (I) läßt Schlüsse auf die Kohlenhydrate im Interstitium zu. Die Werte liegen normalerweise niedriger als die des Blutzuckers, zwischen 0,65—0,95⁰/₁₀₀. Sie sinken im Ödem, während der Blutzucker normal bleibt. Der Diabetiker zeigt große Schwankungen von 0,86 bis 4,32⁰/₁₀₀. Gegenüber der Glykämie liegen die Werte beim schweren Diabetes höher als der Blutzucker u. beim leichten gleich oder niedriger. — Abends wird ein Cantharidinkataplasma (Größe 5—8 cm) auf die Deltoidesgegend aufgelegt, u. morgens wird Blut u. auch seröse Fl. aus den Bläschen entnommen. Außerdem wird der Index der chromierbaren Residualsubstanz (POLONOVSKY) bestimmt. Bei Zuckerbelastung zeigt sich in Begleitung der Hyperglykämie vorübergehend eine Vermehrung der I. Insulin führt bei gesunden Personen zu einer Herabsetzung der I (Angriff des hypoglykäm. Blutes auf die Glucosereserven). Das Gewebe als Reserveorgan spielt eine Rolle im Kohlenhydratstoffwechsel. Die Meth. der I gestattet, Schlüsse auf die Speichervorgänge im Organismus zu ziehen, u. läßt eine Beurteilung der Schwere der diabet. Stoffwechselstörung zu. (Presse méd. 51. 117—18. 13/3. 1943. Lille, Charité.) LANGECKER. 4596

G. Paiseau, R. Hazard, J. Ferrior und Buchmann, *Untersuchung der Lävulosämie bei einigen normalen, diabetischen, lävulosurischen und ikterischen Personen*. Bei n. Personen wird nach Verabreichung von Lävulose nur ein geringer Anstieg (0,16 g auf 1000) mit einem Maximum zwischen 30—60 Min. erreicht. Bei Diabetikern mit gesunder Leber ist die Lävulosämie nicht gestört u. für die Beurteilung des Zustandes der Leber wichtig. Bei Leberkranken schwanken die Resultate. Erst stärkere bzw. längere Zeit bestehende Organveränderungen beeinflussen die Lävulosämie. Bei Lävulosurikern liegen die Werte zwischen 0,5—0,6 g/1000. In einem klin. geheilten Fall lagen die Werte mit 2 Maxima bei 0,28 u. 0,3 g/1000. Bemerkenswert sind die Unterschiede zwischen den Befunden bei Lävulosämie u. Galaktosurie, was mit dem Einfl. endokriner Faktoren bei letzterer zusammenhängt. (Presse méd. 50. 73—75. 21/24. 1. 1942.) LANGECKER. 4596

J. L. Nickerson, B. G. King und H. J. Curtis, *Ein kleines Registrierspirometer*. Das Instrument ist geeignet zum Messen geringer u. schneller Änderungen von Gasvoll., wie sie sich oft bei Unterrs. an Kleintieren ergeben. Ein Spirometer nach KROGH wurde in geeigneter Weise umgebaut, so daß eine Registrierung möglich wurde. (Rev. sci. Instruments 15. 12—13. Jan. 1944. New York, Columbia Univ., Coll. of Phys., Dep. of Physiol.) ROEDER. 4596

H. Laser, *Eine kritische Analyse der Gewebsschnittmethode bei manometrischen Versuchen. Die Wirkung von Schwankungen in der O₂- und CO₂-Tension*. In vergleichenden Verss. an Schnitten u. Brei von Mäuseniere in Ggw. verschied. O₂-Konz. mit u. ohne Zusatz von CO₂ wurde festgestellt, daß die maximale Wirksamkeit u. Einw. auf die Substrate bei Fehlen von CO₂ nur kurze Zeit aufrecht erhalten wird. Durch die Ggw. von CO₂ (5%) wird das Maß der O₂-Aufnahme während mehrerer Stdn. stabilisiert u. die Oxydation von erst später zugesetzten Substraten ermöglicht. Ein relativ gleichmäßiges Verh. des Q_{o₂} ist kein Beweis für eine entsprechende Gleichmäßigkeit anderer Rkk. während der Versuchsdauer. Der Respirationsquotient kann nur in Verss. von kurzer Dauer (15—30 Min.) bestimmt werden, wenn von den Werten eine physiol. Bedeutung erwartet wird. Zwischen der oxydativen Wrkg. von Schnitten u. Brei bestehen erhebliche quantitative u. qualitative Unterschiede, die die Anwendung des letzteren einschränken. Alle diese Umstände müssen demnach bei der Festlegung der physiol. Bedeutung der Ergebnisse derartiger Verss. berücksichtigt werden. (Biochemic. J. 36. 319—35. April 1942. Cambridge, Univ., Moltano Inst.) SCHWAIBOLD. 4596

Charles O. Warren, *Messung von Atmung und Glykolyse einer einzelnen Gewebeprobe in Serum*. Vf. stellte fest, daß mittels der neuen colorimetr. Meth. zur Best. der Milchsäure u. des Verf. der manometr. Messung des O₂-Verbrauchs unter Verwendung von „neutralisiertem“ Serum die Atmung u. Glykolyse eines einzelnen Gewebsstückchens, gegebenenfalls fortlaufend, gemessen werden kann. Die Arbeitsweise wird beschrieben. (Science [New York] 94. 97—98. 25/7. 1941. New York, Cornell Univ., Med. Coll., Dep. Anatomy.) SCHWAIBOLD. 4596

C. Dijkstra, *Der Nachweis einer gestörten Lungenfunktion mittels einer Blutgasanalyse*. Bei der Unters. des Blutes (Mikrobest. des O₂) von Patienten mit Lungentuberkulose wurde gefunden, daß das arterielle Blut bei geringen u. mittleren Lungenschädigungen einen n O₂-Geh. aufweist; bei Fällen mit ausgedehnten bilateralen Schädigungen ist eine mäßige Verringerung vorhanden, die bei Atmung in einem Gasgemisch mit 17% O₂ stärker in

Erscheinung tritt. Durch Kollapstherapie wird der O₂-Geh. des Blutes nicht beeinflusst; bei einigen Fällen mit geringer Abnahme wird diese durch 17% O₂ in der Luft nicht verstärkt. Es wird geschlossen, daß in den geschädigten Lungenteilen kein O₂-Transport mehr stattfindet, aber auch eine entsprechende Verminderung der durchströmenden Blutmenge; bei ausgedehnten Schädigungen kann auch in den restlichen Lungenteilen eine Diffusionsstörung auftreten. (Proc., nederl. Akad. Wetensch. 45. 506—13. Mai 1942.)

SCHWAIBOLD. 4597

M. Loeper, R. Lesobre, P. Breton und R. Baptiste, *Ist Guanidin für nervöse Erscheinungen während einer azotämischen Vergiftung verantwortlich?* Bei der Ekklampsie, einem konvulsiven Zustand mit zweifellos renaler Beteiligung, ist der Guanidin (I)-Geh. im Blut erhöht. Es wurde bei 4 Fällen von Niereninsuffizienz I im Blut nach MAJOR u. WEBER (mit Nitroprussidreagens) bestimmt. Bei einer chron. Nephritis mit Myoklonien war das I im Blut auf 67 mg/Liter erhöht (Normalwert 20 mg/Liter). Bei einer Cystenniere mit 150 mg I je Liter bestanden auch Myoklonien. Hingegen zeigten eine schwere Nephritis u. eine chron. Nephritis bei n. I-Werten keinerlei konvulsiv. Symptome. Nach Ansicht der Vff. ist I für klon. choreat. u. konvulsiv. Erscheinungen im Verlaufe einer Niereninsuffizienz maßgebend. (Presse méd. 51. 585—86. 23/10. 1943. Paris.)

LANGECKER. 4597

A. A. Weech, Dorothea Vann und Rose A. Grillo, *Die Ausscheidung von Bilirubin aus dem Plasma. Ein Maß der Ausscheidungskraft der Leber.* Die grundlegenden Voraussetzungen für die Theorie der Bilirubinausscheidung werden für eine mathemat. Erfassung dieser Theorie herangezogen; die experimentelle Prüfung des Ergebnisses wird beschrieben. Die Geschwindigkeit der Entfernung des intravenös zugeführten Bilirubins aus der Zirkulation kann als „Geschwindigkeitskonstante der Ausscheidung“ ausgewertet werden, die ein Maß der Ausscheidungsfunktion der Leber ergibt. Auf Grund von Verss. an einer Anzahl von Patienten werden vorläufige Grenzwerte für n. Verhältnisse u. für wahrscheinliche u. sichere Funktionsstörung angegeben. (J. clin. Invest. 20. 323—32. Mai 1941. New York, Columbia Univ., Coll. Phys., Dep. Ped.) SCHWAIBOLD. 4597

Torben K. With, *Die Ausscheidung des Bilirubins im Harn und ihre Abhängigkeit vom Serumbilirubin.* Vf. berichtet über die Serum- u. Harnunterss. nach der Meth. von JENDEASSIK u. GEOFF (C. 1938. II. 1454) in 23 Fällen von Hepatitis u. 9 Fällen von Cholelithiasis. Der Schwellenwert für das Vork. von Bilirubin im Harn variierte zwischen 3 u. 9 mg/100 cm³. Bei Ikterus neonatorum betrug der Wert 18 mg/100 cm³. Es wurden im Harn 15—75%, meist jedoch 25—50% der im Serum vorgefundenen Konz. beobachtet; nur bei Cancer pankreatis wurde ein Wert von 100% gefunden. Es besteht kein sicherer Unterschied zwischen Okklusions- u. parenchymatösem Ikterus. Die direkte Rk. hat für die Bilirubinausscheidung im Harn keine Bedeutung. Bilirubin scheint nicht eine Schwellenwertsubstanz im eigentlichen Sinne zu sein, da andere Faktoren als die Serumkonz. entscheidende Bedeutung für die Ausscheidung im Harn haben müssen. (Acta med. scand. 114. 426—41. 1943. Kopenhagen, Univ., Med. Poliklinik.) BAERTICH. 4597

A. Hemingway und A. Schweitzer, *Die Ausscheidung von Diodon durch die isolierte Niere beim Hund.* Die mittlere Verhältniszahl für die Entfernung von Diodon (Diäthanolamin-Salz der 3,5-Dijod-4-pyridon-N-essigsäure) aus dem Plasma durch die isolierte Niere des Hundes beträgt 0,62 bei Plasmaspiegeln von 1—2,5 mg/100 cm³. Dieser Wert liegt niedriger als ähnliche Werte bei der isolierten Niere. Es wird angenommen, daß die Fähigkeit der Nierenzellen, Diodon zu transportieren, im Laufe des Verss. abnimmt, was eventuell durch hormonale Einflüsse bedingt sein kann. (J. Physiology 102. 491—95. 4/4. 1944. Leeds, School of Med., Dep. of Physiol.) BAERTICH. 4597

Heinrich Waelsch, *Plasmal.* Die Konz. von Plasmal (höhere Fettsäurealdehyde) im Ischiadicus von Ratten war 8 Tage nach dessen Durchschneidung deutlich vermindert. Durch eine Modifikation der Bestimmungsmeth. von FEULGEN wurde ein niedriger Blindwert erzielt. (J. biol. Chemistry 140. 136. Juli 1941. New York, Columbia Univ., Coll. Physic., Dep. Neurol.) SCHWAIBOLD. 4597

E₆. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

S. Markees und V. Demole, *p-Aminobenzoesäure als Entgiftungssubstanz.* Die Giftigkeitssteigerung des Papaverins durch Sulfonamide bei der Maus wird experimentell bestätigt u. die Versuchsanordnung durch Kombination mit p-Aminobenzoesäure u. a. physiol. Aminosäuren erweitert. Die Potenzierung kommt nicht zur Auswrkg., wenn genügend freie Aminosäuren zur Verfügung stehen. Diese bilden quasi einen Schutzwall für das Zellprotoplasma. p-Aminobenzoesäure kann eine solche Schutzfunktion, wenn auch in schwächerem Maß, übernehmen, womit nicht gesagt sein soll, daß sie im Makro-

organismus physiologischerweise diese Funktion tatsächlich innehat. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 1. 241—47. 1943. Basel, Hoffmann-La Roche & Co. A. G., Pharmakol. Labor.) HELLMANN. 4608

E. Beccari und L. Belardini, *Die Inaktivierungsgeschwindigkeit des Acetylcholins im isolierten Kaninchendarm*. Es werden zwei prakt. Meßverf. zur biol. Auswertung der Inaktivierungsgeschwindigkeit des *Acetylcholins* beschrieben sowie deren theoret. Grundlagen besprochen. Die Ergebnisse der ersten auf die totale Wirkungszeit begründeten Meth. liegen nur wenig unter denen, die die zweite, die Wirkungsstärke isodynam. Gaben nach verschied. Zeiten vergleichende Meth. liefert. Die erhaltenen Werte sind von derselben Größenordnung, durchschnittlich $2,6 \cdot 10^{-11}$ Mol pro Sek. für den isolierten Kaninchendarm, stimmen also ganz gut überein. — Viele Literaturangaben. (Arch. Scienza biol. 29. 79—104. Mai 1943. Ferrara, Univ., Ist. di Farmacol. e Terapia Generale.)

BARZ. 4608

Edward Hartmann, *Acetylcholin in der Ophthalmologie und bei der Behandlung von Augenschmerzen*. Übersichtsbericht mit anschließender Diskussion. (Arch. Ophthalmology 28. 599—612. Okt. 1942. Riverdale, N. Y.)

BARZ. 4608

Lubomir Sottnr, *Etwas über biogene Amine*. Eigg., Toxizität, pharmakol. Wirkungen, allg. u. physiol. Eigg. u. pharmakol. Anwendung von *Cholin* u. *Muscarin*. (Chem. Listy Vědu Průmysl 37. 238—42. 10/10. 1943.)

ROTTER. 4610

L. de Gennes, D. Mahoudeau und M. Laudat, *Die Acidoketose durch Salicylsäure*. Mitt. von 2 Fällen von Acidoketose nach Salicylatanwendung mit genauer Blut- (Alkalireserve, p_H, Ketonkörper, Glykämie, Harnstoff, Chlorid in Plasma u. Erythrocyten) u. Harnunters. (Eiweiß, Zucker, Ketonkörper, p_H, Cytologie, Salicylsäure): Bei einem Mädchen von 23 Jahren traten anlässlich einer Salicylatanwendung beim ersten polyarthrit. Anfall (4, 6, 8 u. 10 g Salicylat, gelöst in Calcium-Magnesiumthiosulfat, während 7 Tagen) ohne gleichzeitige Bicarbonatanwendung in einigen Tagen Zeichen einer schweren Acidoketose auf mit Purpura u. Hämorrhagien u. anschließend einem schweren Koma, das durch Alkali nicht beeinflusst wurde, wohl aber durch Insulin-Traubenzucker zu bekämpfen war. — Bei einem 47jährigen Alkoholiker kam es im Verlauf einer Natriumsalicylattherapie (6—8 g täglich) bei einer rheumat. Krise zum Auftreten von multiplen Hämorrhagien, völliger Anurie u. schweren psych. Störungen mit tödlichem Koma trotz Alkali-therapie. (Presse méd. 51. 337—38. 26/6. 1943.)

LANGECKER. 4617

Jean Cottet und Jeanne Castets, *Der Gehalt der Körperflüssigkeiten an Sulfonamiden*. Es werden die Bestimmungsmethoden für Blut, Liquor, Gewebe u. Galle mit der Diazotierung nach MARSHALL u. die Verteilung im Organismus an Hand von Literaturangaben unter Berücksichtigung von *Sulfamid*, *Sulfapyridin* u. *Sulfathiazol* beschrieben. Dabei wird bes. die Beziehung zwischen Dosis u. erreichbarem Blutspiegel u. die Beziehungen zwischen Geh. im Liquor u. der Harnausscheidung berücksichtigt. (Presse méd. 50. 554—55. 5/9. 1942.)

LANGECKER. 4619

Walter A. Stryker, *Die Resorption von Paraffinöl („Mineralöl“) im Darm*. In Unters. an Ratten, Kaninchen u. Meerschweinchen mit langdauernder Zufuhr von „Mineralöl“ (Laxativ) u. durch Beobachtungen bei Menschen (Sektionsmaterial), die dieses Mittel gebraucht hatten, wurde festgestellt, daß das Öl in kleinen Mengen resorbiert wird (Nachw. in Lymphknoten, Darmmucosa, Leber u. Milz). Eine dem Paraffinöl ähnliche Substanz konnte aus dem Unverseifbaren dieser Organe isoliert werden. Das Öl verhält sich als Fremdkörper in den Geweben u. verursacht eine typ. Rk., gekennzeichnet durch chron. Entzündung mit Riesenzellen. Pathophysiol. Wirkungen dieser Ablagerungen wurden in diesen Unters. nicht nachgewiesen. (Arch. Pathology 31. 670—92. Juni 1941. Chicago, Univ., Dep. Pathol.)

SCHWAIBOLD. 4620

A. H. Douthwaite, *Behandlung der Achalasia der Cardia mit Nitriten*. Nach kurzer Diskussion der möglichen Ursachen des Krankheitsbildes werden therapeut. Verss. bei Achalasia der Cardia mitgeteilt. *Atropinsulfat* erwies sich als wirkungslos, ebenso *Eumydrin* in Gaben von 6—8 mg alle 4 Stunden. Inhalation von *Amylnitrit* führte zu röntgenolog. nachweisbarer Erschlaffung der Cardia u. zum Einfließen vorher zurückgehaltenen Kontrastbreis in den Magen. Obwohl die akute Wrkg. rasch nachläßt, sind die Patienten nach einer Inhalation für 24 Stdn. u. mehr beschwerdefrei. *Nitroglycerin* bewirkte bei Einnahme vor den Mahlzeiten geringe oder keine Erleichterung. Der Erfolg der *Amylnitrit*-Inhalation wird mit dem der üblichen Hg-Bougie-Behandlung verglichen. Für die *Amylnitrit*-Behandlung eignen sich vorwiegend frische Fälle, während chron. Fälle weniger sicher beeinflusst werden. (Lancet 245. 353—54. 18/9. 1943. London, Guy's Hosp.)

JUNKMANN. 4623

Ernst Fischer, *Prophylaxe gegen die letale Höhenginwirkung mit Hilfe eines Digitalisglykosids (Gitalin)*. Verabreicht man Mäusen intraperitoneal Dosen von 5—10 γ Gitalin,

so zeigt sich eine starke prophylakt. Wrkg. gegen die schwere akute Anoxämie, die in Höhen von 30—34000 ft. auftritt. Der Schutz wirkt sich bei diesen Höhen für eine Zeit von 30 Stdn. nach der Injektion aus. (Amer. Heart J. 21. 545—50. Mai 1941. Med. Coll. of Virg., Dep. of Physiol. and Pharmacol.) BAERTICH. 4623

Alberto Garello Cantoni, *Über die biologische Wirkung von Kobalt und Nickel*. Verwendet wurden die Asparaginverb. des Co u. des Ni in feinsten Suspension in 35%ig. Glucoselösung. Bei gleichzeitiger Anwendung von Ca-Gaben konnten gute Wirkungen bei allen Lungenaffektionen vor allem tuberkulöser Art erzielt werden. Anwendung endovenös. (Atti R. Accad. Ligure Sci. Lettere 1. 161—72. April-Juni 1941.) GRIMME. 4626

E. M. Lourie, *Behandlung der Schlafkrankheit in Sierra Leone*. Bericht über Behandlung von 3200 Patienten des Kailahun-Distrikts mit Antrypol (I), Tryparsamid (II), Pentamidin (III), Propamidin (IV) u. Stilbamidin (V). I (in 1g-Dosen) u. II (in 2g-Dosen) wurden allein oder nacheinander in 5 Tage-Abständen gegeben. Im letzteren Falle war die tox. Wrkg. größer; sie läßt sich anscheinend mildern, wenn 5—7 Wochen vor Behandlungsbeginn eine einmalige II-Dosis verabfolgt wird. Ein Vorteil der Diamidine ist es, daß sie täglich gegeben werden können (maximal 100 mg III 12 Tage lang). Nach diesen Mitteln wurden kurzzeitig schwere Nebenwirkungen, gepaart mit Blutdruckabfall, beobachtet, die aber regelmäßig nach $\frac{1}{2}$ Std. abklangen. Spätwirkungen wie nach den erstgenannten Mitteln wurden (bei den allerdings geringen angewandten Dosen) nicht beobachtet. — Die Änderung der Zellenzahl in der Cerebrospinal-Fl. ermöglichte die Abschätzung der therapeut. Wirkung. Starker Abfall wurde 4—5 Monate nach II- u. II-I-Behandlung in 64—93% u. nach III nur in 8—30% der Fälle beobachtet, andererseits mindestens eine Verdoppelung der Zellenzahl in 29% der mit V behandelten Fälle; die entsprechenden %-Sätze für I, II u. III-IV liegen bei 10,5—6 u. fast 0. — Im Frühstadium ist die Heilwrkg. von III u. IV nicht geringer als die von II bzw. II + I (80—95% Heilung), während V viel geringeren Wert hat, (höchstens 53% Genesene). Im Spätstadium ist II wesentlich wirkungsvoller als die 3 Diamidine. (Ann. trop. Med. Parasitol. 36. 113—31. 30/9. 1942.) SCHENCK. 4627

Henri Vignes, *Geburtshilfliche Anwendung von Mutterkornzubereitungen, speziell des Ergometrins*. Es werden die Indikationen für Mutterkorn mit der des *Ergometrins* (I) verglichen. Hinsichtlich der Auslösung eines Aborts sind Mutterkorn u. I absol. vergleichbar. Bei Laboratoriumstieren wurde inkonstant Abort erzielt. Bei der Auslösung einer vorzeitigen Geburt erwies sich I nicht immer als günstig. Bei der Anwendung zur Verstärkung der Wehen sind auch Fälle von Uteruskontraktur, Eklampsie u. Hämorrhagien des Neugeborenen vorgekommen. Die Indikation zur Ausstoßung der Placenta ist gefährlich. Zur Blutstillung wird es vor dem Kaiserschnitt sowie bei Cervicalrissen u. hypotonen Blutungen, nicht aber bei Placentarretention, Vaginalverletzung oder Gerinnungsstörung gegeben. Zur Vermeidung der Uteruskontraktur wird die kombinierte Anwendung mit Papaverin u. Chinin empfohlen. (Presse méd. 51. 49—50. 6/2. 1943.) LANGECKER. 4628

J. Beattie und J. Marshall, *Methionin in der Behandlung von Leberschäden*. Kurze Mitt. über gute Erfolge der Anwendung von *Methionin* oder von mit *Methionin* u. *Cystin* angereicherter *Caseinhydrolysat* bei der Verhütung von *Salvarsan*ikterusfällen, bei der Behandlung der *Hepatitis epidemica* u. bes. bei der Behandlung des Ikterus gravis. (Nature [London] 153. 525—26. 29/4. 1944. London, Royal Coll. of Surgeons, Bernhard Baron Res. Labor.) JUNKMANN. 4628

Miles Atkinson, *Beobachtungen über die Ätiologie und Behandlung von Ménières Syndrom*. Zusammenfassender Bericht, bes. auch über neue eigene Beobachtungen: Der Mechanismus der Störung (allerg. Gruppe, vasokonstriktor. Gruppe), Differentialdiagnose, Behandlung (Nicotinsäure, Thiamin u. sonstige Behandlungsweise). (J. Amer. med. Assoc. 116. 1753—60. 19/4. 1941. New York, Hosp., Dep. Surg.) SCHWAIBOLD. 4628

Lambert Rogers, *Erfahrungen bei der Behandlung von peripheren Nervenschädigungen mit Amnioplastin*. Auf Grund der chirurg. Erfahrungen mit dieser Membran bei einer Reihe von Fällen, die gekennzeichnet werden, wird festgestellt, daß sie ein geeignetes Material zur Isolierung von nervösen Elementen, z. B. bei Einklemmung in Narbengewebe, zur Schmerzbesichtigung u. Wiederherst. der Funktion darstellt. (Brit. med. J. 1941. I. 587—89. 19/4. 1941. Univ. of Wales.) SCHWAIBOLD. 4628

Heinrich Fincke, *Der „status nascendi“ chemischer Verbindungen als unzulässige Erklärung besonderer physiologischer Wirkungen*. Vf. macht darauf aufmerksam, daß die vielfach vertretene Anschauung, die physiol. Wrkg. von Phosgen oder brennendem weißem P sei durch die bes. hohe Aktivität abgespaltener HCl oder etwa der aus P gebildeten H_3PO_4 in *status nascendi* bedingt, irrig u. irreführend ist. Der Begriff des *status nascens* ist auf jene Fälle zu beschränken, wo zweiatomige Elemente in Freiheit gesetzt werden, wobei für kurze Zeit die bes. reaktionsfähigen Atome vorliegen. (Chemiker-Ztg. 67. 231. 14/7. 1943. Köln.) JUNKMANN. 4650

Andrée Roche und Marcel Mourgue, Strontiumrachitis und Demineralisation der langen Knochen bei ausgewachsenen Tieren. Bei ausgewachsenen Ratten stellten Vff. fest, daß bei der durch Sr verursachten Rachitis eine allg. Demineralisierung eintritt (Verminderung des Verhältnisses P:N), obwohl nur örtlich begrenzte Schädigungen nachweisbar sind; an diesen Stellen ist jedoch auch der Mineralverlust am größten. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 130. 1136—38. 1939. Marseille, Fac. méd., Labor. chim. biol.)
SCHWAIBOLD. 4650

Maurice Loeper, Jean Cottet und André Varay, Niere und Kohlenoxyd. Die nach CO-Einw. auftretenden vorübergehenden Azotämien sind hinsichtlich Genese Gegenstand der Diskussion. Verss.: 7 Meerschweinchen wurden täglich während 1—4 Wochen schweren CO-Vergiftungen ausgesetzt u. zeigten außer einer Azotämie keine Zeichen einer Hämaturie, Cylindrurie oder Albuminurie; histolog. Unters. ergaben diffuse Kongestion mit stellenweisen Hämorrhagien. Beim Hund kommt es unter akuter Leuchtgasvergiftung zur Abnahme des Nierenvol., Abnahme des Blutdrucks u. Oligurie bis Anurie. Es wird die Auffassung vertreten, daß es sich um eine anoxäm. u. vasomotor. bedingte Azotämie handelt. (Presse méd. 51. 661—62. 4/12. 1943. Paris.)
LANGHECKER. 4650

Hans Brockmann, Lichtkrankheiten durch fluoreszierende Pflanzenfarbstoffe. Inhaltlich ident. mit der C. 1944. I. 169 referierten Arbeit. (Chemiker-Ztg. 68. 147—48. 16/8. 1944. Posen, Univ.)
BARZ. 4650

R. B. Lal, S. P. Mukherji, S. C. Roy und G. Sankaran, Untersuchungen über die Epidemiologie der epidemischen Wassersucht. 8. Mitt. Studien über die Natur und die Herkunft gewisser (toxischer) Substanzen in den Zufahren von Senföl in Zusammenhang mit den Ausbrüchen der epidemischen Wassersucht. (Vgl. Indian J. med. Res. 25. [1937.] 239.) Frühere Unters. hatten die Ggw. einer tox. Substanz in Senföl als Ursache der epidem. Wassersucht wahrscheinlich gemacht. Fütterungsverss. an Ratten, Injektionsverss. an Affen erwiesen sich als wenig geeignet zur Erkennung tox. Öle. Einreibungen in die skarifizierte menschliche Haut dagegen ließen verwertbare Rkk. erkennen. Durch 2 chem. Rkk. waren die tox. Öle ebenfalls zu erkennen: beim Durchschütteln mit Salpetersäure orangerote Färbung der wss. Phase; Erhitzen einer Probe mit Eisessig u. 3%ig. Cupriacetat auf dem Wasserbad durch 15 Min. führt zu Nd. u. Verfärbung der wss. Phase von blau nach grün. Die 1%ig. alkoh. Lsg. der tox. Öle zeigte zwischen 2900 u. 2600 Å ein breites Absorptionsband mit einem Maximum bei 2750 Å. Im UV-Licht zeigten die tox. Öle eine charakterist. bläulichviolette Fluoreszenz. Diese Rkk., bes. die letztere, sind zur Erkennung tox. Öle geeignet, wie Unterss. an einer größeren Anzahl von Proben bestätigen. Die weitere Unters. machte es wahrscheinlich, daß die tox. Öle aus Saaten stammen, die mit *Argemone mexicana* verunreinigt sind. Dafür sprechen besondere spektrophotometr. Unterss. des Öls dieser Droge u. die Absorption der tox. Öle. Der Geh. an reduzierender Substanz (Permanganat) war bei tox. Ölen größer als bei nichttox., ebenso war der N-Geh. erhöht. Aus tox. Öl u. aus *Argemoneöl* konnte nach Verseifung im Umverseifbaren eine *kryst. Substanz*, F. 185°, isoliert werden, die jedoch nicht tox. war. (Indian J. med. Res. 27. 207—24. Juli 1939. Calcutta, All-Indian Inst. of Public Health and Hygiene Inst.)
JUNKMANN. 4650

Descusses, Ein Vorfall im Verlauf einer intensiven Strychninbehandlung durch intravenöse Injektionen. Bei einem Kranken mit Zeichen phys. u. psych. Asthenie traten nach steigenden Dosen von Strychninsulfat (1—8 mg), das, in zweitägigen Abständen intravenös injiziert, gut vertragen wurde, nach 3tägiger Unterbrechung nach der Injektion von 10 mg Vergiftungserscheinungen auf. Mit Rücksicht auf das 3tägige Intervall kann nicht von Akkumulation gesprochen werden. 300 mg *Gardenal* konnten den Vergiftungszustand nicht beeinflussen. Nach ca. 6 Stdn. war der Kranke jedoch wiederhergestellt. (Ann. Méd. légale Criminol. Police sci., Méd. soc., Toxicol. 23. 165—67. Nov./Dez. 1943.)
LANGHECKER. 4650

G. B. West, Toxizität von Adrenalin. Lsgg. von *Adrenalin* (I) 1:1000 in verd. HCl (pH 3,0) mit einem Zusatz von 0,1% *Kaliummetabisulfid* werden vor u. nach 30 Min. dauerndem Erhitzen in verschlossener Ampulle auf 115° auf ihre Toxizität untersucht. Die mittleren tödlichen Dosen für Ratten subcutan u. für Frösche () in den Lymphsack waren in mg je kg für I ohne Zusatz 12 (75), für I mit *Kaliummetabisulfid* 6,0 (30) u. nach dem Erhitzen 14 (60). (Nature [London] 155. 20. 6/1. 1945. London, Coll. of the Pharmac. Soc.)
JUNKMANN. 4650

F. Pharmazie. Desinfektion.

Enid C. Plante und K. L. Sutherland, Die physikalische Chemie der Flotation. Trennung des Mutterkorns vom Roggen. Mutterkorn (*Claviceps purpurea* Tulasne) gedeiht auf Wirtspflanzen, gewöhnlich Roggen. Es enthält bestimmte Alkaloide, die für die Medizin äußerst

Schering A. G., Deutschland, *Herstellung von Endoperoxyden des Ascaridoltyps*. Man setzt α -Terpinen (I) oder I-haltige Gemische zusammen mit O_2 oder O_2 -haltigen Gasgemischen, wie Luft, der Einw. von Sonnenlicht oder anderen wirksamen Strahlen in Ggw. eines die Sauerstoffanlagerung sensibilisierenden Stoffes, bes. eines in eine Leukoverb. überföhrbaren Farbstoffes, wie Eosin, Chlorophyll, Pinacyanol, aus. Die Gesamtausbeute an Endoperoxyden hängt von der Wahl des Ausgangsstoffes ab; so gewinnt man aus hochprozentigen I-Präparaten ein rohes *Ascaridol* (II) vom F. -14 bis -10° , das beim Umkrystallisieren reines II vom F. $+2^\circ$ ergibt. Um die Bldg. von höhermol. Peroxyden zu verhindern, arbeitet man vorzugsweise bei starker Verdünnung, bes. in A., Isopropanol, Toluol oder Benzol. Bei höheren Konz. empfiehlt sich der Zusatz von Polymerisationsinhibitoren, wie Toluol. Die Rk. wird bei n. Temp. ausgeführt u. durch Röhren, Schütteln, Einleiten von O_2 oder Luft, Anwendung von erhöhtem Druck beschleunigt. Als Lichtquelle dient z. B. eine OSRAM-Nitralampe von 200 Watt. — 1 (Teil) I wird mit 200 A. in Ggw. von 0,001 Eosin u. von O_2 unter Belichtung bei n. Druck geschüttelt, das Lösungsm. nach beendeter Absorption bei 12 mm Hg u. der Rückstand bei 0,7 mm Hg u. $40-80^\circ$ destilliert. 0,37 Teile Endoperoxyd. — Weitere Beispiele. — Die Prodd. sind *Wurmvertilgungsmittel*. (F. P. 906 347 vom 20/6. 1942, ausg. 31/12. 1945. D. Prior. 21/6. 1941.) DONLE. 4807

Wm. P. Poythress & Co., Inc., übert. von: **Andrew G. Richardson**, Richmond, Va., V. St. A., *Antispasmodisch wirkende Verbindungen* stellen di-N-substituierte Aminoäthylester von Diphenylthioessigsäure von der allg. Formel $(C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot COS \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot R$ dar, wobei R eine Aminogruppe darstellt, deren H-Atome durch Äthyl-, Morpholin- oder Piperidringgruppen substituiert sind. Ein Beispiel dafür ist *2-Diäthylaminoäthyl-diphenylmercaptoacetat*, F. $82-85^\circ$, das man aus Diphenylacetylchlorid über Diphenylmercaptoessigsäure, F. $55-58^\circ$, u. 2-Chloräthyl-diphenylmercaptoacetat, F. $45-47^\circ$, gewinnen kann. Die gleiche Wrkg. besitzen *2-Morpholinoaminoäthyl-diphenylmercaptoacetat \cdot HCl*, F. $194-196^\circ$, u. *2-Piperidinoaminoäthyl-diphenylmercaptoacetat \cdot HCl*, F. $210-212^\circ$. (A. P. 2 390 555 vom 3/8. 1943, ausg. 11/12. 1945.) KALIX. 4807

Soc. Belge de l'Azote et des Produits Chimiques du Marly (S. A.), Belgien, *Herstellung haltbarer hämostatischer Derivate von Adrenochrom (N-Methyl-3-oxy-2,3-dihydro-5,6-chinonindol)*. Durch Umsetzung mit aminogruppenhaltigen Ketonreagenzien werden das *Monoxim*, das *Monosemicarbazon*, das *Monophenylhydrazon* u. die *Mononitrophenylhydrazone* gewonnen. Ihre isoton. u. gepufferten Lsgg., z. B. in W., eignen sich für subcutane oder intravenöse Injektion. — Beispiel für die Oxydation von Adrenalin mit Ag_2O zu Adrenochrom u. Herst. des *Monosemicarbazondihydrats*, F. 203° (Zers.) (F. P. 910 569 vom 2/5. 1945, ausg. 12/6. 1946. Belg. Prior. 29/11. 1943.) DONLE. 4807

Zrahia Louis Fassina, Frankreich, *Photochemische Reaktionen*. Das Verf. des Hauptpatents, bei dem durch Einw. von UV-Licht auf ein Gemisch von 4 Komponenten, bes. von Metalloxyden in einem geschlossenen Gefäß eine chem. Rk. hervorgerufen wird, die ein monochromat., aktin. Licht erzeugt, wird dahingehend verbessert, daß das Gefäß während der ganzen Dauer der Rk. geschüttelt wird, so daß der pulverförmige Inhalt immer von neuem gut gemischt wird. Dadurch wird die Rk. verstärkt u. das ausgesandte monochromat. Licht intensiver. Dieses ist bes. zu Vitaminisierungsverff. geeignet. (F. P. 53 401 vom 15/2. 1941, ausg. 10/1. 1946. Zusatz zu F. P. 904 076; vgl. C. 1946. I. 1776.) KALIX. 4809

A. S. Ferrosan, Dänemark, *Extraktion eines 7-Dehydrocholesterin enthaltenden Sterin-gemisches aus Mollusken (Muscheln)* mit einem mit W. in keinem Verhältnis mischbaren Sterinlösungsm., dad. gek., daß man, anstatt direkt die Muscheln eine Lsg., die man aus den vorzugsweise nicht entschalten Muscheln durch Behandlung mit alkoh. Alkali gewonnen hat, mit diesem Lösungsm., z. B. Ae., erschöpfend extrahiert. Die Lsg. kann vor der Extrahierung im Vakuum eingedampft u., gegebenenfalls unter Zusatz von W. oder A., auf einen Alkoholgeh. von ca. 25% gebracht werden. Der Auszug wird, allenfalls nach Waschen mit W. u. Entfernung des W., zur Trockne gedampft, der Rückstand in einem geeigneten Lösungsm. gelöst, die Lsg. zur Krystallisation gebracht u. das Krystallat ein- oder mehrmals aus A. krystallisiert. *Provitamin-D₃-haltige* Produkte. — Beispiel. (F. P. 898 615 vom 6/10. 1943, ausg. 27/4. 1945. Dän. Prior. 18/5. 1942.) DONLE. 4809

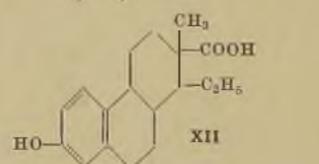
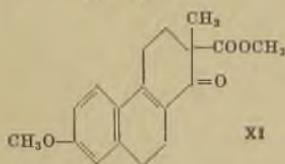
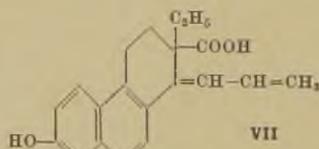
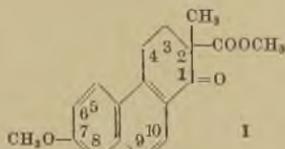
Schering Akt.-Ges., Deutschland, *Reinigung von Prolactinpräparaten*. Man erhält das Hormon in sehr großer Reinheit, wenn man Prolactinpräpp. von mindestens 6 RIDDLE-Einheiten pro mg mit wss., 10–20% Pyridin enthaltenden Lsgg. behandelt u. das Hormon aus diesen Lsgg. in an sich bekannter Weise, am vorteilhaftesten mit Aceton, ausfällt. Durch diese Behandlung werden mehr als 90% des rohen Prolactins in Form eines weißen Pulvers mit 12–15 RIDDLE-Einheiten pro mg erhalten. Das Ausgangsprod. erhält man in vorteilhafter Weise wie folgt: Ein aus der Hypophyse, dem Harn schwangerer

Frauen oder der Leber isoliertes Rohprod. unterwirft man zuerst zwecks Entfernung von das Hormon begleitenden Elektrolyten einer Dialyse u. behandelt dann bis zu einem pH -Wert von 2,5—3,0 mit Essigsäure. Die nicht gelösten, in feinsten Verteilung vorhandenen inakt. Substanzen werden nun durch Zugabe von Elektrolyten, z. B. K-Acetat, die auf das Prolactin keinen Einfl. ausüben können, u. ein inertes, mit W. mischbares Lösungsm., wie Aceton, A. oder Dioxan, ausgeflockt. Die Konz. des Lösungsm. muß dabei so gewählt werden, daß das Prolactin nicht ausfällt (bei Aceton eine Konz. von z. B. 50%). Darauf erfolgt die Ausfällung des Hormons aus der Lsg. mit Aceton. Die so erhaltenen Prolactinpräpp. oder Präpp. ähnlicher Reinheit behandelt man dann in der oben beschriebenen Weise mit wss. Pyridinlsg., indem man 10 g des Prolactinpräp. 1 Stde. mit 100 cm³ einer wss. 10%ig. Pyridinlsg. verrührt, 0,5 g K-Acetat hinzufügt, die unlösl. Teile durch Zentrifugieren entfernt u. das Hormon mit Aceton ausfällt. Die unlösl. Teile behandelt man von neuem auf dieselbe Weise u. erhält schließlich nach Vereinigung sämtlicher Acetonfällungen, die mit Aceton u. dann mit Ae. gewaschen u. schließlich getrocknet werden, 5 g reines Prolactin mit 12—15 RIDDLE-Einheiten pro mg. (F. P. 893 227 vom 11/2. 1942, ausg. 2/6. 1944. D. Prior. 24/2. 1941.) ROICK. 4809

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Holland, *Entfernen von Brom aus organischen Verbindungen*, die Br an benachbarten C-Atomen gebunden enthalten. Man arbeitet gegebenenfalls bei erhöhten Temp. u. versetzt die Br-Verb. zur Entfernung des Br mit einem Jodid u. einer Substanz, die das aus dem Jodid entwickelte freie J zu binden vermag. Diese J-bindende Substanz kann ein reduzierendes Salz, z. B. ein Hyposulfit, ein Sulfit, ein Hydrosulfit, ein Phosphit, oder auch ein Metall, wie Mg, Zn oder Fe in Pulverform, sein, Substanzen, die aus dem freigemachten J Jodide bilden, die wiederum an der Abscheidung des Br teilzunehmen vermögen. Diese Arbeitsweise ermöglicht es, mit einem viel geringeren Jodid-Zusatz auszukommen als der entsprechenden Menge der organ. Br-Verb. entspricht. So genügt es, um Br mit Na-Jodid in Ggw. eines Na-Hyposulfit. überschusses abzutrennen, daß nur 20% der theoret. erforderlichen Menge NaJ zugegeben werden, wodurch auch die Reaktionsgeschwindigkeit prakt. nicht beeinflusst wird. Man arbeitet weiter vorteilhaft in Ggw. geeigneter Lösungsmittel, die für die Schnelligkeit der Br-Abtrennung von großem Einfl. sind u. Nebenrkk. der zugesetzten J-bindenden reduzierenden Substanzen verhindern. Die Verwendung von Aceton hat sich hierbei als bes. vorteilhaft erwiesen. Das Verf. ist bes. anwendbar zur Abtrennung von Br aus bromierten Verbb. der *Steroidreihe* beim Aufbau von z. B. *Hormonen*. — In ein Gemisch von 10 (g) *Dibromcholesterin* (F. 112—114°) u. 200 cm³ Aceton trägt man 300 mg NaJ (d. h. 5,45% der theoret. erforderlichen Menge) u. 10 Na₂S₂O₃·5H₂O (theoret. erforderliche Menge 9,09 g), fein gepulvert, ein. Man rührt 15 Stdn. bei Raumtemp., filtriert, wäscht mit Aceton, verd. die Acetonlsg. mit W., saugt den ausgefallenen Nd. ab u. trocknet ihn. Man erhält 6,37 (90% der Theorie) *Cholesterin*, F. 146—147°. — Eine Lsg. von 8 *Dibromzimsäure* (F. 199—200°) in 100 cm³ Aceton versetzt man mit 400 mg NaJ (d. h. 5,13% der theoret. erforderlichen Menge) u. 5 Eisenpulver (theoret. erforderliche Menge 1,45 g), rührt 6 Stdn. bei Raumtemp., verd. mit W., schüttelt mit Ae., wäscht die äther. Lsg. mit verd. HCl u. W., trocknet über Na-Sulfat u. treibt den Ae. ab. Man erhält 3,58 *Zimsäure* (93% der Theorie), F. 132—133°. — 2 weitere Beispiele. (F. P. 900 732 vom 20/12. 1943, ausg. 6/7. 1945. Holl. Prior. 22/12. 1942.) ROICK. 4809

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von Oxyhydrophenanthrencarbonsäuren oder ihren Derivaten*. Man setzt 1-Ketohydrophenanthrene, die in 2-Stellung einen KW-stoff-Rest sowie ein funktionelles Deriv. einer Carboxylgruppe u. in 7-Stellung eine freie phenol. Oxygruppe oder einen in eine solche Gruppe überführbaren Substituenten tragen, mit einer zur Einführung eines KW-stoff-Restes in 1-Stellung geeigneten Organometallverb. um, spaltet direkt oder indirekt die neue tert. Oxygruppe aus Stellung 1 ab, wandelt gegebenenfalls die Carbonsäurederivatgruppe der Stellung 2 in eine freie Carboxylgruppe u./oder den Substituenten der Stellung 7 in eine freie Oxygruppe um u. hydriert nichtaromat., zwischen C-Atomen befindliche Mehrfachbindungen nach der Umsetzung mit der Organometallverb. in beliebiger Phase des Verfahrens. Die Carboxylgruppen der Prodd. können in Estergruppen oder Salzgruppen übergeführt, die phenol. Oxygruppen verestert oder veräthert werden. Das Verf. kann in vielen Varianten durchgeführt werden. *Die Prodd. haben östrogene Wrkg. u. können parenteral wie oral appliziert werden.* — Z. B. gibt man zu einer GRIGNARD-Lsg. von 1 (Teil) Mg u. 12 C₂H₅Br in 80 absol. Ae. möglichst schnell 8 Teile 7-Methoxy-1-oxo-2-carbomethoxy-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (I) in 50 Bzl., erhitzt das Gemisch nach einiger Zeit am Rückfluß zum Sieden, zers. mit einer eisgekühlten NH₄Cl-Lsg., extrahiert mit Ae., dampft ein u. kryst. den Rückstand aus Alkohol. 7-Methoxy-1-äthyl-1-oxy-2-carbomethoxy-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (III), F. 151—152°. In analoger Weise die Carbäthoxyverb. (II), F. 149—150°; diese Verb. auch durch Rk. von 7-Methoxy-1-oxo-2-carbäthoxy-

2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren mit einer Lsg. von Na- oder K-Acetylid in fl. NH_3 oder tert. Amylalkohol, Hydrierung des 7-Methoxy-1-äthynyl-1-oxo-2-carbäthoxy-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrens (Isomerenmischung vom F. 133°) bis zur Absorption von 2 Mol H_2 , Zerlegung des Gemisches der zwei isomeren Carbinole, von denen das eine mit II ident. ist, das andere einen F. von 108—109° hat. III wird durch Erhitzen in CHCl_3 bei Ggw. von etwas J_2 in 7-Methoxy-1-äthyliden-2-carbomethoxy-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren (VI), F. 125—128°, übergeführt, dann diese Verb. zu 7-Methoxy-1-äthyl-2-carbomethoxy-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren hydriert u. hieraus durch Hydrolyse 7-Methoxy-1-äthyl-2-carboxy-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren (IV), F. 225—228°, u. schließlich 7-Oxy-1-äthyl-2-carboxy-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren (V), F. 201 bis 203°, gewonnen. Als Ausgangsstoff für die Hydrolyse kann auch 7-Methoxy-1-äthyliden-2-carbäthoxy-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren dienen; Hydrierung der entstehenden freien Carbonsäure führt zu IV. V, das starke Follikelhormonwirkg. hat, kann in 7-Stellung mit Propion-, Stearin-, Benzoesäure usw. verestert oder in das Glucosid übergeführt werden; gleichzeitig oder anschließend läßt sich auch die Carboxylgruppe der 2-Stellung verestern. 7-Oxy-1-äthyl-2-carbomethoxy-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren. F. 86—88°; entsprechende 7-Benzoyloxyverb., F. 126—128°, u. 7-Propionyloxyverb., F. 88—89°. — Aus VI durch 8—10std. Erhitzen mit KOH u. A. auf 200—210° 7-Oxy-1-äthyliden-2-carboxy-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren, F. 176—182° (Zers.); Hydrierung führt zu V. — Aus I u. CH_2MgJ 7-Methoxy-1-oxo-1.2-dimethyl-2-carbomethoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren, dann bei Behandlung mit wasserfreier HCOOH 7-Methoxy-1-methylen-2-carbomethoxy-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren, F. 97—98°. Hydrierung zu 7-Methoxy-1.2-dimethyl-2-carbomethoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren; Kalischmelze ergibt 7-Methoxy-1.2-dimethyl-2-carboxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren; Hydrolyse mit HCl in Eisessig 7-Oxy-1.2-dimethyl-2-carboxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren, F. 244°. — Aus 7-Äthoxy-1-oxo-2-carbäthoxy-2-äthyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren (X) (das durch Äthylierung von 7-Äthoxy-1-oxo-2-carbäthoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren mit C_2H_5 u. Alkaliäthylat in Bzl. erhalten wird) u. Allyl-MgBr 7-Äthoxy-1-oxo-1-allyl-2-carbäthoxy-2-äthyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren (IX). Mit POCl_3 in Pyridin 7-Äthoxy-1-allyliden-2-carbäthoxy-2-äthyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren (VIII), das zu 7-Oxy-1-allyliden-2-carboxy-2-äthyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren (VII) hydrolysiert werden kann. Hydrierung von VIII zu 7-Äthoxy-1-propyl-2-carbäthoxy-2-äthyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren; hieraus durch Hydrolyse 7-Oxy-1-propyl-2-carboxy-2-äthyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren. Diese Verb. auch durch Hydrierung von 7-Oxy-1-allyliden-2-carboxy-2-äthyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren; oder durch Hydrierung von IX, Abspaltung von W., Hydrierung u. Hydrolyse (wobei 7-Oxy-1-propyliden-2-carboxy-2-äthyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren als Zwischenprod. auftritt); oder aus X u. Propyl-MgBr. — Aus 7-Methoxy-1-oxo-2-carbomethoxy-2-methyl-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren (XI) u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ 7-Methoxy-1-oxo-1-äthyl-2-carbomethoxy-2-methyl-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren, dann 7-Methoxy-1-äthyliden-2-carbomethoxy-2-methyl-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren, 7-Methyl-1-äthyl-2-carbomethoxy-2-methyloctahydrophenanthren u. 7-Oxy-1-äthyl-2-carboxy-2-methyloctahydrophenanthren (XII), F. 190°. Diese



Verb. auch aus 7-Methoxy-1-oxo-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren über das 2-Glyoxalat durch Abspaltung von CO u. Methylierung in 2-Stellung; oder aus 7-Methoxy-1-oxo-2-carbomethoxy-2-methyloctahydrophenanthren oder anderen Carbonsäurederiv., z. B. dem Nitril. XII gibt wirksame Ester, z. B. das 7-Butyrat, 7-Palmitat oder 7-Benzolat. Wünscht man wss. Lsgg. anzuwenden oder Depots anzulegen, so verwendet man die Prodd. als Alkali-, Erdalkali-, NH_4 -Salze usw. — Aus 7-Methoxy-1-oxo-2-carbäthoxy-2-äthyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ ein Carbinol vom F. 128°, dann 7-Methoxy-1-äthyliden-2-carbäthoxy-2-äthyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren, F. 148°, dann die ungesätt., freie Säure

vom F. 188^o, dann 7-Methoxy-1.2-diäthyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure, F. ca. 174^o, dann 7-Oxy-1.2-diäthyl-2-carboxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren, F. 188 bis 189^o. — Weitere Prodd. sind: 7-Oxy-1-methyl-2-carboxy-2-äthyl-, 7-Oxy-1-propyl-2-carboxy-2-äthyl-, 7-Oxy-1-propylen-2-carboxy-2-äthyl-, 7-Oxy-1-äthyl-2-carboxy-2-propyl-, 7-Oxy-1-propyl-2-carboxy-2-propyl-, 7-Oxy-1-methyl-2-carboxy-2-propyl-, 7-Oxy-1-benzyl-2-carboxy-2-methyl-, 7-Acetoxy-1-äthyl-2-carboxy-2-methyl-, 7-Propionyloxy-1-äthyl-2-carboxy-2-methyl-, 7-Benzoyloxy-1-äthyl-2-carboxy-2-methyl-, 7-Propionyloxy-1-äthyl-2-carboxy-2-äthyl-, 7-Benzoyloxy-1-äthyl-2-carboxy-2-äthyl-, 7-Propionyloxy-1-methyl-2-carboxy-2-methyl-, 7-Benzoyloxy-1-methyl-2-carboxy-2-methyl-, 7-Oxy-1-methyl-2-carbäthoxy-2-methyl-, 7-Propionyloxy-1-methyl-2-carbäthoxy-2-methyl-, 7-Benzoyloxy-1-methyl-2-carbäthoxy-2-äthyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren. — Die Ausgangsstoffe können beliebige ster. Konfiguration haben. (F. P. 905 640 vom 5/7. 1944, ausg. 10/12. 1945. Schwz. Priorr. 10./1. 4/4. u. 19/5. 1944.)

DONLE 4809

Tadeu Reichstein, Schweiz, *Herstellung von Verbindungen aus der Reihe der Nebennierenrindenhormone*. Verbb. der Cyclopentanopolyhydrophenanthrenreihe, die mindestens in 3-Stellung eine freie, kerngebundene OH-Gruppe u. in 17-Stellung eine in α -Stellung zur Ketogruppe mindestens ein H-Atom tragende Acylgruppe u. in 11-Stellung entweder eine Oxo- oder OH-Gruppe bzw. eine in eine OH-Gruppe durch Hydrolyse überführbare Gruppe oder eine Kerndoppelbindung, an der das 11-C-Atom beteiligt ist, tragen, werden mit Pb-Tetraacylaten oder Aryljodosoacylaten umgesetzt; dann wird die in 3-Stellung befindliche OH-Gruppe, gegebenenfalls unter vorübergehendem Schutz von C:C-Doppelbindungen, in eine Ketogruppe übergeführt, in α -Stellung zu dieser Ketogruppe gegebenenfalls eine Doppelbindung eingeführt u. das erhaltene Prod. mit Hydrolyse- u./oder Veresterungsmitteln behandelt. — Die Ausgangsstoffe können gesätt., ein- oder mehrmals ungesätt. u. von beliebiger ster. Konfiguration sein; ferner können sie noch weitere Substituenten, z. B. freie, veresterte oder verätherte OH-Gruppen, außerdem Ketogruppen in 6-, 7-, 12- u. 17-Stellung enthalten. In der Acylgruppe der 17-Stellung kann außer dem erforderlichen H-Atom noch ein anderes H-Atom, eine Acyl-, eine freie oder veresterte Carboxylgruppe usw. vorhanden sein. Geeignete Pb-Tetraacylate sind das Tetraacetat, -propionat, -butyrat, -palmitat, -benzoat usw. Die Rk. wird zweckmäßig in einem Lösungsm., bes. der dem Tetraacetat entsprechenden Carbonsäure, vorgenommen. Ein brauchbares Aryljodosoacylat ist das Phenyljodosoacetat. — Die OH-Gruppe der 3-Stellung beteiligt sich nicht an der Acylierung; auch Doppelbindungen stören die Rk. nicht. Die entstehenden Ketelester können leicht in die entsprechenden 3-Ketone übergeführt werden. Die Reaktionsprodd. sind außerdem in 11-Stellung substituiert oder enthalten eine Doppelbindung, an der das 11-C-Atom beteiligt ist, u. sind infolgedessen bes. aktiv. — Bei der Oxydation oder Dehydrierung zu der 3-Ketogruppe können auch andere freie Oxygruppen in Ketogruppen umgewandelt werden. Enthalten die Prodd. in α -Stellung zur 3-Ketogruppe keine Doppelbindung, so läßt sich eine solche einführen, etwa durch Halogenierung u. anschließende Abspaltung von Halogenwasserstoff. — Die Verseifung der Estergruppen erfolgt mit schwachen Alkalien, z. B. Bicarbonat. Alkalien können auch zur Spaltung von β -Diketogruppen der Seitenkette verwendet werden. — Aus den entstehenden, freie OH-Gruppen u. bes. eine Ketogruppe enthaltenden Prodd. lassen sich Ester mit beliebigen organ. u. anorgan. Säuren herstellen. Schließlich lassen sich freie oder freigesetzte Carbonsäuren in einer beliebigen Stufe des Verf. decarboxylieren. — Die Verfahrensprodd., z. B. die Δ^4 -Pregnen-3.11.20-trion-21-ole, Δ^4 -⁹-Pregnylienen-3.20-dion-21-ole, Δ^4 -¹¹-Pregnaadien-3.20-dion-11.21-diole, Δ^4 -Pregnen-3.20-dion-11.21-diole u. ihre Ester, haben die Wrkg. von Nebennierenrindenhormonen oder können in Verbb. mit solcher Wrkg. übergeführt werden. — Beispiele: Zur Herst. eines Ausgangsstoffes hydriert man Pregnan-3.11.20-trion, F. 154—156^o, in Eisessig u. in Ggw. von Pd oder Pt, fällt das Prod. mit Digitonin (in Methanol), zerlegt den Nd. durch Lösen in Pyridin u. Fälln mit Aether. Das Prod. kann als solches verwendet oder mit Trimethylammoniumacetylhydrazid gereinigt werden. Durch chromatograph. Reinigung der kristallisierenden Ketonfraktion gelangt man zu reinem Pregnan-3 β -ol-11.20-dion (I), F. 152^o; Monoacetat, F. 169^o, $[\alpha]_D + 89$. Aus 5 (Teilen) wasserfreiem I u. 12 Pb-Tetraacetat (V) wird 21-Monoacetat (II) von Pregnan-3 β -21-diol-11.20-dion, F. 176—178^o, gewonnen. Hieraus durch Oxydation mit CrO₃ in Eisessig Pregnan-3.11.20-trion-21-olacetat, F. 153—155^o. Behandlung mit Br₂ führt zu 4-Brompregnan-3.11.20-trion-21-olacetat, F. 180^o; hieraus durch HBr-Abspaltung in Pyridin Acetat von Δ^4 -Pregnen-3.11.20-trion-21-ol (Dehydrocorticosteronacetat) (IV), F. 175—178^o. $[\alpha]_D^{20} + 211 \pm 3^0$ (c = 0,676 in Aceton). Durch Verseifung gelangt man zu Dehydrocorticosteron, F. 174—180^o. Propionat, Palmitat, Benzoat, Succinat, Butyrat, Phosphate usw. Die gleichen Endprodd. entstehen, wenn als Ausgangsmaterial Pregnan-3 α -ol-11.20-dion (aus Pregnan-3 α -11-diol-20-on durch Acetylierung, Oxydation u. Verseifung) verwendet wird. — 25 (Teile) Pregnan-3 β -11 α -diol-

20-on, F. 255⁰ (aus dem *Methylester der 3 β .11 α -Dioxyrnorcholansäure* durch Abbau der Seitenkette nach *BARBIER-LOQUIN*), werden sorgfältig getrocknet, gegebenenfalls über das *3 β -Acetoxypregnan-11 α -ol-20-on*, F. 164⁰, [α]_D + 115⁰ (in Aceton), gereinigt, in 1200 Essigsäure (88%ig.) gelöst, 24 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß mit 60 V auf 60⁰ erwärmt, usw. *21-Monoacetat von Pregnan-3 β .11 α .21-triol-20-on* (III), F. 159⁰. Oxydation mit Al-Phenolat u. Aceton führt zu *21-Monoacetat von Pregnan-11 α .21-diol-3.20-dion*, das man durch Bromierung u. Sieden mit Pyridin in *Corticosteronacetat*, F. 157—159⁰, u. durch Verseifung mit KHCO₃ in Methanol u. W. in *Corticosteron* umwandeln kann. — Wird III mit CrO₃ oxydiert, so gelangt man durch Chromatographie des Reaktionsgemisches zu *Pregnan-3.11.20-trion-21-olacetat*, F. 153—155⁰. Hieraus durch Bromierung u. Abspaltung von HBr IV. — In analoger Weise aus Δ^{11} -*21-Dicarboxypregnen-3-ol-20-on* (das durch Umsetzung von Δ^{11} -*3-Acetoxyütiocolensäure* mit der *Na-Verb. von Malonester* u. alkal. Hydrolyse gewonnen wird) ein Prod., das bei der Decarboxylierung *11-Anhydrocorticosteronacetat* liefert. (F. P. 898 140 vom 17/9. 1943, ausg. 11/4. 1945. Schwz. Prior. 7/10. 1942 u. 13/5. 1943.)

DONLE. 4809

* **Winthrop Chemical Co.**, übert. von: **Carl L. Lautenschläger** und **Eugen Dörzbach**, *Hormonpräparat*. Aus dem aus der Bauchspeicheldrüse gewonnenen, den Blutzuckergeh. reduzierenden Hormon wird durch Zusatz von *Polyvinylalkohol* ein haltbares Präp. hergestellt. Man löst hierzu z. B. 420 mg des kryst. Hormons in 10 cm³ 0,1 n HCl + 390 cm³ 5%ig. Lsg. von Polyvinylalkohol, stellt mit einer 1%ig. Lsg. von Na₂HPO₄ den pH-Wert auf 7,2 ein u. füllt auf 500 cm³ auf. Das Endprod. enthält dann im cm³ 20 Insulineinheiten. (Can. P. 429 056, ausg. 24/7. 1945.)

KALIX. 4809

* **Winthrop Chemical Co.**, übert. von: **Carl L. Lautenschläger** und **Fritz Lindner**, *Hormonpräparat*. Bei der Gewinnung des den Blutzuckergeh. erniedrigenden Hormons aus der Bauchspeicheldrüse in der üblichen Weise wird die alkal. Behandlung auf wenige Min. abgekürzt u. aus der so erhaltenen Lsg. das Rohprod. bei pH-Werten zwischen 6 u. 8 ausgefällt. Dadurch geht weniger von der Aktivität des Hormons verloren als bei dem üblichen Darstellungsverfahren. (Can. P. 429 057, ausg. 24/7. 1945.)

KALIX. 4809

* **Winthrop Chemical Co.**, übert. von: **Carl L. Lautenschläger**, **Otto Schaumann** und **Eugen Dörzbach**, *Hormonpräparat*. Ein aus der Bauchspeicheldrüse gewonnenes, den Blutzuckergeh. erniedrigendes Hormon wird mit einem Mg-Salz behandelt u. eine geringe Menge der so gewonnenen Verb. dem unveränderten Hormon zugesetzt, um dessen Wrkg. etwas abzuschwächen. Man löst z. B. 182 mg *Insulin* in 1,4 cm³ 0,1 n HCl, gibt eine Lsg. von 30 mg *Protamin* u. 62 mg MgSO₄ · 7 H₂O in möglichst wenig W. hinzu, füllt auf 70 cm³ auf, setzt 2 g *Harnstoff* zu u. stellt den pH-Wert mit Na₂HPO₄ auf 6,5 ein. (Can. P. 429 058, ausg. 24/7. 1945.)

KALIX. 4809

* **B. B. Fainstein** und **F. O. Berkowskaja**, *Penicillinpräparat*. Zur Erleichterung der Herst. von Trockenpräpp. aus Penicillinkonzentraten fügt man ihnen vorm Eindampfen Gemische von wasserfreier Glucose, Na-Citrat, Na-Phosphat u. Ae. zu. Der entstehende Nd. wird abgetrennt u. läßt sich leicht trocknen. (Russ. P. 67 567, ausg. 31/12. 1946.)

KALIX. 4811

Tage Astrup, Dänemark, *Mittel zur Verhinderung der Blutkoagulation*. Dem Blut werden unmittelbar nach seiner Gewinnung 0,1% *Schwefelsäureester von Polysacchariden* (I), z. B. Cellulose, Stärke, Glykogen, Pektin u. Chitin, zugesetzt. Das Verf. bietet gegenüber dem üblichen Zusatz von Ca-bindenden Stoffen, wie Na-Citrat u. K-Oxalat, den Vorteil, daß damit nicht so große Mengen von Fremdsalzen ins Blut gebracht werden u. gegenüber den Heparinmethoden, daß die Wrkg. der I viel weniger reversibel ist als die von Heparin. Die verwendeten I werden aus den betreffenden Polysacchariden mit Chlorsulfonsäure in Ggw. von Pyridin hergestellt. Sie können auch zusammen mit Ca-bindenden Stoffen zugesetzt werden. Das mit I behandelte Blut bleibt mehrere Tage fl. u. gibt bei Zentrifugierung ein fast farbloses Plasma. (F. P. 899 986 vom 23/11. 1943, ausg. 15/6. 1945. Dän. Prior. 2/11. 1942.)

KALIX. 4811

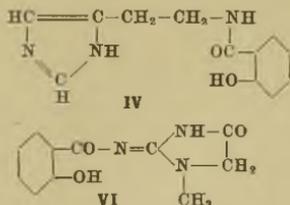
Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., *Füllmasse für Zahnwurzelkanäle*. 40 Teile *polymerisiertes Methylmethacrylat* mit einer Korngröße von weniger als 6400, vorzugsweise von weniger als 10000 Maschen, u. 10 *Benzoylperoxyd*, das ebenfalls durch ein 10000-Maschen-Sieb hindurchgeht, werden mit 100 Vol.-% monomeren, nicht stabilisiertem Methylmethacrylat u. 4 Vol.-% *Tri-n-hexylamin* zu einer Paste verrührt, wobei 2,5 Teile Fl. auf 1 Teil feste Bestandteile anzuwenden sind. In einer gegebenen Menge Fl. wird dabei so viel Pulver verrührt, daß noch eine Spur Fl. übrigbleibt. Die M. härtet dann ohne Ausdehnung innerhalb 2—5 Minuten. Zur Erhöhung ihres Röntgenkontrasts können dem Pulver noch 50 Thoroxyd zugesetzt werden, die mit Radiothor aktiviert worden sind. An Stelle von monomeren Methylmethacrylat u. Tri-n-hexylamin können auch andere autopolymerisierende Mischungen verwendet werden,

bromid, [β -(5-Chlor-7-bromchinolyl-(8)-oxy)-äthyl]-dimethyldodecylammoniumbromid, [β -(2-Methyl-5-chlorchinolyl-(8)-oxy)-äthyl]-dimethyldodecylammoniumbromid, [β -(2-Methyl-5,7-dichlorchinolyl-(8)-oxy)-äthyl]-dimethyldodecylammoniumbromid, [β -(Chlorchinolyl-(8)-oxy)-äthyl]-diäthylcetylammioniumbromid, [β -(5,7-Dichlorchinolyl-(8)-oxy)-äthyl]-diäthyl-dodecylammoniumbromid u. [β -(5-Chlor-7-jodchinolyl-(8)-oxy)-äthyl]-dibutylbenzylammoniumchlorid. Die Verb. sind ausgezeichnete Desinfektions- u. Konservierungsmittel. Man erhält sie entweder durch Behandlung von Chinolyloxalkylaminen mit Alkyl-, Alkylen-, Aralkylhalogeniden, Dialkylsulfaten, Estern von Alkyl- oder Arylsulfonsäuren, oder indem man Oxalkylammoniumverb. oder ihre reaktionsfähigen Derivv. mit Oxychinolinen oder ihren reaktionsfähigen Deriv. reagieren läßt oder durch Einw. von Halogenwasserstoffsäureestern von Chinolyloxalkanolen auf tert. Amine oder schließlich durch Umwandlung von Aminophenoxyalkylammoniumverb. unter Ringbildg. in Chinolyloxalkylammoniumverb.; z. B. erhitzt man 4 (Teile) β -(5,7-Dichlorchinolyl-(8)-oxy)-äthyl-diäthylamin u. 4 Dodecylbromid 17 Stdn. auf 110°, verreibt das Reaktionsgemisch mit Ae. u. kryst. es aus Aceton-Ae. um. Man erhält [β -(5,7-Dichlorchinolyl-(8)-oxy)-äthyl]-diäthyl-dodecylammoniumbromid als weißes Pulver mit F. 132—134°, leicht lösl. in W.; durch Einw. von Diäthylsulfat erhält man daraus [β -(1-Methyl-5,7-dichlorchinoliniumthiosulfat-(8)-oxy)-äthyl]-diäthyl-dodecylammoniumbromid, sehr leicht lösl. in Wasser. Ferner werden erhalten aus β -(5-Chlor-7-jodchinolyl-(8)-oxy)-äthyl-diäthylamin u. Dodecylbromid [β -(5-Chlor-7-jodchinolyl-(8)-oxy)-äthyl]-diäthyl-dodecylammoniumbromid, F. 143—145°; usw. gemäß weiteren 9 Beispielen. (F. P. 902 502 vom 8/3. 1944, ausg. 3/9. 1945. Schwz. Prior. 30/7. und 27/12. 1943.)

PROBST. 4835

Sandoz A. G., Schweiz, Herstellung von Amidn aromatischer Carbonsäuren. Aromat. Carbonsäuren oder ihre reaktionsfähigen Derivv., z. B. ihre Azide, Chloride oder Ester, werden, gegebenenfalls in Ggw. von Verdünnungsmitteln (W., Ae., Pyridin usw.) u. von Kondensationsmitteln, wie Na_2CO_3 , Pyridin, mit Aminoderivv. von fünfgliedrigen heterocycl. Verb. kondensiert. Die Carbonsäuren u. ihre Derivv. können als Kernsubstituenten Halogenatome, substituierte Aminogruppen, Nitril-, Sulfonsäuregruppen, freie oder durch Acyl-, Alkyl-, Aralkyl- oder Arylgruppen substituierte Oxygruppen usw. tragen. Als heterocycl. Amine benutzt man die Derivv. aus der Reihe der Aminopyrrole, Aminofurane, Aminothiophene, Aminoimidazole, Aminopyrazole, Aminooxazole, Amino-thiazole, Aminotetrazole sowie ihre Benzo-, Dibenzo- u. Naphthalinabkömmlinge. Die Aminogruppen können an den heterocycl. Ring direkt oder über eine beliebige Atomgruppe gebunden sein. Auch sek., z. B. durch einen Acyl-, Alkyl-, Aryl- oder Sulfonsäurerest substituierte Aminogruppen eignen sich für das Verfahren. — Die Prodd. haben

therapeut. Eigg. u. können als Desinfektions- u. Konservierungsmittel verwendet werden. — Z. B. werden 7 Teile 2-Aminothiazol (I) in trockenem Ae. gelöst u. bei 0° mit 14 Teilen 2-Acetoxybenzoesäurechlorid (V) behandelt. Durch Lösen des Prod. in HCl, Fällen mit NH_3 u. Umkrystallisieren aus A. erhält man reines 2-Acetoxybenzoyl-2-aminothiazol, F. 140—142°, neben o-Oxybenzoyl-2-aminothiazol (II). — Aus I u. o-Oxybenzoesäurechlorid (III) entsteht II, F. 257° Zers. — Aus III u. β -1-midazolyläthylamin N-(β -1-midazolyl-äthyl)-o-oxybenzamid (IV), F. 215°. — Aus V u. Methylglykocamidin N-(2-Oxybenzoyl)-methylglykocamidin (VI), F. 203°. — Aus 4-Amino-1-phenyl-2,3-dimethylpyrazolon (VII) u. V das 2-Oxybenzoesäureamid von VII, F. 219°. — Aus 2-Amino-4-methylthiazol (VIII) u. V das 2-Oxybenzoesäureamid von VIII, F. 243°, bzw. das 2-Di-(2'-oxy-benzoylamino)-4-methylthiazol, F. 143° [daneben 2-(2'-Acetoxybenzoylamino)-4-methylthiazol]. — Aus 2-(2'-Oxybenzoylamino)-thiazol u. V 2-Di-(2'-oxybenzoylamino)-thiazol, F. 138°. — Aus I u. Benzoylchlorid 2-Benzoylaminothiazol, F. 153—155°. — Aus p-Carbäthoxybenzoesäurechlorid u. I 2-(p-Carbäthoxybenzoylamino)-thiazol, F. 165—167°; hieraus durch Verseifung 2-(p-Oxybenzoylamino)-thiazol, F. 252—254°. — Aus Veratrumssäurechlorid u. I 2-Veratroylaminothiazol, F. 165 bis 167°. — Aus I u. Anissäurechlorid 2-Anisoylaminothiazol, F. 207—209°. — Aus I u. 2,3-Oxynaphthoesäure 2-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-thiazol, F. 303—305°. — In analoger Weise entstehen 2-Cinnamoylaminothiazol, F. 243—245°, u. 2-Phenylacetylaminothiazol, F. 163—165°. (F. P. 894 060 vom 16/4. 1943, ausg. 13/12. 1944. Schwz. Prior. 17/4. 1942.)



DONLE. 4835

Gesellschaft für Sterilisation Oskar Marr, Deutschland, Sterilisieren carbaminsaurer Salze von 4,4'-Dimethylamino-3,5,3',5'-tetraaminoarsenbenzol und seinen Kernhalogenierungsprodukten durch an sich übliche Wärmebehandlung. — Z. B. wird eine injektionsfertige Lsg. von 4,4'-dimethylamino-3,5,3',5'-tetraaminoarsenbenzolcarbaminsaurem Na oder von 2,2'-dichlor-4,4'-dimethylamino-3,5,3',5'-tetraaminoarsenbenzolcarbaminsaurem

Na unter Luftausschluß in Ampullen abgefüllt u. nach Verschuß 10 Min. im Wasserdampfstrom erhitzt. Die Lsgg. erleiden dabei keinerlei Zersetzung. (F. P. 897 988 vom 10/9. 1943, ausg. 6/4. 1945. D. Prior. 15/4. 1941.) DONLE. 4837

Kendall Co., Boston, Mass., übert. von: **Marvin J. Hall**, Evanston, Ill., V. St. A., *Sterilisierung von chirurgischen Nähfäden*. Catgutfäden werden in einen Autoklaven gepackt, eine organ., mit W. mischbare Fl. eingefüllt u. das Ganze in der üblichen Weise durch Erhitzen auf 155—160° sterilisiert. Es kann auch ein Gemisch aus einer organ. Fl. u. etwas W. verwendet werden. Durch diese Art der Sterilisierung wird die Haltbarkeit des Materials weniger beeinträchtigt als bei der üblichen Art der Sterilisierung, da die angewandte organ. Fl. so viel W. aus dem Catgut extrahiert, daß der darin verbleibende Rest bei der Sterilisierungstemp. keine Hydrolyse des Materials herbeiführt. Bei Abkühlung wird davon wieder so viel W. absorbiert, daß es nicht brüchig wird. Man verwendet als Füllmaterial mit W. mischbare Ester, Alkohole, Ketone u. Aldehyde oder z. B. ein Gemisch aus 84,3 (Teilen) Isopropylacetat, 15,7 Äthylglykolat u. 1 Wasser. (A. P. 2 394 054 vom 27/3. 1941, ausg. 5/2. 1946.) KALIX. 4837

Ludwig Jekels, **John Heller**, **Ignaz Kreidl** und **Werner Kreidl**, übert. von: **Ignaz Kreidl** und **Werner Kreidl**, New York, N. Y., V. St. A., *Sterilisierung von Verbandstoff*. Verbandmaterial, z. B. Gaze oder Mull, wird mit einem Halogensilberkomplex imprägniert, der mehr Halogen enthält, als der einfachen Formel Ag-Hal entspricht. Die Herst. erfolgt, indem man das Material zunächst mit einem lösl. Ag-Salz u. dann mit dem Überschuß eines lösl. Halogenids tränkt, oder durch Imprägnierung mit einem Ag-Halogenid u. nachträglichen Zusatz eines lösl. Halogenids. Man tränkt z. B. Verbandstoff mit einer 2%ig. AgNO₃-Lsg. u. preßt davon so viel wieder ab, daß er 4% seines Gewichts (trockenes) AgNO₃ enthält. Dann wird das Material getrocknet u. 1 Stde. mit einer 5%ig. Lsg. von NaBr oder NaCl oder mit einer Lsg. von 3% NaBr + 1% KBr oder 3% NaCl + 1% HCl gekocht, auch Gemische mit CaCl₂ können angewandt werden. (A. P. 2 396 514 vom 20/3. 1943, ausg. 12/3. 1946.) KALIX. 4837

* **G. I. Ssaweljewa**, *Quantitative Bestimmung von Vitamin C*. Lsgg. von Vitamin C werden mit FeCl₃-Lsg. bei 90° u. einem pH-Wert von 4,0—4,5 mit NH₄CNS als Indicator titriert. (Russ. P. 67 226, ausg. 31/10. 1946.) KALIX. 4881

G. Analyse. Laboratorium.

W. C. Fernelius, *Ein Laboratoriumszement*. Der dem DE KHOTINSKY-Zement ähnliche Klebstoff wird durch Schmelzen von Schellack mit Terpentinöl hergestellt. Er eignet sich ausgezeichnet als Klebemittel für Glas u. zum Abdichten von Vakuumapparaturen. Bei Kleben von Glas an Metall ist es zweckmäßig, die Metalloberfläche vorher mit A. zu bestreichen. (Inorg. Syntheses 1. 189. 1939.) TROFIMOW. 5006

Leonard O. Olsen, **Charles S. Smith** und **E. C. Crittenden jr.**, *Anordnung und Technik für die Verdampfung von Metallen*. Es wird ein (18 in.) Verdampfungssyst. beschrieben. Durch ein von außen betätigtes 4 in.-Vakuumentil kann Luft ohne Kühlung der Diffusionspumpen eingelassen werden. Zahlreiche Verdampfungen wurden mittels eng gewundener kon. Körbe oder Spulen aus Ni, Fe u. W u. mit Schmelzriegeln als Heizelement ausgeführt. Bei 40 Metallen wurde das Verh. bei der Verdampfung untersucht. (Physic. Rev. [2] 66. 357. 1/15. 12. 1944. Case School of appl. Sci.) STEIL. 5052

Charles S. Smith, **Leonard O. Olsen** und **E. C. Crittenden jr.**, *Die Verdampfung von Metallen aus Schmelzriegeln*. Metalle, die mit den als Heizdraht verwendeten Metallen Legierungen bilden, können nicht mit den üblichen Methoden in größeren Mengen verdampft werden. Es wurde daher W-Draht von 10—25/1000 in. Stärke als kon. Korb gewickelt, gereinigt u. im Vakuum behandelt. mit einer Suspension von BeO in HCl (pH 1) mehrmals bestrichen, so daß ein Überzug von BeO entstand u. an der Luft getrocknet. Hierauf wird der Tiegel langsam im Vakuum auf 1000° erhitzt u. 15 Min. auf dieser Temp. gelassen. Nach Abkühlen ist der Tiegel hart, sehr fest u. kann für kürzere Zeit bis zu 1750° u. für längere Zeit bis 1550° bei einem Fassungsvermögen von 1 cm³ verwendet werden. Mit einer Suspension von feinem Al₂O₃ kann man Tiegel herstellen, die bis 1200° brauchbar sind. (Physic. Rev. [2] 66. 357. 1/15. 12. 1944. Case School of appl. Sci.) STEIL. 5052

R. T. Phelps, **A. L. Langer** und **Earl A. Gulbransen**, *Chemische Untersuchungen im Elektronenmikroskop*. Verschied. Variable, die wichtig sind für die Herst. reproduzierbarer Kristallformen, werden kurz diskutiert. Eine Meth. für die Präparation kleiner Kristalle, die elektronenmkr. untersucht werden können, wird beschrieben. Ein Schema für systemat. chem. Analysen einiger Metallkationen eines einfachen Syst. wird wiedergegeben. Außer-

dem werden einige typ. Ergebnisse u. elektronenmkr. Abbildungen gezeigt. (J. appl. Physics 16. 263. April 1945. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Res. Labor.)

v. BORRIES. 5056

Harold C. O'Brien jr. und G. Murray McKinley, *Herstellung dünner Schnitte für elektronenmikroskopische Untersuchungen*. Vff. berichten über die Meth., mit dem Geschwindigkeitsmikrotom „Zyklon-Messer“ dünne Schnitte für elektronenmkr. Unters. herzustellen. Gewisse Verbesserungen in der Meth. der Schnitttherst. u. in der speziellen Behandlung für biol. Gewebe werden angegeben. Bei Sektionsmaterial wurden bes. erfolgreiche Ergebnisse erzielt. Es wird anschließend über Einbettungsmaterialien u. über deren Technik diskutiert. (J. appl. Physics 16. 264. April 1945. Pittsburgh, Pa., Univ. of Pittsburgh.)

v. BORRIES. 5056

L. Rotherham und J. I. Morley, *Ein Schnellverfahren für die Analysen von Leichtmetallen auf Grund des elektrischen Widerstandes*. Untersucht wurde die Schwankung des elektr. Widerstandes in Abhängigkeit von der Zus. der beiden Leichtmetallegerungen *D.T.D. 300* (8,5—12% Mg, 0,11—0,17 Si, 0,15—0,18 Fe, Rest Al) u. *59 A* (7—9,5 Al, 0,53—0,62 Zn, 0,16—0,23 Mn, 0,06—0,09 Cn, 0,08—0,21 Si, Rest Mg). Im ersten Falle wurde der Widerstand in Beziehung zum Mg-Geh. u. im zweiten Falle zum Al-Geh. gebracht. Es wurde gefunden, daß die Ergebnisse von der Porosität, dem mkr. Gefüge u. von Einzelheiten des Gießverf. abhängen, aber bei sorgfältiger Überwachung trotzdem eine geradlinige Beziehung zwischen dem Legierungsgeh. u. dem Widerstand erhalten werden kann. Im Falle der *D.T.D. 300*-Legierungen wurde eine Änderung des Widerstandes von 0,53 $\mu\Omega$ —cm je 1% Mg erhalten. Das Verf. bietet die Möglichkeit eines sehr schnellen Verf. für eine Analysenkontrolle in der Gießerei, da der elektr. Widerstand mit einer einfachen Vorr. mit einem hohen Genauigkeitsgrad bestimmt werden kann. Diskussion. (J. Inst. Metals 73. 213—22. Dez. 1946. 760. Aug. 1947. Sheffield, Brown-Firth Res. Labor.)

HOCHSTEIN. 5060

Paul Fugassi und D. S. McKinney, *Die Herstellung von Silberchloridfilmen*. Transparente u. plast. Filme aus AgCl lassen sich durch Auswalzen von frisch geschmolzenem AgCl erhalten; diese Filme zeigen eine hohe Durchlässigkeit im Ultrarot u. sind als Fenster für Absorptionzellen im Ultrarotgebiet recht geeignet. AgBr, AgJ u. Ag₂S sind zur Herst. entsprechender Filme nach dem Auswalzverf. nicht brauchbar. (Rev. sci. Instruments 13. 335—37. Aug. 1942. Pittsburgh, Pa., Inst. of Technol.)

HENTSCHEL. 5063

C. V. Cannon und O. K. Rice, *Ein Monochromator unter Verwendung eines großen Wasserprismas*. Zu Messungen im nahen Ultraviolett wird ein Monochromator beschrieben, der aus einem großen Wasserprisma besteht. Die innere Reflexion des Prismas ist derart, daß der Lichtstrahl unter der geringsten Abweichung hindurchgeht. (Rev. sci. Instruments 13. 513—14. Dez. 1942. Chapel Hill, N. C., Univ.)

GOTTFRIED. 5063

Louis A. Strait, W. D. Kumler und Frank M. Goyan, *Eine einfache Anpassung eines photographischen Ultraviolettspektralphotometers für direkte visuelle Beobachtung*. Vff. ersetzen im Spektralphotometer die Photoplatte durch einen Fluoreszenzschirm, der durch Auftragen einer Suspension von Anthracen in Celluloseacetat auf eine Glasplatte hergestellt ist. Durch Benutzung eines BALY-Rohres läßt sich leicht die günstigste Schichtdicke einstellen, so daß qualitative u. quantitative Messungen durchgeführt werden können. (Physic. Rev. [2] 66. 160. 1/15. 9. 1944. Univ. of California, Coll. of Pharmacy.)

A. REUTER. 5064

J. C. M. Brentano, *Die Konstruktion eines Mikrodensitometers*. Für die Auswertung von Röntgen- u. opt. Spektrogrammen werden an ein Mikrodensitometer verschied. Anforderungen bzgl. des Auflösungsvermögens gestellt. Es werden die quantitativen Intensitätsmessungen zugrunde liegenden allg. Gesichtspunkte erörtert. Das automat. betriebene, mit Vakuumphotozellen u. Brückenverstärker versehene Gerät wird genauer beschrieben. (Rev. sci. Instruments 16. 309—15. Nov. 1945. Evanston, Ill., Univ.)

HENTSCHEL. 5064

Ernest Solomon und M. H. Jellinek, *Ein billiges Densitometer für die Auswertung von Röntgenstreubildern*. Da bei der Röntgenstrahlen-Kleinwinkelstreuung scharfe u. diskrete Bilder allg. nicht entstehen, ist bei der Auswertung ein kostspieliges Mikrodensitometer fehl am Platze. Die von den Vff. entwickelte App. stellt demgegenüber ein relativ billiges Meßgerät dar. Es benutzt im wesentlichen ein elektron. Photometer (Typ „Photovolt“) u. eine zweckentsprechende einfache Beleuchtungsanlage. Letztere wird im einzelnen beschrieben. Das Photometer erfaßt die Schwärzungen von 0,0—1,4. (Rev. sci. Instruments 15. 348—49. Dez. 1944. New Jersey, M. W. Kellogg Co., Petroleum Res. Div.)

REUSSE. 5064

R. Kalajoki, *Ein neues Widerstandsgefäß für verdünnte Lösungen*. Das Gefäß besteht aus einer 10-ccm-Tropfpipette mit 2 Platinelektroden (1,5 × 1 cm). Die Elektroden-

entfernung beträgt 2 mm, Kapazität —0,08. (Suomen Kemistilehti 17. 78. 1944. [Orig.: finn].) TROFIMOW. 5066

Old. Hanè, *Die Chromatographie und ihre Anwendung in der Biochemie*. Ausführliche zusammenfassende Darst. mit Literaturangaben. (Chem. Listy Vèdu Prùmysl 37. 258—62. 290—94. 10/12. 1943.) ROTTER. 5066

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

H. A. Sloman, *Die Anwendung der Vakuumschmelzmethode zur Bestimmung der Sauerstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalte von Nichteisenmetallen, -legierungen und -pulvern*. Untersucht wird, ob die zur Best. von O₂, H₂ u. N₂ im Stahl verwendete Bestimmungsmeth. auch auf Nichteisenmetalle u. deren Legierungen anwendbar ist. Die hierzu notwendigen Abweichungen sind für eine Reihe von verschied. Metallen geprüft worden. Bes. große Aufmerksamkeit muß der Best. der Gasgehh. von Al u. Al-Legierungen zugewendet werden. Die Brauchbarkeit des Verf. zur Ermittlung der Abhängigkeit des Gasgeh. von der D. u. Porosität wird nachgewiesen. Die Verwendung des Verf. zur Best. des Gasgeh. in Eisen- u. in Nichteisenpulvern hat sich für die Pulvermetallurgie als von großer Bedeutung erwiesen. — Diskussion. (J. Inst. Metals 71. 391—414. 612—23. 1945. Teddington, National Phys. Labor.) HOCHSTEIN. 5100

William E. Mc Kee und William F. Hamilton, *Analyse von Fluorwasserstoff-Salpetersäure-Bädern für Stahlreinigung*. In den Bädern, die zum Reinigen des Stahls von Si-haltigen Schweiß- u. Glührückständen dienen, wird die Gesamtsäuremenge durch Titration mit NaOH bis zum p_H-Wert 8,0 ermittelt. Der dabei entstehende Nd., der Fe, Cr u. Ni enthält, wird abzentrifugiert u. zur Best. von Fe benutzt. Der Nitratgeh. der Lsg. wird durch Eintragen einer Probe in konz. H₂SO₄ u. Titrieren mit FeSO₄ festgestellt. Zur Best. des Fluoridgeh. der Lsg. dest. man unter Zusatz von Na-Silicat u. HClO₄ u. titriert im Destillat die H₂SiF₆ nach der Meth. von ROWLEY u. CHURCHILL (C. 1938. II. 2307) mit Th(NO₃)₄, wobei Alizarinrot S als Indicator verwendet wird. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 310—12. 19/5. 1945. Burbank, Lockheed Aircraft Corp., Eng. Res. Labor., Chem. Div.) NOUVEL. 5100

Louis Silverman, Virginia Stewart und Jane Davies, *Colorimetrische Bestimmung von Molybdän in Zinkcyanidbädern*. Nach dem neuen Verf. zur Best. von Mo in Zn-Cyanid-Bädern wird eine bestimmte Menge der Probefl. mit HNO₃, HClO₄ u. 1 Tropfen HF versetzt u. bis zur Trockne eingedampft, in H₂O unter Zusatz von H₂SO₄ gelöst u. nach dem Abkühlen mit NH₄CNS u. SnCl₂ versetzt. Der Farbton wird mit dem einer entsprechend behandelten Menge einer Standardlsg. verglichen, welche 1,89 g Na₂MoO₄·2 H₂O in 1 Liter H₂O gelöst enthält. Die Best. wurde mit einem EVELYN-Colorimeter durchgeführt. Zur Zers. der Badlsg. ist HNO₃ + HClO₄ geeigneter als HNO₃ + H₂SO₄, da das bei Zusatz von H₂SO₄ sich bildende NaHSO₄ leicht HNO₃ zurückhält, welches bei der colorimetr. Best. zu einem schnellen Verblässen des Farbtones führt. Lsgg., welche beträchtliche Mengen Na-Salze enthalten, stoßen jedoch leicht beim Eindampfen mit HClO₄; zur Vermeidung werden entsprechende Arbeitsvorschriften mitgeteilt. Die Acidität der Lsg. spielt bei der Colorimetrierung eine beträchtliche Rolle, bes. bei höherem Mo-Gehalt. Der Bericht bringt eingehende Arbeitsvorschriften für die Durchführung der Best. nebst Angaben von Beleganalysen u. deren Berechnung. (Metal Finish. 44. 426—28. Okt. 1946.) BÖRSIG. 5100

Anna-Greta Hybbinette, *Die Bestimmung von Mangan und Zink in Kobalt- und Nickelverbindungen*. Der Extinktionskoeff. für Licht von $\lambda = 0,53 \cdot 10^{-4}$ cm in manganhaltigen Kobalt- oder Nickelsalzlsgg. setzt sich im Konzentrationsbereich 0,0008—0,005 mg MnO u. 1—3 mg Co oder Ni pro cm³ additiv zusammen aus den Extinktionskoeffizienten des Co- oder Ni- u. des Permanganations. Mißt man demnach den Extinktionskoeff. einer solchen Lsg. vor u. nach der Oxydation des Mangans, so gibt die Differenz der beiden Messungen die Menge des vorkommenden Mangans quantitativ an. Als Oxydationsmittel werden sowohl K₂S₂O₈ als auch KJO₃ angewandt. — Die polarograph. Best. von Zn in Co- u. Ni-Verbb. läßt sich leicht durchführen, wenn der störende Einfl. des Co u. Ni durch Überführen in einen stabilen Komplex mit Ammoniumnitrat eliminiert wird. 0,1% Zn in metall. Co ließ sich noch gut nachweisen. Die Anwendung der Bestimmungsmeth. für Zn in metall. Ni wird vorgeschlagen. (Svensk kem. Tidskr. 57. 6—14. Jan. 1945. Stockholm, Schweden, Boliden Mining Co., Forschungslabor.) W. ALBRECHT. 5100

A. C. Shead und Ph. S. Bailey, *Mikronachweis von Kupfer- und Perchlorat als Kupferpyridinperchlorat*. Verss. haben gezeigt, daß Cu(C₅H₅N)₄(ClO₄)₂ (I) zum Nachw. von Cu u. ClO₄ geeignet ist. Man fügt zur Herst. des Reagens zu 30 cm³ einer Cu(NO₃)₂-Lsg. (~2%) 1—2 Tropfen Pyridin mehr, als zur Erzielung einer tiefblauen Färbung nötig ist. Zu 1 cm³ dieses Reagens gibt man 1 cm³ einer wss. Lsg. eines Perchlorats u. schüttelt

heftig, bis sich Krystalle ausscheiden, die mit Filterpapier getrocknet werden. I ist je nach der Krystalldicke violett, lavendelfarbig oder blau u. bildet rhomb. Parallelogramme. Die Krystalle weisen keinen Pleochroismus u. eine symm., in den Diagonalen eines gleichseitigen Parallelogramms liegende Extinktion auf. Der stumpfe Winkel der Krystalle beträgt $107,0 \pm 0,2^\circ$. I ist bei 100° beständig; der durchschnittliche Cu-Geh. beträgt 11,17% (Theorie: 10,99%). (Mikrochemie verein. Mikrochim. Acta 33. 1—3. 24/10. 1946. Oklahoma, Univ., Dep. of Chem.) WESLY. 5100

d) Medizinische und toxikologische Analyse.

Donald D. van Slyke und **Willi K. Rieben**, *Mikrobestimmung von Kalium durch Fällung und Titration des Phosphor-12-wolfrates*. Zur Best. von K wird das zu untersuchende biol. Material (Serum, Blut, Urin, Gewebe oder Faeces) in einem Pt-Schiffchen mit wenig 4n H_2SO_4 versacht u. in dem in W. gelösten Versachungsrückstand das K mit Phosphor-12-wolframsäure als $K_6H(PO_4 \cdot 12 WO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ gefällt. Der Nd. wird durch Zentrifugieren mit W. gewaschen u. volumetr. durch Titration mit NaOH bis zum Endpunkt bei pH 9 bestimmt. Der hohe Alkaliverbrauch von 9,4 Äquivalenten NaOH auf 1 Äquivalent K macht diese Bestimmungsmeth. bes. geeignet für die Mikrotitration. Es werden die nach dieser Meth. erhaltenen Ergebnisse mit den nach der Meth. von FISKE u. LITARCZEK u. der Meth. von SHOHL u. BENNETT erhaltenen verglichen. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der nach den verschied. Methoden erhaltenen Resultate. (J. biol. Chemistry 156. 743—63. Dez. 1944. New York, Hospital of the Rockefeller Medical Res.) FRETZDORFF. 5727

Willi K. Rieben und **Donald D. van Slyke**, *Gravimetrische Bestimmung von Kalium als Phosphor-12-wolframat*. (Vgl. vorst. Ref.) Das K wird in dem in W. gelösten Versachungsrückstand von biol. Material mit Phosphor-12-wolframsäure gefällt, der Nd. bei 100° getrocknet u. als $K_6H(PO_4 \cdot 12 WO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ gewogen. Vff. untersuchen außerdem die Löslichkeit des K-Phosphor-12-wolfrates (I) in W., die sie zu 1,16 mg in 100 cm^3 W. finden, entsprechend 0,038 mg K. Diese geringe Löslichkeit u. das hohe Äquivalentgewicht (1 mg K \rightarrow 30,1 mg Nd.) des I machen es für die gravimetr. Mikrobest. des K bes. geeignet. Ein Vgl. der so erhaltenen Ergebnisse mit den nach der Meth. von FISKE u. LITARCZEK erhaltenen Resultaten zeigt eine gute Übereinstimmung. (J. biol. Chemistry 156. 765—76. Dez. 1944. New York, Hospital of the Rockefeller Medical Res.) FRETZDORFF. 5727

H. L. Andrews und **B. L. Horecker**, *Ein vereinfachter photoelektrischer Farbenmesser für die Blutanalyse*. Es wird die spektrale Absorption von Hämoglobinpräpp. im Infrarotgebiet zwischen 700 u. 10000 Å bestimmt. Die unterschiedlichen Absorptionsspektren von saurem Hämatin, Methämoglobin, Oxihämoglobin, Cyanmethämoglobin, Kohlenoxydhämoglobin werden mit einer Photozelle u. Filtern bestimmt. Der Nullpunktsabgleich des Amperemeters erfolgt mit dest. W. als Absorptions-Fl. u. die prozentuale Abweichung bei den verschied. Präpp. kann direkt abgelesen werden. Es werden Unterss. von Blut vor u. nach der Sättigung mit CO, Bestimmungen von Fe oder gasometr. Analysen genannt. Die Genauigkeit bei der CO-Gehaltsbest. wird mit der manometr. Meth. nach VAN SLYKE ermittelt; die Meth. von HORVATH u. ROUGHTON (J. biol. Chemistry 144. [1942.] 747) wurde zum Vgl. herangezogen. (Rev. sci. Instruments 16. 148—52. Juni 1945. Bethesda, Md., U. S. Nat. Inst. of Health.) A. KUNZE. 5727

J. F. Ross und **M. A. Chapin**, *Die elektrolytische Abscheidung von radioaktivem Eisen aus Blut*. Der zu den Unterss. benutzte Elektrolysierapp. besteht aus einer rotierenden Pt-Anode u. einer Kathode aus Cu-Blech. Die zu untersuchende Blutprobe wird in einem KJELDAHL-Kolben mehrmals mit konz. H_2SO_4 unter Zusatz von Perchlorsäure behandelt u. auf ein kleines Vol. eingedampft. Nach Abkühlen wird die Lsg. mit 40%ig. NaOH nahezu neutralisiert u. in ein Zentrifugenglas übergeführt. Hierin wird das Fe in alkal. Lsg. mit NH_4OH u. H_2S als FeS gefällt u. der Nd. abzentrifugiert. Das FeS wird hierauf durch nH_2SO_4 zers., der H_2S durch Kochen entfernt. Hierauf wird $6nNH_4OH$ zugesetzt, bis die Lsg. nahezu neutral ist. Durch Zugabe von gesätt. Ammoniumoxalat-Lsg. wird eine Ferrämmoniumoxalat-Lsg. gebildet, die mit 1,8 Amp u. 7 V elektrolysiert wird. Der gebildete Fe-Nd. wird mittels eines Zählrohrs auf seine Aktivität untersucht. (Rev. sci. Instruments 13. 77—80. Febr. 1942. Boston, Mass., Univ., School of Med., Dep. of Med. and Mass. Memorial Hosp., Robert Dawson Evans-Memorial.) GOTTFRIED. 5727

B. D. Polis und **Maxine Sortwell**, *Eine photocolorimetrische Mikroschnellmethode zur Bestimmung des Blutzuckers unter Verwendung der Reduktion des Kupfers in Filtraten, die mit Perchlorsäure entzweißt wurden*. 0,1 cm^3 Blut wird in 4,9 cm^3 3% Perchlorsäure gegeben. Von dem klaren Filtrat wird 1 cm^3 zusammen mit 1 cm^3 dest. W. u. 2 cm^3 Cu-Reagens in ein Gefäß zur Zuckerbest. nach FOLIN-WU gebracht. [Für das Cu-Reagens löst man 140 g Na_2CO_3 (H_2O -frei) in 800 cm^3 W. u. fügt 52 g Na-Tartrat u. 44 g $NaHCO_3$

hinzu, verd. auf 3 Liter. Zu dieser Lsg. gibt man eine solche von 20 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in wenig Wasser.) Die Gefäße werden 8 Min. erhitzt u. nach dem Erkalten mit 2 cm³ Phosphormolybdän-Reagens (MERCK) versetzt. Nach 2 Min. wird mit 25 cm³ nH_2SO_4 verdünnt. Die Farbtintensität erreicht in 5 Min. ihr Maximum. Man benutzt Filter mit einer maximalen Durchlässigkeit bei 660 μ . (Arch. Biochemistry 11. 229—33. Okt. 1946. Philadelphia, General Hosp., Div. of Biochem.)

BAERTICH. 5727

Granvil C. Kyker und Dorothy Plonk Lewis, *Mikrobestimmung einiger Alkaloide und anderer Basen durch photometrische Trübungsmessung*. Die von Vff. bereits in einer früheren Mitt. (vgl. C. 1942. II. 2180) vorgeschlagene Meth. zur Best. von Chinin (im Harn) durch nephelometr. Messung der Silicowolframate wird auf sieben Begleitalkaloide des Chinins, acht andere Alkaloide, zwei synthet. Malariamittel, fünf Vertreter der Vitamin B-Gruppe, drei Proteine u. sechs andere N-haltige Stoffe ausgedehnt. Mit Ausnahme von *Chinin* zeigen alle Chinaalkaloide, *Nicotin* u. *Thiamin*, qualitativ u. quantitativ ähnliches Verh. ihrer turbidimetr. Fällungskurven. Bei etwas höheren Konz. geben auch *Cocain*, *Narcotin*, *Novocain*, *Strychnin*, *Eier- u. Serumalbumin*, *Proteost-Pepton* u. *Chinolin* ähnliche Kurven. *Chitenin*, *Thiamin*, *Cocain* u. die Proteine sind aus ihrer schwach alkal. Lsg. mit Ae. nicht extrahierbar; *Narcotin*, *Nicotin* u. *Novocain* werden weitgehend, aber unvollständig extrahiert. Für die opt.-akt. Verb. in 0,03 nHCl -Lsgg. werden die spezif. Drehungen gemessen. Ferner wird die Zus. der aus den zwanzig Basen hergestellten Silicowolframate (bzgl. des Verhältnisses Base:Säure:W.) bestimmt, wobei die ursprünglich für Chinin vorgeschlagenen gravimetr. Analysenmeth sich auch auf die verschied. organ. Basen anwenden läßt. (J. biol. Chemistry 157. 707—16. Febr. 1945. Chapel Hill, N. C., Univ.)

HENTSCHEL. 5732

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Société Nouvelle des Automobiles Unie, S. A., Frankreich, *Gasfilter*. Es wurde gefunden, daß in dem im Hauptpatent beschriebenen Gasfilter, das aus einem Metallzylinder mit körnigem Füllmaterial besteht, die Gase die Neigung besitzen, vorzugsweise längs des Zylindermantels u. weniger in der Mitte des Zylinders aufzusteigen, wodurch eine ungleichmäßige Filtration erfolgt. Zur Behebung dieses Mangels wird gemäß dem Verf. des Zusatz-P. der Zylinder innen aufgerauht. Dies geschieht vorzugsweise dadurch, daß man eine Schicht des körnigen Füllstoffes mit einem geeigneten Bindemittel, z. B. Teer oder Asphalt, auf der Innenseite des Zylinders anbringt. Wenn die Füllung aus Schichten von verschied. Zus. besteht, so wird die Wandbekleidung auch aus ringförmigen Streifen aus dem gleichen Material hergestellt. (F. P. 53 368 vom 15/12. 1943, ausg. 17/10. 1945. Zusatz zu F. P. 888 899; C. 1944. II. 615.)

KALIX. 5847

Léon Franck, Belgien, *Aktivkohle*. Die Ausgangsstoffe, z. B. Sägespäne, Holzstücke, Nußschalen usw., taucht man in eine auf Siedetemp. gehaltene Zn-Chlorid-Lsg. von niedrigen Bé-Graden, z. B. 30—40° Bé, ein, um eine oberflächliche Imprägnierung der Ausgangsstoffe durchzuführen, u. schiekt dann die so imprägnierte Substanz im kontinuierlichen Arbeitsgang durch einen mehrere übereinanderliegende Abteilungen enthaltenden Muffelofen, in dem am Anfang eine Temp. von 200° u. in dem Maße, wie sich die Substanz im Ofen vorwärtsbewegt, mit Zwischentemp. von ca. 360° u. 650° beim Austritt der rohen Aktivkohle aus dem Ofen eine Temp. von 800° herrscht, wobei die Einstellung der verschied. Temp. durch eine entsprechende Luftzufuhr erfolgt. (F. P. 902 488 vom 8/3. 1944, ausg. 31/8. 1945. Belg. Prior. 19/12. 1941.)

ROICK. 5847

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Dehydratisierung azeotropischer Gemische*. Man kann Derivv. des Tetrahydrofurans (I) in allg. Weise als Dehydratisierungsmittel für organ. od. eranorgan. Substanzen verwenden, die nicht mit diesen Derivv. des I reagieren u. nicht flüchtiger sind als das azeotrop. sd. Gemisch des Deriv. des I mit dem Wasser. Man kann so hygroskop. Fl., wie Glycerin oder Milchsäure, vom W. befreien, ferner feste Substanzen, die W. durch Absorption gebunden enthalten, wie Silicagel oder wss. Lsgg. aller Art. Ferner kann man Krystallwasser (a) enthaltende Substanzen durch dieses Verf. ganz oder teilweise vom a befreien. — Behandelt man 50 g 22,4(%) a enthaltendes Phloroglucin mit 150 cm³ 2.5-Dimethyltetrahydrofuran (II), so geht ein bei 78° konstant sd. Gemisch von II u. W. über; das W. wird abgetrennt, u. das II wird in das Reaktionsgemisch zurückgeführt. Das entwässerte Phloroglucin ist im II gelöst vorhanden u. kann daraus durch Verdampfen der Lsg. gewonnen werden. Weitere in ähnlicher Weise durchgeführte Dedydratisierungen: von 29,3 a enthaltender Oxalsäure mit II; 8 a enthaltender Citronensäure mit II; 55,95 a enthaltendem Glaubersalz mit II; 51,7 a enthaltendem Mg-Chlorid ($\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) mit 3-Oxy-2.5-dimethyltetrahydrofuran;

CoCl₂·6H₂O mit II; 50 g mit 47 g W. imprägniertem „blauem Silicagel“, das durch die Wasseraufnahme rosa wird, mit II (Ende der Entwässerung bei Wiederauftreten der blauen Farbe); u. 11,1 a enthaltendem Glycerin mit II werden beschrieben. (F. P. 53 122 vom 30/8. 1943, ausg. 19/9. 1945. D. Prior. 29/8. 1942. Zusatz zu F. P. 880 578; C. 1943. II. 2340.)

ROICK. 5891

André Leopold, Frankreich, *Gleichzeitige Herstellung von organischen Verbindungen und Wasserstoff* durch katalyt. Behandlung von Gasen aus festen oder fl. Brennstoffen oder aus Naturgasen in einem zweistufigen Arbeitsverfahren. Im ersten Arbeitsgang wird das Gas bei gewöhnlicher Temp. u. gewöhnlichem Druck einem Hochfrequenzstrom bis zu 50 Millionen Perioden in der Sek. bei einer Spannung von höchstens 300 V behandelt. Z. B. wird ein Gasgemisch, welches 10 (%) Methan u. 90 H₂ enthält, mit einem Hochfrequenzstrom von 10 Millionen Perioden behandelt. Dabei werden die in dem Ausgangsgasstrom enthaltenen Bestandteile zum Teil ionisiert u. zum Teil in ungesätt. organ. Reste übergeführt. — In dem zweiten Arbeitsgang wird das erhaltene Gemisch unmittelbar nach dem Entstehen oder nach dem Verlassen der ersten Reaktionszone einer katalyt. Synthesebehandlung unterworfen, wobei feste u. fl. Prodd. entstehen, die sich leicht von den gasförmigen Prodd., welche hauptsächlich aus H₂ bestehen, trennen lassen. Z. B. wird in der zweiten Stufe eine *katalyt. NH₃-Synth.* unter Zuleiten von Stickstoff durchgeführt, oder es werden weitere Umsetzungen unter zusätzlicher Zuführung von HCl, CO₂, CO, Cl₂ oder anderen Stoffen vorgenommen. (F. P. 898 493 vom 24/5. 1943, ausg. 24/4. 1945.)

F. MÜLLER. 5891

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Katalysatoren und Adsorptionsmittel* werden durch Erhitzen von *Aluminium-, Chrom-, Eisen- u. Titanamidosulfonat* auf 400 bis 800° erhalten. Es bilden sich dabei unter Abspaltung von W., NH₃, SO₂ u. SO₃ bei Temp. über 150—200° *Oxysulfonate*. Als Ausgangsprodd. werden die Reaktionsprodd. zwischen Amidosulfonsäure u. den Oxyhydraten der obengenannten Metalle oder anderen amphoteren u. nichtalternden Oxyhydraten benutzt, wobei auch nichtstöchiomet. Mischungen der Komponenten angewandt werden können. Sie können auch aus Gemischen von verschied. Oxyhydraten mit einem Zusatz von nur 0,5—5% der zur Bldg. der n. Salze nötigen Menge Amidosulfonsäure hergestellt werden. Die Komponenten werden in Pastenform gemischt u. zu Zylindern, Ringen, Kugeln usw. gepreßt, bei 200—300° getrocknet u. dann gebrannt. Man mischt z. B. in einem Knetwerk 60 (Teile) Al(OH)₃ mit 61,7% Al₂O₃, 3,2 Amidosulfonsäure u. etwas W., trocknet auf Blechen zunächst an der Luft, dann bei 200° u. „aktiviert“ schließlich durch 2—3std. Erhitzen auf 500°. Die obengenannten Nebenprodd. werden durch Auswaschen mit NH₃ entfernt. (F. P. 890 243 vom 19/1. 1943, ausg. 2/2. 1944. D. Prior. 10/12. 1941.)

KALIX. 5895

Phillips Petroleum Co., übert. von: **James C. Word jr., John I. Sims**, Phillips, Tex., und **Robert A. King**, New York, N. Y., *Regenerierung von fluorhaltigen Katalysatoren*. Zur Entfernung freier *Fluorwasserstoffsäure* aus F-haltigen Katalysatoren fällt man HF mit Ca(OH)₂ aus, dem man zur Verhinderung der Bldg. von schwer filtrierbarem CaF₂ so viel NaOH zusetzt, daß das Endprod. auf 1 gal. „10 grains titrierbare OH-Alkalität“ zeigt. Hierauf setzt man 1,4 lbs. NaCl u. 0,25—12 lbs., vorzugsweise 6 lbs. Fe₂(SO₄)₃ auf 1000 gal. Fl. unter halbstd. gutem Rühren zu. Nach 2 Stdn. hat sich das gesamte CaF₂ in gut filtrierbarer Form abgesetzt. Zur Ersparung von Fe₂(SO₄)₃ kann man an dessen Stelle auch einen Teil des CaF₂-Nd. der vorhergehenden Fällungen zusetzen. Ferner kann Fe₂(SO₄)₃ zum Teil durch Al₂(SO₄)₃ ersetzt werden. (A. P. 2 371 759 vom 1/1. 1944, ausg. 20/3. 1945.)

KALIX. 5895

Louis Renault, Frankreich (Seine), *Wiedergewinnung von Katalysatoren aus der Fabrikation von Acetalen (Acetaldehyddimethyl- und -diäthylacetal.)* Nach der Umsetzung von Acetylen mit dem Alkohol in Ggw. eines Hg-Salzes (HgSO₄) u. von H₂SO₄ wird das metall. Hg zusammen mit den unlösl. Salzen abfiltriert, das Filtrat mit einem fein verteilten Metall, das das Hg aus seinen Salzen u. organ. Verbb. zu verdrängen vermag (Mg, Fe, Al, jedoch keine Alkalimetalle), behandelt, filtriert u. neutralisiert. Aus dem Filterkuchen kann Hg mit H₂SO₄ herausgelöst werden; man kann auch HCl verwenden, das Hg mit H₂S als Sulfid fällen u. in Sulfat überführen. — Vorrichtung. (F. P. 896 605 vom 19/7. 1943, ausg. 27/2. 1945.)

DONLE. 5895

III. Elektrotechnik.

J. L. Snoek, *Nichtmetallisches magnetisches Material für hohe Frequenzen*. Nähere Beschreibung der Ergebnisse über die ferromagnet. Ferrite, deren hohe techn. Bedeutung in der Hochfrequenztechnik durch Anfangspermeabilitäten über 1000 bei spezif. elektr. Widerständen von 10⁷- bis 10¹³mal dem des reinen Eisens gek. ist. Mit diesem Material sind die Wirbelstromverluste selbst bei den höchsten Frequenzen belanglos geworden, u.

auch die Hystereseverluste sind wegen der hohen Anfangspermeabilitäten tragbar klein. Die Ergebnisse sind die Früchte einer langjährigen systemat. Arbeit seit 1933, bei der bewußt nach theoret. Erkenntnissen gearbeitet wurde. Danach wurde angestrebt, 1. kub. krist. Ferrite auszuwählen u. die Bedingungen einer solchen Bldg. zu studieren; 2. die Anisotropieenergie der Kristallstruktur möglichst klein zu halten. Man weiß, daß diese am CURIEpunkt sehr klein wird u. erreichte durch Zusammenmischung mehrerer ferro- u. unmagnet. Ferrite (z. B. Ni- u. Zn-Ferrit), daß der CURIEpunkt nahe bei Raumtemp. liegt. 3. Durch Zusammenmischung von Ferriten mit entgegengerichteter Magnetostriktion gelang es, die Anisotropieenergie durch Spannungen klein zu halten. 4. Durch langsame Abkühlung nach dem Glühen bei 1000–1400° wurden auch die heterogenen Eigen- spannungen klein gehalten. Techn. Bedeutung erlangten Ferritgemische aus $\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{ZnFe}_2\text{O}_4$, $\text{MgFe}_2\text{O}_4 + \text{ZnFe}_2\text{O}_4$, $\text{MnFe}_2\text{O}_4 + \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ u. $\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{ZnFe}_2\text{O}_4$. Die prakt. Einsatzmöglichkeiten u. die Vorteile gegenüber den bisher verwendeten Eisenpulver- kernern u. die Anwendungsgrenzen werden angegeben. (Philips techn. Rdsch. 8, 353–60. Dez. 1946. Eindhoven, N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Natuurkundig Labor.)

FAHLENBRACH. 5992

Bell Telephone Laboratories, Inc., New York, N. Y., übert. von: **Elmer A. Thurber,** Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Glühkathode für Elektronenröhren.* Ein Kern aus W, Ta, Mo oder einem ähnlichen hochschmelzenden Metalldraht oder -rohr erhält eine schrauben- förmige Umwicklung aus ähnlichem Draht oder Rohr als Halt für einen aufgesprühten oder -gestrichenen und dann gebrannten Überzug aus einer Mischung einer Th-Verb., z. B. vorgesintertem u. gereinigtem ThO_2 , mit einem Bindemittel, das beim Erhitzen im Vakuum keine C-Rückstände hinterläßt, wie vollständig nitririerte Cellulose oder in Amyl- acetat aufgelöste Schießbaumwolle. Durch kurzes Überhitzen dieses Überzuges mittels verstärkten Heizstromes ist eine Aktivierung der Glühkathode durch teilweise Red. der Th-Verb. zu metall. Th möglich, ohne daß der W-Kern durch eindringende C-Rückstände brüchig würde, wie es bei der bisher üblichen Aktivierung von thorierten W-Drähten eintrat, bei der im W-Kern ein die Red. der Th-Verb. förderndes Carbid durch Einbringen in KW-stoff-Gas erzeugt wurde. — Da handelsübliches ThO_2 neben anderen Verunrei- nigungen bis 7,5% $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ enthält, das vermutlich dessen Haftfähigkeit herabsetzt u. das akt. Material im Überzug vergiftet, muß es vorher durch Brennen bei 1700° in feuch- ter H_2 -Atmosphäre gereinigt werden. Der S-Geh. sinkt dann auf 0,007%. — Eine für das Aufsprühen bes. geeignete Mischung des Aktivierungsüberzuges besteht aus 500 g vor- gereinigtem ThO_2 , 50 g Schießbaumwollelg. u. 575 ccm Amylacetat. — Die nach dem Verf. hergestellten kombinierten Glühkathoden zeigen extrem hohes Elektronenemissions- vermögen (100 mAmp/W Heizleistung oder 3 Amp/cm²). Das therm. Emissionsvermögen ist dagegen gering, dementsprechend auch der Heizstrom, die Lebensdauer soll über 20000 Stdn. liegen. — Zeichnung. (A. P. 2 352 137 vom 18/12. 1941, ausg. 20/6. 1944.) KLEIN. 5989

General Electric Co., New York, V. St. A., übert. von: **Sidney H. Noble,** Harrow Weald, und **Harold P. Rooksby,** Wealdstone, England, *Herstellung von Sparglühkathoden für Gasentladungsröhren.* Zur Aktivierung von Glühkathoden aus hochschmelzendem Metall wie W oder Ta wird ein *Erdalkalithorat* von der allg. Formel MThO_3 verwendet. Dabei kann M entweder nur eines der Erdalkalimetalle, wie Ca, Sr oder Ba, sein oder auch aus 2 oder mehreren von diesen bestehen. Vorzugsweise wird mindestens ein Teil von M durch Ba gebildet; bes. vorteilhaft ist die Zus. aus Ba u. Ca. Ein solches Thorat kann durch starkes Erhitzen einer innigen Mischung von MCO_3 u. ThO_2 gewonnen werden, wobei vorteilhaft ein Überschuß von MCO_3 gegenüber der stöchiometr. Zus. vorgesehen wird. Z. B. werden 2,5 (Gewichtsteile) BaCO_3 , 1 CaCO_3 u. 2,5 ThO_2 miteinander gemischt u. so mit einem Bindemittel, wie Traganthgummi, versetzt, daß das Gemisch in Stangen- form ausgezogen werden kann. Diese Stangen werden in einer H_2 -Atmosphäre in ~ 7 Min. auf 1600° erhitzt, 10 Min. lang auf dieser Temp. gehalten u. in weiteren 10 Min. wieder auf Raumtemp. abgekühlt. Sie werden dann in den Innenraum der Glühkathodenspule als Kern eingeschoben. — Statt dessen können die Glühspulen auch mit einem vollständigen Aktivierungsüberzug versehen werden. Hierzu wird die gleiche mit Traganthgummi versetzte MCO_3 - ThO_2 -Mischung in Kuchenform gepreßt, in Streifen geschnitten u. wie bisher gebrannt u. dann in einer Kugelmühle auf weniger als 325-Maschensieb-Feinheit zermahlen, wobei ein C-haltiges Bindemittel, wie Nitrocelluloselack, zugegeben wird, dem 1% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ zur besseren Bindung mit dem Thorat zugesetzt wird. Die mit der M. überzogenen Glühdrähte werden nach Trocknung an der Luft oder bei gelinder Hitze von ca. 200° auf 1600° in H_2 -Atmosphäre im elektr. Ofen oder nach Einbau in die Ent- ladungsröhre durch unmittelbaren Stromdurchgang erhitzt. — Man nimmt an, daß das Thorat nicht nur Th u. ThO_2 an die akt. Elektrodenoberfläche abgibt sondern auch Ba, Ca u. ihre Oxyde. Diese Bestandteile scheinen langsam ohne Verdampfungsverlust

freigegeben zu werden, so daß ein Schwarzwerden der Entladungsröhre vermieden wird. Ein anderer Vorteil ist, daß diese Aktivierungsmasse auch kein CO_2 abgibt, so daß eine Verfarbung der Entladung nicht eintreten kann. (A. P. 2 394 095 vom 26/1. 1945, aus 5/2. 1946. E. Prior. 19/1. 1944.)

KLEIN. 5989

Egyesült Izzólámpa és Villamossági Részvénytársaság, Ungarn, Leuchtschicht für Quecksilberentladungslampen. Die Schicht besteht aus einem Gemisch der *Silicate* von Zink, Mangan u. Beryllium u. ist durch einen hohen Geh. an überschüssiger Kieselsäure charakterisiert. Dieser beträgt 27—33, vorzugsweise 30%. Außer diesen Bestandteilen darf das Gemisch höchstens noch 0,005 Gew.-% Verunreinigungen enthalten. Zur Herst. eines Gemisches erhitzt man z. B. 40 (Gewichtsteile) SiO_2 , 60 ZnO , 4 BeO u. 3,3 MnO an der Luft aus 1200° , bis völlige Homogenität eingetreten ist. Das Reaktionsprod. hat dann eine Zus. von 55,7% Zn_2SiO_4 , 12,1% Be_2SiO_4 , 3,5% Mn_2SiO_4 u. 28,7% SiO_2 . Seine Fluoreszenz erreicht den maximalen Wert bei Bestrahlung mit Licht von 2537 Å. das Spekt. des ausgesandten rosaroten Lichts erstreckt sich von 4500—7000 Å. (F. P. 899 547 vom 10/11. 1943, ausg. 4/6. 1945. Ung. Prior. 14/11. 1942.)

KALIX. 5989

V. Anorganische Industrie.

Emilio Rodolfo, Italien, Gewinnung von Metallen aus Sulfiden. In der Natur vorkommende Sulfide werden in feinverteiltem Zustande in W. suspendiert u. in die Suspension SO_2 eingeleitet, wobei sich ein Gemisch von wasserl. Metallsalzen, z. B. Sulfate, Sulfite, Thiosulfate u. Tetrathionate, bildet. Das bei Ggw. mehrerer verschied. Metalle in dem betreffenden Sulfid entstehende Gemisch von Salzen verschied. Metalle wird nach bekannten Verf. durch Oxydationen, Ausfällungen, Sulfitierungen usw. getrennt. Aus den Lsgg. wird das überschüssige SO_2 durch Erhitzen ausgetrieben u. wieder verwendet. Beim Verf. entstehende Salze von einwertigen Metallen werden durch Luftoxydation in solche von zweiwertigen Metallen verwandelt. Das Verf. kann auch zur Aufarbeitung eines Oxydgemisches aus Kiesabbränden verwendet werden. (F. P. 894 108 vom 20/4. 1943, ausg. 14/12. 1944. It. Prior. 1/5. 1942.)

KALIX. 6087

Leonard H. Englund, Winona, Minn., V. St. A., Borphosphorsäure. 56 g gepulvertes P_2O_5 werden unter Zufügung von 1 oder 2 Tropfen W. mit 50 g gepulverter Borsäure innig vermischt. Die beiden Stoffe treten in lebhafte Rk., es bildet sich Tetraborhypophosphorsäure, $2 \text{P}_2\text{O}_5 + 4 \text{B}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{B}_4\text{O}_7(\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_6)_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$. Die Reaktionsmasse ist wenig feucht u. besitzt ein geringeres Gewicht als das Gesamtgewicht der beiden Ausgangsstoffe betrug, nach dem Trocknen unter 100° werden 95 g Tetraborhypophosphorsäure erhalten. Die Säure stellt ein trocknes, nichthygroskop. Pulver dar u. weist im allg. die Eigg. von H_3PO_4 auf, besitzt aber auch Eigg., die Orthophosphorsäure nicht hat. Die Säure neutralisiert Basen. Erhitzt man 10 g $\frac{1}{2}$ Stde. auf Rotglut, so erhält man 8,9 g Borphosphat, $\text{B}_4\text{O}_7(\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_6)_2 - 4 \text{BPO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$. Läßt man die Rk. bei Temp. zwischen $200-400^\circ$ verlaufen, so erhält man die wasserl. Form des BPO_4 . Ammonium-, Natrium- oder andere Alkalisalze der Tetraborhypophosphorsäure werden durch vereintes Lösen der Säure u. entsprechender Basen in W. hergestellt. Die Natriumsalze der Tetraborhypophosphorsäure sind alkal., haben reinigende u. emulgierende Eigg. u. eignen sich zur Beigabe zu wasserl. Seifen. (A. P. 2 375 638 vom 17/5. 1941, ausg. 8/5. 1945.)

BEWERSDORF. 6103

Deutsche Gold- u. Silberscheideanstalt vormals Roesler, Deutschland, Synthetische Silicate. Als Füllmaterial geeignete Silicate, in denen das Verhältnis von $\text{Me II} : \text{SiO}_2$ kleiner als 1 ist, werden durch Rkk. zwischen Lsgg. von Orthokieselsäure u. Salzen von Elementen der 2. bis 4. Gruppe des period. Syst. hergestellt. Man mischt z. B. bei 90° eine Lsg. von 680 kg Orthosilicat von 37°Bé in 4 m^3 W. mit $1,22 \text{ m}^3$ einer 10%ig. Lsg. von MgCl_2 . Nach 2std. Rühren wird der Nd. abfiltriert u. bei 120° getrocknet. Man erhält dabei 220 kg eines *Mg-Silicats* mit einem Molekularverhältnis von $\text{MgO} : \text{SiO}_2 = 0,24$. Auf die gleiche Weise gewinnt man aus einem Gemisch von 1360 kg Orthosilicat von 37°Bé , 8 m^3 W., 600 Liter HCl , D. 1,16, $4,4 \text{ m}^3$ W. u. 500 kg CaCl_2 , 325 kg eines *Ca-Silicats* mit einem Molekularverhältnis von $\text{Ca} : \text{SiO}_2 = 0,04$. (F. P. 899 746 vom 13/11. 1943, ausg. 8/6. 1945. D. Prior. 13/11. 1942.)

KALIX. 6107

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. Main, Entfernung von Fluorspuren aus Berylliumverbindungen. Bei der Gewinnung von Berylliumoxyd, -oxydhydrat u. bas. Berylliumcarbonat aus Be-Fluoriden durch Aufschluß mit H_2SO_4 u. Ausfällung mit NH_3 oder mit $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ verbleiben in den ausgefällten Be-Verbb. Spuren von F, die nicht auswaschbar sind. Diese F-Verbb. können in wasserl. Form übergeführt werden, wenn man die erhaltenen Ndd. auf $600-900^\circ$ erhitzt, so daß BeO entsteht. Man erhitzt z. B. 6 (Gewichtsteile) Be-Oxydhydrat, die noch 1,7% nicht auswaschbares F enthalten, 1 Stde. auf 800° , wäscht zunächst mit 20 heißem W. aus, filtriert u. wäscht dann noch einige

Male aus. Das getrocknete Endprod. enthält nur noch 0,05% F. (F. P. 891 429 vom 22/2. 1943, ausg. 7/3. 1944. D. Prior. 17/8. 1939.) KALIX. 6131

Marcel Louis Marre, Frankreich, *Gewinnung von Magnesia aus Dolomit*. Dolomit wird nur soweit erhitzt, daß sich das $MgCO_3$ zu MgO zers., während das $CaCO_3$ unverändert bleibt. Das Gemisch von $CaCO_3 + MgO$ wird mit einer Ammoniumsulfatlsg. behandelt, wobei das letztere als $MgSO_4$ in Lsg. geht, während $CaCO_3$ unverändert bleibt u. abfiltriert wird. Gleichzeitig entweicht NH_3 nach der Gleichung $MgO + CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4 = MgSO_4 + CaCO_3 + 2NH_3$. Der letztere wird aufgefangen u. wieder in die $MgSO_4$ -Lsg. eingeleitet, wobei nunmehr $Mg(OH)_2$ entsteht u. sich $(NH_4)_2SO_4$ zurückbildet. $Mg(OH)_2$ wird zu MgO getrocknet oder mit der beim Glühen des Dolomits entweichenden CO_2 zu $MgCO_3$ umgesetzt. An Stelle von Ammoniumsulfat kann bei diesem Verf. auch Ammoniumchlorid verwendet werden. (F. P. 908072 vom 5/12. 1944, ausg. 29/3. 1946.) KALIX. 6131

Alfred M. Thomson, San Francisco, Calif., V. St. A., *Magnesiagewinnung aus Dolomit*. Die in der Stahlindustrie anfallenden Beizfl. werden mit $NaCl$ versetzt, um die in ihnen enthaltenen Sulfate als Na_2SO_4 zum Auskrystallisieren zu bringen. Die Mutterlauge wird mit gebranntem Dolomit vermischt, so daß die noch vorhandenen Sulfate in Form eines $CaSO_4$ u. $Fe(OH)_3$ enthaltenden Schlammes gefällt werden, der von der Lsg. abgezogen wird. Durch weiteren Zusatz von gebranntem Dolomit wird das in der Lsg. in Form von Chloriden noch enthaltene Fe als Hydroxyd gefällt. Nach dem Abfiltrieren verbleibt eine im wesentlichen $CaCl_2$ u. $MgCl_2$ enthaltende Fl., die mit gebranntem Dolomit vermischt wird, um das Mg als Hydroxyd, vermergt mit dem restlichen MgO des Dolomits, zu fällen. Der Nd. wird abfiltriert. (A. P. 2 372 592 vom 7/1. 1942, ausg. 5/6. 1945.)

HANS HOFFMANN. 6131

Constantin d'Asséev und Antoine Velge, Belgien, *Gleichzeitige Gewinnung von Magnesiumcarbonat und Magnesium-Ammoniumphosphat*. Dolomit wird partiell bis zur Bldg. von $MgO \cdot CaCO_3$ calciniert u. im Autoklaven in Ggw. von W. mit CO_2 von 10—15 at Druck behandelt. Hierbei entsteht eine Lsg. von $Mg(HCO_3)_2$, aus der man in Ggw. von NH_3 mit H_3PO_4 $MgNH_4PO_4$ ausfällt. Die entweichende CO_2 wird aufgefangen u. wieder zur Herst. von $Mg(HCO_3)_2$ -Lsg. benutzt. Der NH_3 kann gleichzeitig mit der H_3PO_4 -Lsg. zugesetzt werden oder danach, u. zwar gasförmig oder als Lsg. von NH_4OH oder NH_4HCO_3 , NH_3 kann auch in die zuzugebende Lsg. von H_3PO_4 eingeleitet werden, ohne sie je doch vollständig zu neutralisieren. Zur Darst. des $Mg(HCO_3)_2$ wird auch die bei der Calcination des Dolomits entstehende CO_2 benutzt. (F. P. 906 078 vom 26/7. 1944, ausg. 21/12. 1945. Belg. Prior. 12/1. 1944.) KALIX. 6131

Mathieson Alkali Works, Inc., übert. von: **Robert Lepsoe und Basil G. Hunt**, Trail, Brit. Columbia, Canada, *Magnesiumchlorid für Elektrolysenzwecke*. $MgCl_2$, das durch Chlorierung von Dolomit gewonnen worden ist u. geringe Mengen von MgO , SiO_2 , Fe , Al u. Ca enthält, das Schlammldg. in den Elektrolysenzellen verursacht u. die Mg-Ausbeute verringert, wird dadurch gereinigt, daß man es unter Zusatz von Schlamm aus Elektrolysenzellen auf 725—775° erhitzt. Dieser Schlamm enthält stets geringe Mengen freies Mg, das in den verunreinigenden Chloriden die Metalle verdrängt, die in der Spannungsreihe unter dem Mg stehen, bes. Fe , Ca kann dabei jedoch nicht entfernt werden. Die Verunreinigungen setzen sich hierbei zu Boden, u. das überschüssige Mg sammelt sich oben auf der Schmelze u. wird dort abgezogen. (A. P. 2 375 009 vom 21/1. 1941, ausg. 1/5. 1945. Can. Prior. 7/2. 1940.) KALIX. 6131

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Aluminiumfluorid aus Ammonfluorid*. Zur Vermeidung der Bldg. von Aluminium-Ammonium-Doppelfluoriden aus wss. Lsgg. von Al-Salzen u. Ammonfluorid führt man die Ausfällung im Autoklaven bei Temp. über 150° durch. Dann entstehen nur noch Spuren von NH_4AlF_4 mit 14% NH_3 , so daß das Endprod. weniger als 5%, meist weniger als 1% NH_3 enthält u. als prakt. reines AlF_3 anzusehen ist, das sich bes. zum Umsatz mit NaF zu synthet. Kryolith eignet. Als Ausgangsprödd. verwendet man $AlCl_3$, $Al(NO_3)_3$ oder $Al_2(SO_4)_3$ u. erhitzt im Autoklaven z. B. 222 kg einer 50%ig. Lsg. von NH_4F mit 400 kg einer 33,4%ig. Lsg. von $AlCl_3$ einige Zeit auf 185°. Beim Abkühlen entsteht kryst. AlF_3 , das, bei 100° getrocknet, 3,1% NH_3 enthält. (F. P. 905 683 vom 6/7. 1944, ausg. 11/12. 1945. D. Prior. 3/9. 1942.) KALIX. 6 35

* **Manchurian Light Metal Co.**, *Kryolith* er'ält man aus niedrig-%ig Fluorid in 4Stufen: 1. CaF_2 wird mit lösl. SiO_2 u. H_2SO_4 in H_2SiF_6 umgewandelt; 2. H_2SiF_6 wird mit Na_2SO_4 in Na_2SiF_6 übergeführt; 3. aus Na_2SiF_6 entsteht durch Behandlung mit Na_2CO_3 NaF ; u. 4. NaF setzt man mit $NaHCO_3$ u. $NaAlO_2$ zu Na_3AlF_6 um. (Jap. P. 162 824, ausg. 14/3. 1944.) ROICK. 6135

* **Aktieselskapet Norsk Aluminium Co.**, übert. von: **Magne Hafstad**, *Elektrothermische Herstellung von Ca-Aluminat*. *Ca-Aluminat* mit mehr als 10% SiO_2 , das zur Gewinnung von Al_2O_3 geeignet ist, erhält man durch Zusammenschmelzen eines natürlichen Silicats,

das einen hohen Geh. an SiO_2 besitzt, aber frei von Fe ist, z. B. *Andalusit* oder *Labradorit*, mit C u. einem Sinterungsprod. aus natürlichem *Kalkstein*, *Silicat* u. Fe_2O_3 , wobei das letztere gekörnt sein muß u. möglichst über 5 mm Korndurchmesser besitzen soll. Als Fe_2O_3 verwendet man dazu vorzugsweise das bei der Verarbeitung von stark eisenhaltigem Bauxit entstehende Fe-reiche Abfallprodukt. (N.P. 68 779, ausg. 22/6.1945.) KALIX. 6135

Paul Kubelka, Tschechoslowakei, *Umwandlung von Ferrosulfat in Sulfate anderer Schwermetalle*. Mit Hilfe von FeSO_4 -Lsgg., die bei manchen Rkk. als Nebenprod. entstehen, kann man die Sulfate derjenigen Metalle herstellen, die in der Spannungsreihe zwischen Mn u. Ag stehen, wenn man die Metalle unter starker Luftyxydation in feinverteiltem Zustande in den Lsgg. verrührt. Man erhält dabei einen Nd. von gut filtrierbarem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in der Lsg. des betreffenden Sulfats. Die Reaktionstemp. soll 40—80° betragen, die FeSO_4 -Konz. ist beliebig. Die Rk. kann auch bei n. Temp. ausgeführt werden, wenn man der Lsg. einen zusätzlichen O_2 -Überträger zugibt, der durch die Metalle red. u. durch die Luft wieder oxydiert wird, z. B. HNO_3 oder CuCl_2 . Zur Herst. schwerer löst. Sulfate, z. B. NiSO_4 , wandelt man das FeSO_4 zunächst in CuSO_4 um u. dieses durch Behandlung mit Metallpulver in das betreffende Sulfat, wobei sich Cu-Pulver abscheidet, das in der gleichen Weise wiederverwendet wird. Da es sehr rein ist, kann man diese Variation des Verf. auch zur Reindarst. von Cu verwenden. (F. P. 901 086 vom 11/1. 1944, ausg. 17/7. 1945.) KALIX. 6141

* **Neri Corsini**, *Elektrolytische Herstellung von kristallisiertem Kupfersulfat*. In einer verd. CuSO_4 -Lsg. wird mit Cu als Anode feinverteiltes Cu abgeschieden, abfiltriert, getrocknet u. bei 450—500° oxydiert. Das Oxyd löst man durch Erwärmen in verd. H_2SO_4 , wobei sich so hochkonz. Lsgg. herstellen lassen, daß beim Abkühlen CuSO_4 auskristallisiert. (It. P. 413 014, ausg. 14/3. 1946.) KALIX. 6141

Joseph Etienne Lafarge, Frankreich, *Herstellung von Zinkcarbonat*. Zinkschlamm, der hauptsächlich aus ZnSO_4 besteht, wird so lange mit W. von 60° verrührt, bis eine vollständige Auflsg. eingetreten ist. Dann wird ungefähr die gleiche Gewichtsmenge Na_2CO_3 zugesetzt, worauf ZnCO_3 ausfällt. Der Nd. wird mehrfach mit heißem W. ausgewaschen u. getrocknet. Er hat dann die Zus. $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Das erste Filtrat wird zur Gewinnung von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ eingedampft. (F. P. 904 234 vom 12/5. 1944, ausg. 30/10. 1945.) KALIX. 6141

* **W. D. Budon** und **B. W. Gromow**, *Entfernen von Kobalt aus Zinksulfatlösungen*. Co wird aus ZnSO_4 -Lsgg. mit einem Alkalixanthat ausgefällt, u. zwar in Ggw. einer geringen Menge zweiwertiger Cu-Verbb., um die Oxydation von Co zu beschleunigen. Der Co-Geh. in ZnSO_4 -Lsgg. kann so von 100 g per cbm auf 2—5 g per cbm verringert werden. Etwa in der Lsg. vorhandenes As, Sb oder Cl_2 wird zusammen mit dem Co entfernt. (Russ. P. 65 696, ausg. 31/1. 1946.) ROICK. 6141

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

Orrin H. Clark, *Widerstand des Glases gegen thermische Spannungen*. Eine theoret. Behandlung der für die Glasfabrikation wichtigen Theorie der Spannungen im Glas wird durch das Auftreten vieler unerkannter Spannungsausgleiche oder Verlagerungen durch Biegen kompliziert. Wegen der unregelmäßigen u. vielseitigen Form der Glasgegenstände ist eine allg. Behandlung weiterhin erschwert. Es gibt jedoch eine Gruppe therm. Belastungen, bei denen Biegebelastungen keine Rolle spielen. Dazu gehört die Beanspruchung bei völligem Eintauchen u. die therm. Belastung bei Röhren, da bei ihnen die zylind. Form Biegung nicht zuläßt. Auch viele Fälle eines einseitigen Bruches einer Probe gehören zu diesem einfacheren Typ. Für Platten u. Zylinder liegen bereits viele Unters. über das Verh. therm. Spannungen vor. Es genügt aber zur Best. der therm. Beständigkeit nicht allein die Berechnung der Spannung der Mittelschicht, da auch die Belastungsdauer eine wesentliche Rolle spielt, wie daraus ersichtlich, daß beim Eintauchen ein Bruch oft erst nach mehreren Sek. erfolgt; aber die maximale Spannung auf der abgekühlten Oberfläche tritt fast stets sofort auf u. sinkt rasch ab. Die große Bedeutung der Belastungsdauer für die Wärmefestigkeit, auf die schon SCHÖNBORN hingewiesen hat, wird einer quantitativen Behandlung zugänglich zu machen versucht. (J. Amer. ceram. Soc. 29. 133—38. 1/5. 1946. New Yorks Corning Glass Works.) HENTSCHEL. 6210

C. R. Austin, **H. Z. Schofield** und **N. L. Haldy**, *Aluminiumoxyd im Porzellan*. Es wurde der Einfl. untersucht, den steigende Mengen von Al_2O_3 (meist bis zu 20%) auf eine große Anzahl Eigg. verschied. Porzellansorten, wie Tafelporzellan, Elektroporzellan, Porzellan für Kochgeschirr u. Sanitärporzellan, ausüben. Geprüft wurden neben dem Einfl. des Anmachwassers die lineare Schrumpfung im getrockneten u. gebrannten Zustand, die

Druck-, Biege- u. Stoßfestigkeit, die Porosität, das Eindringen von Farbstoffen, die dielektr. Festigkeit, Temperaturwechselbeständigkeit, der Weißgeh., die Transparenz, therm. Ausdehnung u. Gießfähigkeit der Schlicker. Im allg. werden durch einen Zusatz bis zu 20% Al_2O_3 die mechan. Eigg. u. der Weißgeh. der MM. günstig beeinflusst; nur die Transparenz wird nachteilig verändert. (J. Amer. ceram. Soc. 29, 341—54. 1/12. 1946. Columbus, O., Battelle Memorial Inst.) HENTSCHEL. 6218

Sahap S. Kocatopcu, *Grundlegende Untersuchungen an Tonen*. 7. Mitt. *Der Einfluß der Teilchengröße auf die Eigenschaften der Gießschlicker*. Aus durch Elektrodialyse gereinigten Tonfraktionen mit Teilchengrößen von $0,2$ — $0,4 \mu$ u. $0,8$ — $1,6 \mu$ u. Flint mit 16 — 44μ wurden bin. u. tern. Gemische hergestellt u. zur Einstellung der gleichen scheinbaren Viscosität von 1200 cP u. einer maximalen D. von jedem Gemisch D., Pepsifizierungszahl u. H^+ -Konz. gemessen. Durch Gießen wurden kleine Versuchszyylinder hergestellt u. an den getrockneten, ungebrannten Proben die Schrumpfung, Porosität u. die Bruchfestigkeit bestimmt. Auf Grund der Unterss. lassen sich folgende Schlüsse ziehen: 1) Die Eigg. des Schlickers werden entscheidend durch die Packungs-D. der Teilchen u. das Verhältnis der plast. zu den nichtplast. Anteilen bestimmt. 2) Die günstigsten Kombinationen der Eigg. des Schlickers erhält man bei einer der dichtesten Packung entsprechenden Zus. der Ausgangsstoffe. 3) Gießdauer u. Trockenschrumpfung, die beide für MM. mit 20 — 25% Ton sehr niedrige Werte besitzen, steigen mit Erhöhung der feinteiligsten Komponenten. 4) Die Porosität der getrockneten Gußproben wird durch die Teilchengrößenverteilung des Ansatzes weitgehend beeinflusst. Dabei wurde ein Porositätsminimum mit $28,5\%$ festgestellt, was noch unter dem günstigsten Wert von $35,5\%$ liegt, wie ihn eine typ. zum Vgl. dienende M. für Sanitärporzellan zeigt. Auf die techn. Bedeutung eines solchen Porositätsminimums, wie es durch sorgfältige granulomet. Einstellung des Schlickers zu erreichen ist, wird hingewiesen. 5) Die Trockenfestigkeit nimmt mit steigendem Tongeh. zu. (J. Amer. ceram. Soc. 29, 99—107. 1/4. 1946. Massachusetts Inst. of Technol.) HENTSCHEL. 6220

Pittsburgh Plate Glass Co., Allegheny County, übert. von: **William Owen**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Herstellung von porösen Körpern aus Glas oder glasartigen Stoffen, z. B. Hochofenschlacke*, die als Isoliermaterial gegen Hitze u. als Leichtbaumaterial Verwendung finden. Glas oder Hochofenschlacke wird in fein zerkleinertem Zustande mit einem gasbildenden, porenerzeugenden Mittel vermischt, das sich nahe am Erweichungspunkt des Glases zersetzt (z. B. zerkleinertes CaCO_3). In einer Wärmekammer wird auf die äußere Fläche einer dort angebrachten, innen heizbaren Trommel mittels entsprechender Vorr. eine Schicht des Mischmaterials gleichmäßig verteilt niedergelegt. Infolge der Innenbeheizung der Trommel erweichen die Glasteilchen nach u. nach, sintern allmählich zusammen, CO_2 wird frei u. bildet in der Sintermasse in weitgehendem Maße Poren. Zur Entfernung der fertigen Porenmasse von der Trommeloberfläche ist ein keilförmiges Abstreifglied vorgesehen. Die M. wird im Kühllofen 4 — 5 Stdn. allmählich abgekühlt u. dann in Blöcke von geeignetem Umfang zerschnitten. Die Blöcke sind chem. u. gegen Feuer widerstandsfähig. (A. P. 2 310 457 vom 8/2. 1938, ausg. 9/2. 1943.)

BEWERSDORF. 6237

Louis Amédée Marchal, Frankreich, *Magnesiaement*. Zur Herst. eines Materials für Wärme- u. Schallsolierung wird ein Magnesiaement von der Art des *Sorelzements* oder *Xylooliths* benutzt, der durch Zusatz einer Schaumlg. oder eines anderen dafür bekannten Mittels porös gemacht worden ist. Zur Herst. der Grundmasse wird eine der bekannten Mischungen aus MgO einerseits u. MgCl_2 -, NaCl - oder MgSO_4 -Lsg. andererseits benutzt. Das Schaummittel gewinnt man durch starkes Röhren von Leim-, Gelatine, Casein- u. ähnlichen Lsgg. oder durch Erzeugung von Gasblasen durch chem. Umsetzungen in der noch nicht erstarrten Zementmasse, z. B. durch Rkk. zwischen H_2O_2 u. Na_2ClO_2 . Außerdem können noch die üblichen Füllstoffe, wie Holzmehl, Textilfasern u. pulverisierte Mineralien zugesetzt werden. Um die Wasserfestigkeit des Zements zu erhöhen, kann die fertige M. noch mit Paraffin oder Kunstharzlgg. imprägniert werden. (F. P. 891 191 vom 26/9. 1942, ausg. 29/2. 1944.) KALIX. 6237

Robert Connell und **Samuel I. Wilson**, Portland, Oreg., V. St. A., *Hitzebeständige Isoliermasse*. Eine Paste, bestehend aus 1 oz. $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$, 1 oz. Maisstärke u. 1 gal. konz. NH_3 -Stearat, wird im Verhältnis $0,6:0,4$ mit Portlandzement unter Zusatz von 1 gal. W. gemischt, worauf der M., bezogen auf die Portlandzementmenge, 1 — 12 Volumenteile Vermikulit u. 7 — 14 gal. W. zugesetzt werden. Der schnell erhärtende schaumige Mörtel kann als schall- u. wärmeisoliere der Wand- oder Fußbodenbelag oder zur Herst. von Platten u. Steinen verwendet werden. (A. P. 2 364 344 vom 23/11. 1942, ausg. 5/12. 1944.) HANS HOFFMANN. 6237

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

István Jakobey, *Über die Nährstoffaufnahme des Faserleins*. Der Faserlein bedarf eines gut kultivierten, an leicht u. schnell aufnehmbaren Nährstoffen (bes. N, P₂O₅, K₂O) reichen Bodens. Die Höchstaufnahme der Nährstoffe erfolgt etwa zur Blütezeit. Die K₂O-Werte sind im Mittel um 50% höher als bei Öllein. Im trockenen Versuchsjahr waren die Gehaltszahlen für alle Nährstoffe höher als im feuchten. Zur Reifezeit ist der Geh. der Pflanzen an anorgan. Stoffen viel geringer als zur Blütezeit. Der Rückgang beträgt bei der Asche 40—48(%), bei K₂O 60—63, bei P₂O₅ 7—10 u. bei N 8—27. (Kisérletügyi Közlemények (Mitt. landwirtsch. Versuchsstat. Ung.) 45. 11—18. 1942. Szeged, Kgl. Ung. Vers.-Anstalt für Hanf-, Flachsbaum u. Pflanzenöle. — Orig.: ung.; Ausz. dtseh.) BARZ. 6308

C. J. Hickman, R. W. Marsh und E. H. Wilkinson, *Vorversuche über die Verwendung öllöslicher Kupferverbindungen als Fungicide*. Bei den in den Verss. eingesetzten organ. Cu-Salzen handelte es sich in der Mehrzahl um Salze von hochmol. Carbonsäuren (Oleat, Palmitat, Stearat, Linoleat, Chaulmoograt, Sulfocinoleat u. Abietat), zwei Salze dibas. aliphat. Säuren (Adipin- u. Sebacin säure), drei aromat. Säuren (Benzoe-, Salicyl- u. Diisopropylsalicylsäure) u. schließlich um das Cu-Salz von Dinitro-o-kresol; als Lösungsmittel wurden verwandt Weißöl, Weißspiritus, Baumwollsaatöl, Terpentin- u. Kienöl, als Testpilze dienten Konidien von *Macrosporium sarcinaeforme*, *Venturia pirina* u. einer *Botrytis*-art. Bei Laboratoriumverss. zeigte das 3.5-Diisopropylsalicylat eine stärkere fungicide Wrkg. als Bordeauxbrühe gleicher Konzentration. Im Feldvers. genügten Konz. von 0,01% Cu beim Atomisieren der Lsg. des Salicylats in Weißöl; starke Wirksamkeit gegen Zwiebelpilze; ohne jegliche Pflanzenschädigung werden Konz. bis zu 0,1% Cu vertragen. (Ann. appl. Biol. 30. 179—83. Aug. 1943. Bristol.) GRIMME 6312

H. Shaw, *Allgemeine Betrachtungen über die Bekämpfung von Obstschädlingen mit DDT*. Vf. gibt eine Übersicht über die Anwendungsmöglichkeiten des DDT in der Bekämpfung von Obstschädlingen. Daneben werden die Grenzen der Anwendung u. die Vorsichtsmaßregeln beim Gebrauch der DDT-Präpp. diskutiert. (Annu. Rep., East Malling Res. Stat., East Malling, Kent 33. 138—39. 1945.) RIEMSCHEIDER. 6312

G. H. L. Dicker, *Der Apfelblütenstecher und seine Bekämpfung*. Lebensweise u. Bekämpfung des Apfelblütenstechers werden beschrieben. Vf. schlägt zwei Methoden zur Bekämpfung vor, die beide gleich wirksam sein sollen: 1. Bestäuben mit 5% ig. DDT beim Aufbrechen der Knospen u. dann eine Woche später unter Verwendung von 4,95 bis 5,5 g pro qm. 2. Besprühen der Knospen beim Aufbrechen mit einer 0,1% ig. DDT-Aufschwemmung. (Annu. Rep., East Malling Res. Stat., East Malling, Kent 33. 140—41. 1945.) RIEMSCHEIDER. 6312

Heinz Lüdtkke, *Wirkung der „Asid-Gas“-Dämpfe auf Nissen, Larven und Imagines der Kleiderlaus*. Vf. beschreibt Laboratoriumverss. mit dem Entwesungsmittel „Asid-Gas“, einem Gemisch von chlorierten KW-stoffen der D. 1,326 u. einem Siedebeginn von +88°. 3 Stdn. Einwirkungszeit reichen bei einer Konz. von 3:10000 aus, um Nissen wie auch Läuse u. Larven zu töten. (Z. Hyg. Infekt.-Krankh. 125. 420—30. 1943. Königsberg/Pr., Albertus-Univ., Zoolog. Inst. Mus.) RIEMSCHEIDER. 6312

F. Schönberg, *Neue erfolgreiche Bekämpfung der Fliegenplage in Schlächtereikompanien, Fleischereien, Fleischwarenfabriken, Lebensmittelagarn und Ställen*. Bericht über Fliegenbekämpfungsverss. mit Gix: hergestellt von der I. G. FARBENINDUSTRIE. Gix ist eine schwach ölige, gelblichbraune Fl. von sehr geringem Geruch, welche in 0,1% ig. u. 1% ig. wss. Emulsion verwendet wird. Die Emulsion ist milchig u. riecht wenig u. nicht unangenehm. Die gute Wrkg. konnte bei allen Arten Fleischfliegen, ferner auf Hausfliegen u. Käsefliegen festgestellt werden. Die Anwendung des Mittels wird wie folgt vorgeschlagen: a) in geschlossenen Räumen u. Ställen. Mittels Zerstäuberspritzen wird die 0,1% ig. Emulsion in dünner Schicht auf Wände, Fußboden, Decken u. Fensterinnenseiten gespritzt oder mit Kalkmilch gemischt (konz. 0,5%) angestrichen; b) unter freiem Himmel. Zweckmäßig Auslage von Ködern, z. B. geronnenem Blut, Schlachtabfällen, benetzt mit 1% ig. Emulsion an stark von Fliegen befallenen, besonnten Stellen. Abspritzen von Scheunentoren, Stalltüren, Eingängen zu Vorratslagern, Überspritzen von Düngerstätten u. Kothaufen mit 3% ig. Lösung. (Z. Fleisch- u. Milchhyg. 54. 115—19. 15/3. 27—28. 1/4. 1944. Hannover.) GRIMME 6312

F. Schmid und J. Raab, *Über die Wirkung von „Gix“ auf Insekten, insbesondere Fliegen und Mücken*. (Vgl. SCHÖNBERG, vorst. Ref.) Die gute u. nachhaltige Wrkg. von Gix auf Fliegen wurde in den Verss. bestätigt u. darüber hinaus festgestellt, daß auch Mücken, u. zwar noch rascher als Fliegen, auf das Mittel reagieren. Es zeigt auch eine hemmende Wrkg. auf die Eiablage. Verss. zur Bekämpfung von Läusen zeigten noch widersprechende Ergebnisse. (Z. Fleisch- u. Milchhyg. 55. 1—3. Nov. 1944. Hannover.) GRIMME. 6312

Jules-Achille-Léon Lesage, Frankreich (Basses-Pyrénées), *Fermentartiges Düngemittel biologischen Ursprungs*. Der Gruppe der Chlorophyceen angehörige mikroskop. Algen werden wiederholten Passagen in einem aus W., Phosphat u. von Getreidekörnern bei der Keimung abgeschiedenen Stoffen, bes. Glucosiden, bestehenden Medium im vollen Tageslicht unterworfen. Hierbei entwickeln sich allmählich Stämme von hohem phosphat. Vermögen, die im Erdboden das Phosphat in lösl. Zustand überführen können. Die Züchtung dauert etwa 15 Tage. Das Prod. wird als koll. grüne Fl. oder in Form von mit dieser Fl. getränkten Gipsplatten geliefert. (F. P. 901 958 vom 15/2. 1944, ausg. 14/8. 1945.) DONLE. 6297

John G. Bechler, Santa Monica, Calif., V. St. A., *Wetterfestes Schneckenbekämpfungsmittel. Metaldehyd (I)* wird zusammen mit Zucker u. Getreidemehl in Paraffin dispergiert. Auf diese Weise wird I vor dem Auswaschen durch Regenwasser geschützt u. vor zu starker Verdunstung, die die Schnecken vom Köder nur abhält. Man schm. z. B. 6 ozs. Paraffinwachs mit 3 oz. Zucker u. 6 oz. Mais-, Reis- oder Weizenmehl u. gibt soviel Metaldehyd zu, daß das Endprod. 2% davon enthält. Man gießt die Mischung in beliebige Formen, am besten in solche von Halbringen, die um die Pflanzen herumgelegt werden können, u. läßt sie erstarren. (A. P. 2 363 852 vom 12/7. 1941, ausg. 28/11. 1944.)

KALIX. 6313

Hercules Powder Co., übert. von: **Joseph N. Borglin**, Wilmington, Del., V. St. A., *Insektenbekämpfungsmittel* stellen die *Thiocyanacetate*, *Thiocyanbutyrate*, *Selenocyanacetate* u. *Tellurocyanacetate* von *Kohlenhydraten*, wie *Stärke* u. *Cellulose*, dar, die die allg. Formel $\{C_6H_7O_2[OOCRX(CN)]_n(OH)_{3-n}\}_x$ besitzen. Hierin bedeutet R einen KW-stoff-Rest, X ein S-, Se- oder Te-Atom, n = 1—3 u. x ist nur so groß, daß das dadurch charakterisierte Kohlenhydrat noch wasserlös. ist. Man erhält diese Verb., indem man zunächst halogensubstituierte Carbonsäuren oder deren Anhydride auf Kohlenhydrate zur Bldg. von Halogenacylestern einwirken läßt u. diese dann mit Salzen von Thio-, Seleno- u. Tellurocyanaten behandelt. Als Ausgangsprod. verwendet man z. B. Maisstärke oder Baumwoll-Linters einerseits u. halogenierte Essig-, Propion-, Butter-, Stearin-, Bernstein-, Benzoe- u. Phthalsäure oder ihre Anhydride andererseits u. als Katalysatoren H_2SO_4 , H_3PO_4 , $HClO_4$, Benzol- oder Toluolsulfonsäure. Die Rkk. werden in inerten Lösungsmitteln, wie A., $CHCl_3$, CCl_4 , Methanol, Dioxan, Isopropylalkohol u. Dimethylketon, bei 20—200°, vorzugsweise bei 50—150°, ausgeführt u. sind in 1—24 Stdn. beendet. (A. P. 2 392 359 vom 8/4. 1944, ausg. 8/1. 1946.)

KALIX. 6313

United States of America, Secretary of Agriculture, übert. von: **Charles W. Murray**, *Schädlingsbekämpfungsmittel*. Nicotin- u. piperidinhaltige Insektenbekämpfungsmittel erhalten zur Verbesserung ihrer Eigg. Zusätze von sauren Farbstoffen mit NO_2 -, SO_2H - oder $COOH$ -Gruppen sowie von Cu- u. Zn-Verb., z. B. *Cu-Acetat*. Als Farbstoff werden Alizarin- u. Tartrazinfarbstoffe, z. B. *Martiusgelb*, *p-Nitrobenzolzosalicylat*, *2,2-Bis-indolindigo*, *Indigotin*, *1,2-Dioxyanthrachinon-3-sulfonsäure*, *4-p-Sulfophenylazo-1-p-sulfo-phenyl-5-oxypyrazol-3-carbonsäure*, verwendet. Man löst hierzu z. B. Nicotin u. Farbstoff in W. in Mengenverhältnissen 75 : 18, stellt mit HCl den pH-Wert auf 7,0 ein u. setzt 7 Cu-Acetat zu. Der entstehende Nd. wird abfiltriert, mit W. gewaschen u. getrocknet. Er kann mit Füllstoffen wie Holz- oder Cellulosemehl verstäubt oder mit Zusatz von 1% Öl als Lsg. oder Suspension versprüht werden. Die Gemische zeichnen sich durch ihre Beständigkeit gegen Wind u. Regen auf Pflanzenblättern aus. (A. P. 2 396 019 vom 5/2. 1943, ausg. 5/3. 1946.)

KALIX. 6313

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

André de Saint-Andrieu, *Hochfrequenzöfen mit Elektronenröhren*. Vf. behandelt den Ofen im Vgl. zu bisher gebräuchlichen elektr. Schmelzöfen, untersucht die Möglichkeit der Verwendung des Ofens u. beschreibt im einzelnen eine 250 kW-Anlage. (Fonderie 1946. 143—55. April.)

KRÄMER. 6370

Paul Bastien, *Einfluß des Gießens auf die Verformbarkeit von Legierungen*. Auf die Verformbarkeit wirken ein: der Werkstoff eigene Eigg., die Gestalt des zu verformenden Stücks, die Art der Verformung, die Abkühlungsgeschwindigkeit beim Verformen u. der Reibungskoeffizient. Verf. zum Messen dieser Einfl. werden beschrieben. Auswirkungen des Schmelzens u. Gießens sind unterteilt in Einfl. der Mikrostruktur u. des Kristallsyst., der Primärkristallisation, der Seigerungen u. Verunreinigungen sowie der beim Schmelzen gelösten u. bei der Erstarrung freiwerdenden Gase. — Schrifttum. (Fonderie 1946. 99—109. März.)

KRÄMER. 6382

Jean Bouchet, *Automobilbau und Gießereiwesen*. Neben Angaben über die Verwendung des Gußeisens im Automobilbau, Sandaufbereitung, Mechanisierung, Formverf. u. Schmelzföhrung werden Werkstofffragen für die verschied. Bauteile behandelt. Festig-

keitsigg. u. Zuss. der für Motorblöcke, Zylinderlaufbüchsen, Kolbenringe, Kurbelwellen, Ventilführungen usw. gebräuchlichen Graugußtypen werden ausführlich behandelt. Stähle mit ca. 1,5% C (sogenannte *Halbstähle*) sowie die zum Bau des FORD-Traktors verwendeten Stahlgußtypen werden genannt u. Fortschritte der mechan. Eig. von *Temperguß* kurz erwähnt. (Fonderie 1946. 12—26. Jan.) KRÄMER. 6382

—, *Massenherstellung von Präzisionsgußteilen*. Bildbericht in 17 Einzelaufnahmen über die Herst. von Präzisionsgußteilen bis 3 lbs. (~1,35 kg) Einzelgewicht nach dem „lost wax“-Verf. bei HAYNES STELLITE CO., Kokomo, Indien. Es werden Gußformen aus einer Bi-Sn-Legierung verwendet, die mit Wachs ausgegossen werden. Die Wachsmuster werden mit fein aufgeschwemmter Silica überzogen u. eingeformt u. dann die so entstandenen Gußformen nach Ausschmelzen des Wachses unter Nachdrücken mit Preßluft mit Metall ausgegossen. (Materials and Methods 23, 1016—20. April 1946.) KREITZ. 6382

L. E. Riddle, *Entwicklung des Hochofenwesens in den Vereinigten Staaten von Amerika in den letzten 25 Jahren*. (Blast Furnace Steel Plant 34, 87—92. Jan. 1946; Stahl u. Eisen 66/67, 293. 14/8. 1947. Carnegie-Illinois Steel Corp.) HABEL. 6400

V. Rémond, *Das Profil der Hochofen*. Es werden die Profile von 56 französ. Hochofen dargestellt u. besprochen; eingegangen wird auch auf den Ofengang u. den Winddruck. (Rev. Métallurg. 42, 29—64. Febr. 1945.) HABEL. 6400

L. E. Riddle, *Dämpfen von Hochofen*. Es werden die Erfahrungen mit verschied. Arbeitsweisen beim Dämpfen von Hochofen u. die günstigsten Koksätze beim Wiederanblasen gedämpfter Hochofen mitgeteilt. Eine vergleichende Gegenüberstellung der Arbeitsweise u. Kosten verschied. Dämpfungsverf. wird bilanzartig aufgeführt. (Blast Furnace Steel Plant 34, 733—40. Juni 1946.) HOCHSTEIN. 6400

J. R. Barnes, *Das Ausblasen von Hochofen nach dem nußkokshydraulischen Auswaschverfahren*. In den Hochofen wird Nußkoks von 20—50 mm aufgegeben. Die Erzgicht wird geändert u. der Kalksteinzuschlag fortgelassen. Der Gichtverschluß muß mit W. u. Dampf gekühlt werden. Die Windmenge wird allmählich herabgesetzt u. das Gestell beim letzten Abstich reingeblassen. Zum Auswaschen des Ofeninhaltes durch die Kühleröffnungen in der Rast wird 2—4 Stdn. nach der Windabstellung ein Wasserstrom mit einem Druck von ca. 46,5 kg durch Rohrleitungen in den Ofen eingeführt. (Blast Furnace Steel Plant 33, 1535—36. Dez. 1945. Cleveland, Republic Steel Corp.) HOCHSTEIN. 6400

W. H. Steinheider, *Kupulofenpraxis in Sheffield bei der Verwendung von im Kupulofen geschmolzenem flüssigem Eisen im Siemens-Martin-Ofen*. Der Kupulofeneinsatz beträgt $\frac{2}{3}$ Schrott u. $\frac{1}{3}$ Gußeisen oder Roheisen bei einem Koksatz von 6:1. Die im Kupulofen anfallende Schlacke enthält ca. 48(%) SiO_2 , 6 Al_2O_3 , 4 FeO , 6 MnO u. 37 CaO . Das fl. Eisen verläßt den Kupulofen bei ca. 2750° F (1510° C) mit 3 C, 0,35 Mn, 0,6 Si, 0,28 P u. 0,14 S, wird in der Zubringerpfanne mit Soda behandelt (vgl. nachst. Ref.), entschlackt u. dann bei ca. 2500° F (1370° C) mit auf 0,45 Si u. 0,085 S verringerten Si- u. S-Geh. in den SIEMENS-MARTIN-Ofen gegeben. Der hohe P-Geh. ergibt bessere Dünnflüssigkeit u. kann im Herdofen leicht entfernt werden. Bau, Betrieb u. Haltbarkeit des Kupulofens u. der Pfanne werden näher beschrieben. (Blast Furnace Steel Plant 33, 1380—81. Nov. 1945. Sheffield Steel Corp.) HOCHSTEIN. 6402

C. G. Hummon, *Entschwefeln von Kupulofeneisen mit Soda*. (Vgl. vorst. Ref.) Beschrieben wird die Entschwefelung von Kupulofeneisen mit 2,75—3,4(%) C, 0,25 bis 0,45 Mn, 0,45—0,8 Si, 0,25—0,35 P u. 0,1—0,19 S in einer 30 t-Pfanne u. die Entfernung der Schlacke durch Abziehen vor der Überführung des Gußeisens in den SIEMENS-MARTIN-Ofen. Der in der alkal. Schlacke vorhandene SiO_2 -Geh. verringert den Grad der Entschwefelung. Auch ist hierbei die Metalltemp. von Einfluß. Der Zusatz von größeren Mengen Sodaasche bis zu einem bestimmten Zeitpunkt der Entschwefelung verringert nicht die chem. Wirkung. Es wurde festgestellt, daß ca. 22—23 lbs. Sodaasche pro t der größte Betrag ist, der zur Pfanne ohne Gefahr einer zu heftigen Rk. zwischen Schlacke u. Metall zugesetzt werden kann. (Blast Furnace Steel Plant 33, 1381—84. Nov. 1945. Sheffield Steel Corp.) HOCHSTEIN. 6402

W. H. Steinheider, *Verwendung von Kupulofeneisen im Siemens-Martin-Ofen*. Der Gebrauch von fl. Kupulofeneisen im SIEMENS-MARTIN-Ofen ist im wesentlichen der gleiche wie der von fl. Roheisen. Die Beschickungszeit wird verringert u. die Schmelzgeschwindigkeit erhöht. Das verwendete Kupulofeneisen hat eine Zus. von ca. 3(%) C, 0,35 Mn, 0,45 Si, 0,28 P u. 0,085 S. Wenn das Eisen heiß ist, kann mehr S durch eine wiederholte Behandlung in der Pfanne u. Zusatz von Sodaasche entfernt werden. Da die vorhandenen Kupulöfen nicht zur Erzeugung von hinreichend vielem Kupulofeneisen ausreichen, bestand der SIEMENS-MARTIN-Ofeneinsatz nur aus $\frac{1}{3}$ fl. Eisen u. aus $\frac{2}{3}$ kaltem Schrott mit einem geringen Zusatz an Koks. Bei hohem S-Geh. im Eisen der Beschickung sind leichtfl. Schlacken von hoher Basizität erforderlich. Die Entschlacken haben ge-

wöhnlich ein Kalk/SiO₂-Verhältnis von 3—3,5 mit maximal 9—12 bzw. 16—20 FeO in Abhängigkeit vom C-Geh. der Schmelze. Der notwendige Mn-Geh. wird durch Mn-Erzzuschläge zur Beschickung erreicht. (Blast Furnace Steel Plant 33. 1384. 1432. Nov. 1945. Sheffield Steel Corp.)
HOCHSTEIN. 6402

Gabriel Joly, *Herstellung hochgekohten Gußeisens*. Grauguß für Gleitlager soll perlit. sein u. hohen Geh. an feinverteiltem Graphit haben. Harte Stellen (Phosphideutektikum u. MnS) sind unbedingt zu vermeiden. Die Gattierung ist Si-arm, um hohe C-Aufnahme im Kupolofen zu erhalten, Si wird durch Ca-Si in der Pfanne eingestellt. Die Zus. liegt bei 3,5—3,8 (%) C, 0,6—0,8 Mn, unter 0,10 S, unter 0,3 P. Für 5, 10, 15 u. 20 mm Wandstärke liegt Si bei 1,9, 1,75, 1,6, 1,5%. Ein Ti-Geh. von 0,1—0,2% wirkt stark graphitverfeinernd. (Fonderie 1946. 191—92. Mai.)
KRÄMER. 6404

F. B. Rote und W. P. Wood, *Die Ausscheidung von Molybdän in legiertem, phosphorhaltigem grauem Gußeisen*. P ist in grauem Gußeisen bis zu einem Betrag von 0,12% löslich. Ein weiterer P-Zusatz tritt in einem eutekt. Komplex auf, welche bei Anwesenheit von Mo im Gußeisen 1,3 Einheiten Mo für jede Einheit von P enthält. Das charakterist. hochfeste, nadelige mkr. Gefüge wird zu einem perlit. Gefüge umgewandelt, wenn der P-Geh. genügend hoch über der Löslichkeitsgrenze angewachsen ist. Verss. zur Überwachung des Gefüges von hoch P-haltigem Gußeisen durch kompensierende Mo-Zusätze sind nur zum Teil erfolgreich, da eine perlit. Umhüllung das Phosphideutektikum umgibt. Die Mo-Ausseigerung findet beim Abkühlen von der Fe-Fe₃C-Eutektikumtemp. zu der Fe-Eisenphosphid-Eutektikumtemp. statt. Eine Umkehrung der Rk. beim Wiedererwärmen zu der Fe-Fe₃C-Eutektikumtemp. tritt nicht auf. (Trans. Amer. Soc. Metals 35. 402—34. 1945. Worcester, Mass., Wyman-Gordon Co. u. Ann Arbor, Mich., Univ. of Michigan.)
HOCHSTEIN. 6404

Gabriel Joly, *Krystallisationszentren der Temperkohle in Schwarzkerntemperguß*. V. wertet die ihm von SMIRNOW übermittelten Untersuchungsergebnisse dahingehend aus, daß die Zahl der Krystallisationszentren um so größer ist, je höher die Überhitzungstemp. ist, bes. bei Überhitzungstemp. oberhalb 1500°. Pfannenzusätze verschied. Elemente in Höhe von 0,1% zeigen, daß, wenn die Bildungswärme des Oxyds höher ist als 100 kcal, die Zahl der Krystallisationszentren steigt u. der Einfl. um so größer ist, je größer die Affinität des Elements zu O₂ ist. Ein Al-Zusatz von 0,2% in der Pfanne erhöht die Zahl um das 3,5fache. Die chem. Zus. bewirkt, daß Graphitbildner die Keimzahl erhöhen, Carbiddbildner sie vermindern. Die Ofenart hat keinen Einfl., nur Oxydation u. Überhitzung. Im Stück fällt die Keimzahl vom Rand zur Mitte. Temperguß in Zement bzw. CaO-haltige Stoffe gegossen, graphitisiert schwer. Bei Kokillenguß ist die Größe der Temperkohleknoten im Kern u. Rand gleich. Verformung u. Abschreckbehandlung des Rohgusses steigert die Keimzahl. 5 Klassen werden aufgestellt: 10, 10—15, 25—60, 60—140, über 140 Keime/mm²; die mittlere ist normal. Die Festigkeitseigg. werden dahingehend beeinflusst, daß mit steigender Keimzahl die Dehnung abnimmt, die Zugfestigkeit zunimmt. (Fonderie 1946. 375—82. Nov.)
KRÄMER. 6406

Gabriel Joly, *Schweißen und Einsatzhärten von weißem Temperguß*. Dünnwandige ferrit. Stücke können unter Verwendung von schwed. Weicheisen als Zusatzwerkstoff geschweißt werden, wenn die S- u. P-Geh. des Grundmetalls nicht über 0,12% liegen. In diesem Fall fällt die Zugfestigkeit auf 75%. Ferrit-perlit. Temperguß löst im Kern Temperkohle u. versprödet. In diesem Fall ist Hartlöten vorzuziehen. Beim Lichtbogenschweißen sind die Gefügeänderungen nicht so ausgeprägt wie beim Autogenschweißen. Aus vorstehenden Gründen tritt auch beim Zementieren dickwandiger Stücke Versprödung auf; das Verf. ist also auf mechan. gering beanspruchte Teile beschränkt. Dünnwandiger Temperguß hat nach dem Zementieren eigg. ähnlich niedriggekohtem, zementiertem Stahl. Falls die zementierte Schicht abplatze, bestand eine dünne Oxydhaut, die nicht entfernt wurde. (Fonderie 1946. 266—67. Juli.)
KRÄMER. 6406

Charles R. Austin und M. C. Fetzer, *Die Graphitisierung von unlegierten Stählen bei subkritischen Temperaturen regelnden Faktoren*. Untersucht werden die Einflüsse einer mechan. Behandlung u. einer Wärmebehandlung oberhalb der krit. Temp. vor einer Graphitisierung bei subkrit. Temp. sowie die Wrkg. der umgebenden Ofenatmosphäre auf das Fortschreiten der Graphitbildg. in unlegierten Stählen mit ca. 1% C. Hierbei wird die Bedeutung einer Martensitbildg. für das Unstabilmachen der Carbide bestätigt. Es zeigt sich, daß Druckspannungen nur eine geringe Wrkg. ausüben, während Zugspannungen die Unbeständigkeit der Carbide beim nachfolgenden Anlassen sehr stark erhöhen. Während eine Wärmebehandlung bei 715° die Carbidstabilität fördert, kann eine einleitende Keimbildungsbehandlung bei 670° von einer Carbiddissoziation bei einer Temperatursteigerung bis zu 715° begleitet werden. Die Ggw. von O₂ in der Ofenatmosphäre beim Anlassen fördert die Graphitisierung. Auch hat die Ofenatmosphäre während der

Austenitbildg. Anteil an dem Auftreten einer Graphitbildg. in den Außenzonen während der nachfolgenden subkrit. Behandlungen. — Schrifttum. Diskussion. (Trans. Amer. Soc. Metals 35. 485—535. 1945. State College, Pennsylvania State Coll. u. Reading, Pa., Carpenter Steel Co.) HOCHSTEIN. 6408

T. S. Washburn, *Auswertung der Ergebnisse eines Fragebogens über die Desoxydation*. Die verschied. Desoxydationsverff. in USA. werden erörtert u. es werden Angaben gemacht über Analysen aller vorkommenden Desoxydationsmittel bei Pfannen- u. Ofenzugabe für verschied. Stahlgruppen. Die Zus. u. Eigg. von Si-Roheisen werden angegeben. (Proc. Conf., nat. Open Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 27. 284—91. 1944.) MUND. 6408

M. Tenenbaum, *Ergebnisse einer Umfrage mittels Fragebogens über die Desoxydation von halberuhigtem Stahl*. Durch eine Rundfrage bei 34 amerikan. Hüttenwerken über die verschied. Desoxydationsverff. sollten klargestellt werden: Richtwerte für Mn u. Si bei 3 verschied. C-Gehh., Gewicht u. Regelung der Zuschläge zum Bad, Gewicht der Pfannenzuschläge, Blockgewicht u. Kokillenform, Gewicht u. Regelung der Zuschläge in der Kokille u. Analyse der Begleitelemente. In den Antworten werden die einzelnen Arbeitsweisen näher beschrieben. Verwendung von FeMn, FeSi, FeTi, Al u. SiMn. Eine Desoxydation im Ofen wird nur noch vereinzelt durchgeführt u. dann auch nur mit geringen Zusätzen u. kurz vor dem Abstich. Die Pfannendesoxydation wird vorwiegend mit Al u. 50% ig. FeSi vorgenommen, ihre Art ist außerordentlich unterschiedlich zwischen den einzelnen Werken. Die Blockdesoxydation wird fast ausschließlich mit Al vorgenommen, das beim Gießen zugegeben wird. (Proc. Conf., nat. Open Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 29. 222—26. 1946. Inland Steel Co.) MUND. 6408

K. L. Fetters, *Desoxydation von Grobkornstählen*. Die Oberflächenbeschaffenheit von Grobkornstählen (0,15—0,35% C) ist nach Angabe des Vf. allg. nicht zufriedenstellend. Bei einer Temp. von 3000° F (1650° C) u. bis 0,07% C oder Si sowie bei einer Temp. von 2900° F (1595° C) u. bis 0,17% C oder Si sowie bei einer Temp. von 2800° F (1540° C) u. bis 0,33% C oder Si ist Si das bessere Desoxydationsmittel, darüber hinaus C. Gasentw. bei ungenügender Desoxydation führt zu Gasblasen unter der Blockhaut. Der Zusammenhang zwischen Gasentw. u. Seigerung wird erörtert. Der O₂-Geh. muß unter den für die C-O₂-Rk. erforderlichen Geh. durch stärkere Desoxydationsmittel, als Si eines ist, vermindert werden; am gebräuchlichsten hierfür ist die Verwendung von Al, dessen Menge jedoch zur Vermeidung eines krit. Al-Geh. u. einer dadurch geförderten Bldg. von eutekt. Sulfideinschlüssen, die ihrerseits Warmbrüchigkeit hervorrufen, gering gehalten werden muß. Empfohlen werden Ti, Zr, Ca—Si u. komplexe Sonderdesoxydationsmittel, die eine starke Desoxydationswrkg. besitzen, ohne Feinkornstähle zu erzeugen. — Diskussion. (Proc. Conf., nat. open Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 28. 359—62. 1945. Youngstown Sheet and Tube Co.) HABEL. 6408

Eugène Tallec, *Auslaufprobe für Stahlguß*. Die CURY-Probe wird abgelehnt, da sie wegen des geringen Querschnitts der Spirale von 30 mm² bei bas. Elektro Stahl mit seinen schlechten Laufeigg. keine einwandfreien Ergebnisse gibt. Das Gießen von Spiralen nach GABINO wird beschrieben u. die Probe in ihren Abmessungen dargestellt. Vergleichende Messungen durch Auszählen der ausgelaufenen Punkte ergaben für Al (Gießtemp. 760°) 50, Grauguß (3,5% C, 2,7 Si, 1 P, 1320°) 65, weißes Gußeisen (3,3% C, 0,6 SiO₂, 25 P, 1255°!) 8, Tiegelstahl 1600°) 23. Die Lauflänge in Meter betrug 2,5, 3,25, 0,43, 1,14. Im Elektroofen erschmolzener Stahl hatte 13, im bas. SIEMENS-MARTIN-Ofen erschmolzener 10, Grauguß 20 Punkte. (Fonderie 1946. 156—58. April.) KRÄMER. 6408

E. C. Troy, *Gasblasen in Stahlguß*. An oben liegenden Stellen kleiner Stahlgußstücke, bes. unter der Gußhaut, treten rundliche oder abgeflachte Blasen dort auf, wo die Luft abgeführt wurde. Änderung der Ansnittechnik verlagert die Erscheinung an andere Stellen u. ändert ihre Häufigkeit. Bei diesen dünnen Wandstärken hat die Luftabfuhr keinen Einfl. auf die Füllung der Form. Korngröße u. Wassergeh. des Sandes, Geh. an organ. u. anorgan. Bindern, große oder kleine Formhärte, gewaschener oder ungewaschener Sand haben wenig Einfluß. Kleine Stücke zeigen den Schaden häufiger als große. Die Art der Desoxydation hat starken Einfl., Zusatz von Al beseitigt den Schaden in Stücken, die auf Grund ihrer Form dazu neigen. Die Menge des Al hängt von den Einfl. ab, die seine Oxydation begünstigen, 0,15% Al werden als Zusatz genannt. (Foundry 74. Nr. 12. 82—85. 216. 218. 220. Dez. 1946. Philadelphia, Dodge Steel Co.) KRÄMER. 6408

T. E. Brower und B. M. Larsen, *Sauerstoff im flüssigen Siemens-Martin-Stahl. Der Sauerstoffgehalt während der Frischperiode*. Es wird über eine umfangreiche Unters. des O₂-Geh. im Stahl berichtet. Darin sollte geklärt werden, wie das Umrühren des Bades die Erz-, Kalk- u. Sandzugabe sowie eine Vordesoxydation den O₂-Geh. beeinflussen

Ergebnis: Überschüssiger $O_2 = 0$: bei heftigem Loskochen des Kalks 0,009—0,015, im ruhigen Zustand der Kochperiode 0,015—0,025, nach der Erzzugabe 0,023—0,035. Sowohl beim bas. als auch beim sauren Verf. stellt sich beim Kochen ein O_2 -Geh. zwischen 0,015 u. 0,025 ein, bei Schlackenbasizitäten zwischen 1,7 u. 5,5. Kein Einfl. der Temp., der Viscosität oder des Mn-Geh. von Bad u. Schlacke sowie der Entkohlgeschwindigkeit. Vff. entwickeln eine Theorie, derzufolge der O_2 -Geh. weitgehend vom Zustand des Herdes abhängig ist, welcher maßgebend für die Zahl u. Größe der sich entwickelnden Gasblasen ist. Je glatter der Herd, desto niedrigere O_2 -Werte im Stahl. Erörterung der Verhältnisse im sauren SIEMENS-MARTIN-Ofen. Auch die Basizität zeigt keinen Einfl. auf den O_2 -Gehalt. Bedeutung der Gas-Rk.: C—O für niedrige O_2 -Werte im Stahl. — Diskussion über die Entstehung der CO-Blasen. (Proc. Conf., nat. Open Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. min. metallurg. Engr. 29. 162—80. 1946.) MUND. 6408

Louis A. Carapella, *Die Beziehung zwischen der Härbarkeit und der Zugfestigkeit von normalisierten Stählen*. Drei unabhängige u. empir. Beziehungen wurden mathemat. aufgestellt: 1. Die Härbarkeit als eine Funktion des Härteverhältnisses für argendite eine bestimmte Abkühlgeschwindigkeit von der Austenittemp.: $H'/H = A \log D_1 + B$. 2. Die Wasserabschreckhärte als eine Funktion des C-Geh.: $H' = 200 \log \% C + 780$. 3. Die Härte als eine Funktion der Zugfestigkeit: Zugfestigkeit = $465 H + 5000$. Durch Kombination dieser drei Gleichungen wird die Zugfestigkeit des Stahls auf die Härbarkeit bezogen gemäß der Gleichung: Zugfestigkeit = $\frac{93\,000 \log \% C + 362\,700}{A \log D_1 + B} + 5000$.

Die Konstanten A u. B hängen von der Abkühlgeschwindigkeit von der Austenittemp. ab. Im Falle einer Normalisierungswärmebehandlung haben die Konstanten die folgenden Werte: A = -0,85 u. B = 3,25. Die Gültigkeit der aufgestellten Gleichung wurde für viele verschiedenartige gewalzt-unlegierte, handelsüblich normalisierte Stähle bestätigt. — Schrifttumsangaben. (Trans. Amer. Soc. Metals 35. 435—45. 1945. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst. of Industrial Res.) HOCHSTEIN. 6408

D. Niconoff, *Bestimmung der Umwandlungspunkte des Stahles SAE 4340 nach der dilatometrischen Methode*. Die Unterss. wurden an Proben aus warmgewalztem Stahl von 1 in. Durchmesser u. der Zus. 0,382 (%) C, 0,65 Mn, 0,019 P, 0,019 S, 0,22 Si, 1,79 Ni, 0,79 Cr u. 0,26 Mo durchgeführt; die Austenitkorngröße nach MCQUAID-EHN war 7—6 der A.S.T.M.-Skala. Zum Schutz gegen Oxidation u. Zunders wurde elektrolyt. verchromt; beim Erhitzen auf 870° bildete sich eine grüne Cr_2O_3 -Schicht. Das Ausgangsgefüge wurde durch 1std. Normalglühen bei 870° u. Luftabkühlung erzeugt. Weitere Vorbehandlungen waren Abschrecken in W. u. Körniglühen. Die aus den Verss. mit verschied. Erhitzungs- u. Abkühlgeschwindigkeiten erhaltenen Dilatometerkurven führten zu folgenden Ergebnissen: Der Einfl. des Ausgangsgefüges ist am ausgeprägtesten, wenn er, bei relativ langsamer Abkühlung, einen Unterschied von 17° zwischen dem Abschreck- u. körnigglühten Gefüge erreicht. Beschleunigtes Erhitzen erhöht die Ac_1 -Temp. gegenüber langsamer Erhitzung um 22°. Die Lage des Ac_3 -Punktes wird am stärksten durch mittlere Erhitzungsgeschwindigkeiten erhöht; übermäßig hohe Erhitzungsgeschwindigkeiten senken ihn auf einen etwas niedrigeren Wert, als die ursprüngliche Temp. betrug. Die Ar-Punkte werden durch Änderungen der Abkühlungsgeschwindigkeiten noch stärker beeinflusst. Die Umwandlung von Austenit in Perlit erfolgt bei 725—610° für Abkühlungsgeschwindigkeiten von weniger als 56° pro Stunde. Bei Überschreiten dieser Geschwindigkeit tritt bereits Troostit auf; bei stärkerer Abkühlung verschwindet der Perlitanteil sehr schnell, der maximale Troostitgeh. tritt für Luftabkühlung bei 520—365° auf. Die Glühtemp. u. Glühdauer beeinflussen gleichfalls die Lage der Umwandlungspunkte, u. zwar in Richtung auf ein Lösen des Restzementits u. Zerstörung der Keimbldg.; es folgt hieraus eine Senkung der Umwandlungstemperatur. Die Beziehung von Dilatation u. Gefügeänderung bei konstanter Temp. besteht darin, daß die Ausscheidung von proeutektoidem Ferrit von einer linearen Ausdehnungsänderung des Stahles begleitet ist, u. zwar für den größeren Teil der Gesamtausdehnung. Der Charakter des Umwandlungsprod. wird durch die Neigung der Zeit-Dilatations-Kurve bestimmt. — Diskussion. (Trans. Amer. Soc. Metals 37. 337—59. 1946. Canton, O., Republic Steel Corp.) PAHL. 6410

Taylor Lyman und Alexander R. Troiano, *Einfluß des Kohlenstoffgehaltes auf die Umwandlungstemperaturen von 3% igem Chromstahl*. 7 Chromstähle mit 0,01—1,28 (%) C, 2,9—3,22 Cr, 0,20—0,46 Mn, bis 0,022 P, bis 0,028 S u. 0,12—0,37 Si wurden mkr., dilatomet. u. röntgenograph. untersucht. Die Beobachtung der isotherm. Umwandlungen des Austenits in Zementit u. Perlit ergab: Die Geschwindigkeit der Perlitbldg. nimmt mit dem C-Geh. zu. Die erste Zementitausscheidung erfolgt bei ca. 450° im Anschluß an das Auftreten von Ferrit oder Zwischengefüge. Die Geschwindigkeit der Umwandlung in Perlit nimmt mit dem C-Geh. zu; ein Zusammenwirken von C u. Cr hierbei wird mit dem Zustandsdiagramm in Beziehung gebracht. Zunehmender C-Geh. verringert den Martensit-

bereich mehr als den der Zwischengefüge. Die Temp., unterhalb der die Zwischenumwandlung sich vollzieht, ist relativ unempfindlich gegen den C-Gehalt. Austenit kann bei Raumtemp. nach teilweiser Umwandlung in Stählen mit niedrigstem C-Geh. im Zwischengefüge zurückgehalten werden. Dilatometr. Ergebnisse zeigen eine Änderung in der Art der intermediären Umwandlung im Stahl mit 1,28% C. Die Umwandlung von $(Fe, Cr)_3C$ in stabiles $(Cr, Fe)_3C_3$ nach isotherm. Austenitumwandlung wurde im Stahl mit 0,38% C untersucht. Das Ausgangsgefüge hat merklichen Einfl. auf die Umwandlungsgeschwindigkeit von $(Cr, Fe)_7C_3$ aus $\alpha + (Fe, Cr)_3C$. Aus den mkr. Ergebnissen u. den Diagrammen der isotherm. Umwandlungen läßt sich erklären, daß alle 7 Stähle nach der angegebenen Behandlung zur Herst. des Gleichgewichtes beide Carbide $(Fe, Cr)_3C$ u. $(Cr, Fe)_7C_3$ enthalten können. Härtewerte einiger der Stähle nach teilweiser u. vollständiger Umwandlung des Austenits werden besprochen. — Ausführliche Schriftumsangaben. Diskussion. (Trans. Amer. Soc. Metals 37. 402—48. 1946. Notre Dame, Ind., Univ.)

PAHL. 6410

N. A. Ziegler und W. L. Meinhart, *Einfluß von Nickel auf die mechanischen und thermischen Eigenschaften einiger gegossener Chrom-Molybdän-Stähle*. Stähle mit 0,05—0,3 (%) C, 2,5—9 Cr, 0,5—1,5 Mo u. handelsüblichen Gehh. an Mn, S, Si u. P wurden im bas. Hochfrequenzofen erschmolzen, desoxydiert, mit Al beruhigt u. in grüne Sandformen vergossen. Die Gußproben wurden bei 950° normalisiert, von 840° luftgekühlt u. bei 675° angelassen. Zur dilatometr. Prüfung wurden sie 2 Stdn. bei 1000° im Vakuum geglüht u. mit 3,2° pro Min. bzw. 50° pro Min. auf Raumtemp. abgekühlt. Die mechan. Prüfungen erstrecken sich auf die Best. der VICKERS-Härte, Zugfestigkeit, Streckgrenze, Proportionalitätsgrenze, Dehnung, Einschnürung u. Kerbzähigkeit (nach CHARPY); außerdem wurde das Mikrogefüge untersucht. Die Ergebnisse lassen erkennen, daß Ni-Gehh. die Festigkeit der Cr-Mo-Stähle merklich erhöhen, ohne die Dehnung u. Kerbzähigkeit zu verringern. Bei Stählen mit 0,05—0,15 C u. Cr-Gehh. bis einschließlich 5 ist die festigkeitssteigernde Wrkg. von 1 Ni derjenigen von 0,15 C gleich, die Verminderung von Dehnung u. Kerbzähigkeit ist aber viel geringer. Bei einem Cr-Geh. von über 5 bis zu 9 ist die Wrkg. des Ni weniger ausgeprägt. In Stählen mit „niedrigem“ C-Geh. (z. B. unter 0,15) ist der Einfl. des Ni stärker als bei solchen mit „hohem“ C-Geh. (z. B. über 0,15). Die therm. Trägheit der Cr-Mo-Stähle wird durch Ni erhöht; die Wrkg. des Ni ist jedoch komplexer Natur u. erheblich geringer als diejenige des C. Aus den vorliegenden Stahllegierungen wurden Flanschdoppel-T-Rohre gegossen u. an diesen Lichtbogen-schweißungen mit Elektroden von folgender Zus. ausgeführt: bis 0,1 C, 4—6 Cr, 0,4 bis 0,5 Mo, je bis 0,75 Mn u. Si, je bis 0,03 P u. S. Die mechan. Prüfungen ergaben, daß die Gleichmäßigkeit der Härteverteilung über die Schweiß- u. die Übergangszone bei den niedriggeköhlten Cr-Mo-Stählen mit Ni-Geh. geringer ist als bei Ni-freien, aber höhergeköhlten Stählen gleicher Festigkeit. — Umfangreiche Literaturzusammenstellung. Diskussion. (Trans. Amer. Soc. Metals 37. 360—401. 1946. Chicago, Crane Co.) PAHL. 6410

L. G. Earle, *Einige Angaben über Bleilegierungen mit bis zu 63% Zinn und bis zu 3% Silber*. Die Best. des Sn-Pb-Ag-Eutektikums (62,5% Sn, 36,15% Pb, 1,35% Ag, 178°) u. die Krystallisation der Verb. Ag_3Sn von Legierungen innerhalb des Bereichs von 0 bis 63% Sn u. 0—3,00% Ag werden beschrieben. Pb-Legierungen mit 1,75—1,5% Ag u. 0,7—1,0% Ag haben die Charakteristiken eutekt. Legierungen. Die Angaben werden bes. im Hinblick auf die Verwendung der Pb-Sn-Ag-Legierungen zum Weichlöten gemacht; erörtert wird ihre Verwendung bei der Herst. von seitlichen Nähten von Büchsen. Schriftumsangaben. (J. Inst. Metals 72. 403—13. Juni 1946. Bristol, Capper Pass and Son, Ltd.)

HOCHSTEIN. 6430

D. Tabor, *Die Reibungseigenschaften von einigen Weißmetallzapfenlagerlegierungen: die Rolle der Matrix und der harten Teilchen*. BOWDEN u. TABOR hatten früher (J. appl. Physics 14. [1943.] 141) die Reibungseigg. von Legierungen vom Cu-Pb-Typ untersucht, die aus einer harten Matrix (Cu) bestehen, in der Teilchen eines weichen Materials (Pb) eingelagert sind. Es konnte gezeigt werden, daß diese Legierungen wirksam sind, durch das Verschmieren der weichen Phase über der harten Matrix u. so als Metallschmierung wirken. In der vorliegenden Arbeit berichtet Vf. über gleiche Unters. an Legierungen vom Pb-Typ, die aus einer weichen Matrix u. zahlreichen in ihr enthaltenen Krystalliten bestehen. Die Reibungsmessungen wurden durchgeführt bei Zimmertemp. u. bei erhöhten Temp. für reine u. mit Mineralöl bzw. Stearinsäure geschmierte Oberflächen. Ein Vgl. mit einer Speziallegierung, die nur aus dem Matrixmaterial allein bestand, ergab, daß die harten Teilchen keine nennenswerte Rolle auf die Reibungs- u. Schmierungseigg. der Zapfenlagerlegierung ausüben. Es wird angenommen, daß die Reibungseigg. der Legierung hauptsächlich bestimmt werden durch die Eigg. des Matrixmaterials. Ähnliche Verss. vorläufiger Art wurden angestellt mit einer Legierung auf Sn-Basis u. einer entsprechen-

den Legierung, die Sn als Matrix enthielt. (J. appl. Physics 16. 325—37. Juni 1945. Melbourne, Australia, Council for Sci. and Industrial Res.) GOTTFRIED. 6432

R. S. Dean, J. R. Long, T. R. Graham und **C. W. Matthews**, *Alterungshärtung von Kupfer-Mangan-Nickel-Legierungen*. Härtbare Cu-Mn-Ni-Legierungen, die 22—24% Mn u. den gleichen Betrag Ni enthalten, können auf ROCKWELL C-Härtewerte von 45 u. höher gehärtet werden. Die günstigste Behandlung besteht in einer Lösungsbehandlung bei 650° mit nachfolgender Alterung bei 350—450°. Die Härte kann durch Änderung der Alterungszeiten geregelt werden. Die physikal. Eigg. der Cu-Mn-Ni-Legierungen können mit denen von Cu-Be-Legierungen verglichen werden. Eine Legierung, die unter Verwendung von elektrolyt. Mn hergestellt war, hat eine größere Dehnung als eine unter Verwendung von handelsüblichem Mn hergestellte. Auch sind die ersten Legierungen etwas leichter herzustellen. — Diskussion. (Trans. Amer. Soc. Metals 34. 481—504. 1945. Washington, D. C. u. Salt Lake City, Utah, Bureau of Mines.) HOCHSTEIN. 6432

André Guinier und **Pierre Jacquet**, *Über die Härte einer Kupfer-Beryllium-Legierung nach dem Vergüten*. Nach dem Härten einer Cu-Be-Legierung mit 2% Be von 850° wird durch Anlassen bei 150, 190 u. 300° die Härte von 50 auf 65, 82 bzw. 92,5 Brinell heraufgesetzt, während sie durch Anlassen bei 420° wieder auf 82 Brinell zurückgeht unter gleichzeitiger Ausscheidung einer γ -Phase Cu-Be. (Métaux Corrosion Usure 18. (19.) 97—102. Mai 1943.) BAEDEKER. 6432

—, *Kupfer-Beryllium-Kobalt-Legierung*. Es wird über die Wärmebehandlung u. Festigkeitseigg. einer Legierung mit 2(%) Be, 0,5 Co, Rest Cu. berichtet. Der Hauptvorteil der Legierung liegt in ihrer hohen Ermüdungsfestigkeit bei guter Korrosions- u. Verschleißfestigkeit. Ihre Wärmeleitfähigkeit ist sehr hoch. Die elektr. Leitfähigkeit beträgt 30% von der des reinen Cu. Unter den zahlreichen Verwendungszwecken ist bes. die Herst. von nichtfunkenden Werkzeugen erwähnt. (Engineering 158. 488. 22/12. 1944.) GEISSLER. 6432

E. H. Dix jr., *Neue Entwicklungen in hochfesten Produkten aus Aluminium-Legierungen*. Bis vor kurzem wurden Bauteile aus Al-Legierungen als Guß- oder Schmiedestücke in einem natürlich gealterten Zustand verwendet. Zur Erzielung höherer Festigkeiten muß eine künstliche Alterung, d. h. eine Ausscheidungsbehandlung bei erhöhter Temp. mit einer nachfolgenden Lsg.-Wärmebehandlung vorgenommen werden, die in der Erzielung eines hohen Verhältnisses von Streckgrenze zur Zerreißfestigkeit, einer geringeren Dehnung u. einer etwas verringerten Korrosionsbeständigkeit besteht. Obwohl durch die beiden letzten Faktoren die allg. Einführung von künstlich gealterten Erzeugnissen verzögert wurde, ist dieses Vorurteil durch Änderungen in der Konstruktion der Gegenstände überwunden worden. Die höchsten Druckfestigkeiten wurden in Erzeugnissen aus künstlich gealterten Al-Legierungen erzielt. Die mechan. Eigg. hängen nach künstlicher Alterung vom Betrag der Kaltverformung nach der Lsg.-Wärmebehandlung u. von der Ausscheidungsbehandlung bei erhöhten Temp. ab. Die höchstmögliche Streckgrenze in einem Blech aus einer Al-Legierung wurde durch eine 5% ig. Kaltverformung nach der Lösungsbehandlung u. der darauffolgenden künstlichen Alterung erzielt. Die Al-Zn-Mg-Legierung 75 S-T hat die höchste Streck- u. Zugfestigkeit, bes. die aus der Legierung hergestellten Bleche, die höchste Zugfestigkeit mit hoher Streckgrenze u. guter Dehnung vereint. (Trans. Amer. Soc. Metals 35. 130—55. 1945. New Kensington, Pa., Aluminum Co. of America.) HOCHSTEIN. 6442

Jean Herenguel und **Georges Chaudron**, *Ausscheidungshärtung von Aluminium-Zink-Legierungen*. Nach einer Härtung von Al-Zn-Legierungen mit 6,5, 10 u. 12% Zn von 450° beginnt nach 10 Min. eine Ausscheidungshärtung, die nach 24 Stdn. abgeschlossen ist. Die Härte wird von 20 auf 60, 90 u. 110 Brinell gesteigert. Eine Legierung mit 3 Zn erfährt keine Ausscheidungshärtung. (Métaux Corrosion Usure 18 (19.) 105—06. Juni 1943.) BAEDEKER. 6442

George Sachs und **George Espey**, *Verformbarkeit der Aluminium-Legierung 75 S*. Die niedrige Dehnung u. Geschmeidigkeit von 75 ST im Vgl. zur genormten Bau-Al-Legierung 24 ST beschränkt erheblich die übliche Verformung von 75 ST bei Raumtemperatur. Daher muß das Verformen bei solcher Temp. an Blech im geglühten (75 SO) oder abgeschreckten Zustande (75 S-AQ) weitgehender erfolgen als bei 24 S. Die Duktilität von 75 ST (auch 75 SO) nimmt jedoch mit steigender Temp. schnell zu. Die Legierung kann bei Temp. zwischen 250° F (121° C) u. 400° F (204° C) durch Verff. wie Pressen, Biegen, Kröpfen u. Treiben ebenso gut wie oder besser als 24 ST verformt werden. Im Gegensatz hierzu nimmt die Dehnung mit der Temp. nicht zu, u. bei Verformungen, wo die Beanspruchung sich dem ein- oder biaxialen Spannungszustand nähert wie beim Strecken von Häuten u. beim Bördeln, kann die Anwendung erhöhter Temp. schädlich sein. Diese Einschränkung gilt auch für das Biegen von Bandmaterial geringen Querschnitts unter

Spannung. Für kurze Intervalle können Temp. bis zu 204° auf 75 ST ohne Verminderung der Festigkeit angewandt werden. Verformungsseigg., die von der Metallfestigkeit abhängen, wie Verformungsdruck u. Rückfederung, werden gleichfalls der erhöhte Temp. günstig beeinflusst. Allg. zu beachten ist beim Verformen von Legierungen ziemlich geringer Duktilität bei unter Spannung stehenden Querschnitten die Oberflächenbeschaffenheit. — Ausführliche Schriftumsangaben. (Trans. Amer. Soc. Metals 37. 468—96. 1946. Cleveland, Case School of Applied Sci.) PAHL. 6442

Harry T. Bellamy, River Forest, Ill., V. St. A., *Geformte, metallhaltige Gegenstände*, bes. Dauerformen für Metallguß werden hergestellt aus einer feinkörnigen, vorzugsweise Metallhydroxyd enthaltenden Mischung von der Konsistenz des feuchten Formsandes. Diese M. wird ebenso wie Gießereiformsand geformt, vorgetrocknet u. in reduzierender Atmosphäre so hoch u. so lange erhitzt, bis die Metallverb. red. u. die Metallteilchen teilweise gesintert sind. Auf diese Weise entsteht eine poröse, feste Form für Metallguß. Beispiel: Stahlteilspäne, die zu 100% durch ein 40-Maschen-Sieb durchfallen, aber zu 90% auf einem 100-Maschensieb zurückbleiben, werden mit granuliertem NH_4Cl u. einer $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Paste, die aus einem Nd. einer Lsg. von FeCl_3 mit NH_4OH hergestellt ist, im Verhältnis 80:4:16 Teilen gemischt. (A. P. 2 397 831 vom 15/5. 1944, ausg. 2/4. 1946.) HAUG. 6383

National Tube Co., übert. von: **Paul F. Mumma, Mc Keesport** und **Arthur W. Thornton**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Gießen von Stahlblöcken*. Um die Tiefe des Trichterlunkers zu verringern u. ihn frei von Oxyden, Schlacke oder anderen Verunreinigungen zu erhalten, wird unmittelbar nach dem Gießen des Metalls in die Kokille durch ein Kühlmittel, vorzugsweise W., ein dichter Abschluß der Metalloberfläche hergestellt. Diese Schale wird mit Isoliermaterial bedeckt, wodurch das Metall länger fl. bleibt u. den Lunker teilweise ausfüllt. (A. P. 2 402 833 vom 16/11. 1943, ausg. 25/6. 1946.) HAUG. 6383

Röchlingsche Eisen- und Stahlwerke G. m. b. H., Deutschland, *Aufarbeitung von P- und V-haltigem Roheisen*, das durch Schmelzen von Thomasschlacke u. Erzen im Hochofen erhalten wurde. Das Eisen wird im Konverter unter Gewinnung von V-haltiger Schlacke auf P-haltiges Fe verblasen, das in W. granuliert wird (Korngröße 0,5—3 mm). Im Gegensatz zu den Erwartungen entsteht dabei kein PH_3 . Außerdem ist die Bldg. von H_2 geringer als bei P-freiem Fe. Die Granalien erhitzt man mit Soda, vorzugsweise in einem Drehofen, auf 500—700°. Dabei erhält man durch Auslaugen mit W. eine N-Phosphat-haltige Schlacke, aus der man Na_3PO_4 herstellt u. P-freies Fe, das im MARTIN-Ofen auf hochwertigsten Stahl verschmolzen wird. (F. P. 906 257 vom 3/8. 1944, ausg. 28/12. 1945. D. Prior. 25/8. 1943.) GEISSLER. 6401

Thyssen-Hütte A. G., Deutschland, *Gewinnung vanadinhaltiger Schlacken aus Roheisen*. Der im Gießkessel oder dgl. befindlichen Schmelze werden Fe-Oxyde (gepulverte Schweden-erze, Walzzunder oder dgl.) zugesetzt. Um die Trennung der Schlacke vom Metall u. der Kübelwand zu erleichtern, setzt man fein verteiltes CaF_2 zu. (F. P. 900 269 vom 1/12. 1943, ausg. 25/6. 1945. D. Prior. 22/2. 1943.) GEISSLER. 6401

Mackintosh-Hemphill Co., Pittsburgh, übert. von: **Fred C. T. Daniels**, Bridgeville, Pa., V. St. A., *Hartgußwalzenherstellung*. Ein Gußeisen mit 2,8—3,5 (%) C, 0,3 bis 1,5 Si u. 0,1—1,5 Mn wird in einem Flammofen geschmolzen, wobei das Verhältnis von Brennstoff zu Luft ein Mindestmaß u. der Feuchtigkeitsegeh. der Luft 4—8 Grain W./cu. ft. (2,3 g/m³) beträgt. Der bei der Zers. des W. freiwerdende H_2 wird zum Teil von dem fl. Eisen aufgenommen u. bewirkt eine wesentliche Erhöhung der Härte. Dieses Eisen wird in eine Form gegossen, in der der Ballen der Walze abgeschreckt wird u. höhere Verschleißfestigkeit enthält, während die Enden langsam abkühlen u. ihre Zähigkeit behalten. — Zeichnungen. (A. P. 2 394 156 vom 3/5. 1945, ausg. 5/2. 1946.) HAUG. 6403

New Jersey Zinc Co., New York, N. Y., übert. von: **Willis M. Peiree**, Leighton, Pa., V. St. A., *Behandlung von Metallretorten für bei erhöhten Temp. im Vakuum stattfindende Behandlung*, bes. für die Red. von *Magnesium*. Die dünnwandigen Retorten werden hergestellt aus einer Fe-Legierung mit 25% Cr u. 15% Ni. Wenn info'ge der hohen Betriebsbeanspruchung die Retortenwandungen eingedrückt werden, werden die Retorten einige Zeit auf mindestens 1150° erhitzt u. durch Einleiten von Druckluft oder inerten Gasen, wie N_2 oder CO_2 , unter einen Innendruck von 40—80 lbs/sq.in., (0,93 bis 0,06 kg/mm²) gesetzt. (A. P. 2 405 445 vom 10/3. 1944, ausg. 6/8. 1946.) HABEL. 6411

Francis J. Herman, Youngstown, **William F. McGarrity**, Hillcrest, Pa., und **Laurin D. Woodworth**, Youngstown, O., V. St. A., *Wärmebehandlung von Stahlbändern für Tiefziehzwecke*. Die aus einem Mn-, P-, u. S-haltigen Stahl mit bis 0,25% C bestehenden Bänder werden nach dem letzten Warmwalzstich auf Längen geschnitten, die durch Besprühen mit W. aus dem Temperaturbereich oberhalb des oberen Umwandlungspunktes auf ca.

1400° F (760° C) schroff abgeschreckt, dann an der Luft auf ca. 1050° F (565° C) weiter abgekühlt, danach aufgestapelt u. im Stapel an der Luft langsam auf Raumtemp. gebracht werden. — Die geregelte Abkühlung ergibt Bleche mit bes. guten Tiefzieheigg., bes. mit hoher Duktilität, Festigkeit u. einer in engen Grenzen gehaltenen Fließgrenze von 41 000 bis 44 000 lbs./sq. in. (29—31 kg/mm²), d. h. mit einer Fließspannung von nur 2000 bis 3000 lbs./sq. in. (ca. 1,5—2 kg/mm²) gegenüber einer solchen von ca. 9000 lbs./sq. in. (6,3 kg/mm²) bei den in üblicher Weise behandelten Blechen u. Bändern. (A. P. 2 271 372 vom 10/4. 1939, ausg. 27/1. 1942.) WÜRZ. 6411

Marvin J. Udy, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Kohlenstoffarmes Ferrochrom* mit einem Verhältnis von Cr:Fe, das höher ist als in den Cr-Erzen, wird erzeugt aus armen Cr-Erzen durch Herst. einerseits eines Fe-freien Prod., nämlich Cr₂O₃ oder (CaO)₂Cr₂O₃ u. andererseits einer C-armen Fe-Cr-Si-Legierung, die miteinander zur Rk. gebracht werden, wobei Si oxydiert u. Cr₂O₃ red. wird. Das Fe-freie Prod. wird hergestellt durch Oxydation oder Rösten von Cr-Erzen an der Luft in Ggw. einer oder mehrerer Alkali-verb. unter Bldg. eines Alkalichromats. Das Chromat wird durch Auslaugen mit einer wss. Fl., Eindampfen u. Kristallisieren von den anderen Stoffen getrennt u. mit C entweder unmittelbar oder nach Umwandlung zu Dichromat red., wobei Cr(OH)₃ oder Cr₂O₃ in chem. Verb. mit einem bas. Oxyd u. einer Alkali-verb. entsteht. Dieses bas. Oxyd wird bei der Oxydation oder Röstung weiterer Cr-Erzmenge verwendet, während Cr(OH)₃ nach Umwandlung in Cr₂O₃ mit C-armem Fe-Cr-Si verschmolzen wird. Die Fe-Cr-Si-Legierung wird aus einem anderen Teil des Erzes erschmolzen, indem zunächst in einer ersten Stufe ein C-reiches Ferrochrom hergestellt u. dieses dann in einer zweiten Stufe durch Einführung von Si vom Hauptteil seines C-Geh. befreit wird. (A. P. 2 390 970 vom 20/4. 1942, ausg. 11/2. 1945.) HAUG. 6419

Marcel Fourment, Frankreich, *Kontinuierliche Gewinnung von Metallen*, bes. flüchtigen Metallen, wie Mg, Zn oder Cd, bei Über- oder Unterdruck in stehenden Retorten. Die zweckmäßig brikettierte Beschickung wird der Retorte durch einen Siphonverschluß zugeführt, der eine Metallschmelze (Pb, WOODSches Metall) enthält. In gleicher Weise geht auch die Entfernung der Rückstände vor sich. (F. P. 902 561 vom 10/3. 1944, ausg. 4/9. 1945.) GEISSLER. 6421

Georg von Giesches Erben, Deutschland, *Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Zink-Legierungen bei tiefen Temperaturen*. Spanlos verformte Zn-Legierungen mit 0,1 bis 5 (%) Al, die gegebenenfalls noch weitere Bestandteile, wie Cu, Mn, Mg, Fe, Li, Sb, Cr oder Si einzeln oder zu mehreren in einer Menge enthalten können, die den Al-Geh. nicht übersteigt, werden einer Wärmebehandlung bei einer Temp. über 50° u. unterhalb derjenigen unterworfen, bei der Grobkrystallisation eintritt. Die niedrigen Temp. kommen bei niedrig legiertem Zn in Frage. Beispiel: Eine durch Pressen u. Ziehen verformte Legierung mit 4 Al, 1 Cu u. 0,03 Mg besaß eine Schlagfestigkeit von 25 cmkg/mm² bei Raumtemp. u. eine solche von 2—5 cmkg/mm² bei -30°. Nach einem 2std. Glühen bei 300° betragen die entsprechenden Werte >25 u. >20 cmkg/mm². (F. P. 901 264 vom 17/1. 1944, ausg. 23/7. 1945. D. Prior. 9/2. 1943.) GEISSLER. 6427

Mantle Lamp Co. of America, Chicago, Ill., übert. von: **John P. Gerhauser**, Alexandria, Ind., V. St. A., *Zink-Legierung für Gußzwecke*, bes. für Stützguß, besteht aus 5,5—6,5 (%) Al, 1—3 Cu, 0,15—0,25 Si, Rest Zn. Die Legierung besitzt hohe Dünflüssigkeit in Verb. mit guter Festigkeitseigenschaft. Außerdem tritt im Gegensatz zu bin. Zn-Al-Legierungen keine Kornvergrößerung nach dem Gießen u. keine interkrystalline Korrosion auf. (A. P. 2 244 146 vom 26/4. 1940, ausg. 3/6. 1941.) GEISSLER. 6427

Patentverwertungs-Gesellschaft mit beschränkter Haftung Hermes, Deutschland, *Zink-Legierung* für elektr. Leiter besteht aus Zn bes. hoher Reinheit (99,99%) u. geringen Zusätzen (0,01—0,1%) von einem oder mehreren Metallen, die bei n. Temp. in Zn unlösl. oder nur in sehr geringer Menge lösl. sind. Es kommen z. B. Zusätze von Bi, Te, Sb, As, Ge, Ga, Co, Fe, Cr, V oder Ca in Frage. Zur Kornverfeinerung können 0,005—0,05% Mg zugegen sein. Nach F. P. 900 085 werden aus den gleichen Metallen aufgebaute Zn-Legierungen, in denen für die Zusätze Toleranzen zwischen 0,05 u. 0,25 vorgesehen sind, für Kabelmängel verwendet. Die Legierungen sind gut verformbar u. besitzen hohe Dauerfestigkeit bei Druck- u. Zugspannungen. (F. PP. 895 446 vom 11/6. 1943, ausg. 24/1. 1945. D. Prior. 8/7. 1942 u. 900 085 vom 24/11. 1943, ausg. 19/6. 1945. D. Prior. 15/10. 1942.) GEISSLER. 6427

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Deutschland, *Raffination von Werkblei* oder bleireichen Legierungen. Die Cu- oder Ni-haltige Schmelze wird bei einer unter 500° liegenden Temp. filtriert. Die Menge an Cu oder Ni wird so bemessen, daß die aus dem Pb zu entfernenden Metalle (Sb, Sn, As) als höherschm. Cu- bzw. Ni-Verb. vorliegen. (F. P. 895 518 vom 15/6. 1943, ausg. 26/1. 1945. D. Prior. 16/5. 1942.) GEISSLER. 6431

Alfa Romeo, Mailand u. Neapel, Italien, *Blei-Legierung* für Sammlerplattenroste u. Lettern. Die Legierung enthält Mg u. Al in einer Menge, die dem tern. Eutektikum entspricht [97 (%) Pb, 2,1 Mg, 0,9 Al]. Zu ihrer Herst. setzt man Mg u. Al in Form einer Vorlegierung mit 90—55 Mg, Rest Al der Pb-Schmelze zu. Die Legierung besitzt niedrigen F. u. hohe Dünflüssigkeit u. zeichnet sich durch hohe Alterungsbeständigkeit aus. (F. P. 897 479 vom 24/8. 1943, ausg. 22/3. 1945. It. Prior. 19/1. 1942.) GEISSLER. 6431

Léon Goffart & Cie., Belgien, *Blei-Legierung* für verzinnte Tuben oder andere Verpackungsmittel. Die Legierung besteht aus 0,3% Cd, Rest Pb. Im Gegensatz zu den bisher verwendeten Pb-Legierungen mit ca. 3% Sb kann bei gleicher Haltbarkeit die Verzinnung dünner gehalten werden. Die Sn-Menge läßt sich von 4—6% auf <1% senken. In der Härte unterscheiden sich die beiden Legierungen nicht voneinander. (F. P. 895 836 vom 25/6. 1943, ausg. 5/2. 1945. D. Prior. 26/6. 1942.) GEISSLER. 6431

Telefonaktiebolaget L. M. Ericsson, Schweden, *Blei-Legierung* für Kabelmäntel besteht aus 0,03—0,6 (%) As, 0,003—0,1 Cu, Rest Pb. Die Legierungen dienen als Ersatz für Legierungen mit 2—3 Sn u. besitzen die gleiche Zugfestigkeit, Härte u. Geschmeidigkeit wie diese. Infolge der Giftigkeit des As sind die aus ihnen hergestellten Telephonkabel dem Angriff von Insekten u. anderer Kleintiere weniger ausgesetzt. Im F. P. 901 561 sind Legierungen mit ähnlichen günstigen Eigg. vorgesehen, die an Stelle von Cu 0,01 bis 0,5 Sn enthalten. (F. PP. 894 989 vom 20/5. 1943, ausg. 11/1. 1945. Schwed. Prior. 4/6. u. 24/10. 1942 u. 901 561 vom 27/1. 1944, ausg. 31/7. 1945. Schwed. Prior. 12/2. 1943.) GEISSLER. 6431

Battelle Memorial Institute, übert. von: **Horace W. Gillett**, Columbus, O., V. St. A., *Zinnarme Blei-Legierung* für Lagerzwecke besteht aus 0,5—10 (%) Sn, 6—18 Sb, 1—10 Ag, gegebenenfalls bis 0,5 Cu, Rest Pb. Ein Teil des Ag kann auch durch Au ersetzt werden. Als Härter können außerdem bis 1,5 Ni, bis 1,5 Cd oder bis 0,75 As zugesetzt werden. Die Legierung besitzt hohe Härte bei Raum- u. erhöhter Temp. (150°) u. hohen Widerstand gegen Korrosion durch Säuren u. oxydierte Öle. Sie eignet sich auch als Schriftmetall. (A. PP. 2 299 711 u. 2 299 712 vom 19/8. 1940, ausg. 20/10. 1942.) GEISSLER. 6431

Revere Copper and Brass Inc., übert. von: **Richard A. Wilkins**, Rome, N. Y., V. St. A., *Kupfer-Legierung* für Bedachungszwecke besteht aus 0,001—0,2(%) P, 0,02—1,5 As oder 0,05—0,8 Sb, Rest Cu. Es können auch 0,1—0,8 As u. 0,05—0,4 Sb gleichzeitig zugegen sein. Der As-Geh. soll mehr als das doppelte des Sb-Geh. betragen. Der P-Geh. bedingt die Bldg. eines korrosionsschützenden Überzugs bei Verletzung der Oberfläche. Außerdem sind die Legierungen unempfindlich gegen Kerbwirkung bei Ausdehnung u. Zusammenziehung. (A. P. 2 289 087 vom 3/6. 1941, ausg. 7/7. 1942.) GEISSLER. 6433

Chase Brass & Copper Co., Inc., übert. von: **Henry L. Burghoff**, Waterbury, und **Donald C. Grampton**, Marion, Conn., V. St. A., *Aushärtbare Kupferlegierung* besteht aus 2,9 bis 8,1(%) Ni, 1,7—5,2 As, Rest > 81 Cu. Die Gesamtmenge an Ni u. As soll 6,2—13, vorzugsweise 6,7—11,2, betragen. Ein gegebenenfalls vorhandener Pb-Geh. soll 5, in Knetlegierungen 2,5 nicht überschreiten. Für die Gehh. an Al, Sb, Bi, Cd, Cr, Fe, Mg, P, Se, Si, Ag, Te, Sn, Ti u. Zr sind die Maximalwerte angegeben, die 1 nicht übersteigen. Die Temp. für das Lösungsglühn bzw. Anlassen liegen zwischen 650° u. dem F. der Legierung bzw. zwischen 260 u. 590°. Die Legierungen zeichnen sich durch hohe Festigkeit im vergüteten Zustand aus. (A. P. 2 334 753 vom 6/11. 1942, ausg. 23/11. 1943.) GEISSLER. 6433

Westinghouse Electric & Manufacturing Co., East Pittsburgh, übert. von: **James M. Kelly**, Trafford, Pa., V. St. A., *Kupferlegierung* besteht aus bis zu 5(%) Co, bis zu 5 Fe, 0,05—10 Pb, Rest Cu. Durch Glühn bei einer Temp. zwischen 750° u. dem F. der Legierung, Abschrecken, gegebenenfalls Kaltverarbeiten u. Anlassen bei 450—600° wird die Legierung in ihren mechan. Eigg. verbessert, ohne daß die gute Leitfähigkeit für Wärme u. Elektrizität absinkt. Durch Pb-Gehh. bis zu ca. 3% wird die Zerspanbarkeit der Legierung verbessert. Wegen ihrer guten plast. Eigg. sind diese Legierungen auch bes. günstig zum Strangpressen. Legierungen mit 0,05—0,5% Pb weisen bes. hohe Dehnung auf u. sind wegen ihrer Freiheit von säulenförmigen Kristallen gut in Sandformen gießbar. Die Legierungen mit den hohen Pb-Gehh. eignen sich für Lagerzwecke. Die Gehh. an Co u. Fe scheinen dabei ein-Ausseigern des Pb zu verhindern. Im übrigen eignen sich die Legierungen für große Gußstücke, Teile von Schweißmaschinen (welding wheels) oder andere Gegenstände, für die bei guten physikal. Eigg. eine elektr. Leitfähigkeit von > 60% verlangt wird. Weitere Verwendungszwecke sind: Zylinderköpfe von Brennkraftmaschinen, Gußventile, Zahnräder, Teile von Schaltwerken. (A. P. 2 238 592 vom 18/2. 1939, ausg. 15/4. 1941.) GEISSLER. 6433

Magnus Metal Corp., Chicago, Ill., übert. von: **Louis C. Dodd**, Buffalo, N. Y., V. St. A., *Kupfer-Legierung* für Schweißstäbe besteht aus 0,01—10(%) Zn, 1—10 Sn, 1—20 Pb,

gegebenenfalls 1—20 Ni u. 0,01—1 P, Rest Cu. Zn wirkt homogenisierend u. verbessert die physikal. Eig., ohne daß die Härte gesteigert wird. Durch den Ni-Zusatz wird eine Ausseigerung des Pb vermieden, so daß der Pb-Geh. erhöht werden kann. Durch P, das die Stäbe bes. geeignet für das Schweißen mit dem Kohlelichtbogen macht, wird die Dünnflüssigkeit der Schmelze erhöht. Eine geeignete Legierung besteht aus 2 Zn, 6,5 Sn, 15 Pb, 0,5 Ni, 76 Cu. Wegen ihrer guten Gleiteigg. dient die Legierung bes. zum Aufschweißen seitlicher Gleitflächen. (A. P. 2 319 539 vom 2/4. 1941, ausg. 18/5. 1943.)

GEISSLER. 6433

Charles C. Misfeldt, Glendale, Calif., V. St. A., *Kupfer-Beryllium-Legierung* mit hoher Festigkeit u. hohem Widerstand gegen den Angriff von Hg u. Hg-Fulminat. Die Legierung besteht aus 1—20(%) Al, 0,1—11 Be, 1—5 Hg, gegebenenfalls 0,1—2 As, Rest Cu. Das Hg wird in Form von Al-Amalgam in die Schmelze der übrigen Bestandteile eingeführt, die auf einer Temp. gehalten wird, daß das Amalgam nicht verdampft. Die Legierung besitzt ein äußerst feinkörniges Gefüge, hohe Streckgrenze u. Dehnung. Sie läßt sich strangpressen u. spritzgießen. (A. P. 2 270 660 vom 14/8. 1939, ausg. 20/1. 1942.)

GEISSLER. 6433

Charles B. Sawyer, Cleveland Heights, **Bengt R. F. Kjellgren**, University Heights und **Gerald G. Christensen**, Cleveland, O., V. St. A., *Nickelhaltige Kupfer-Beryllium-Legierung*. Die Ni- u. Be-Gehh. der Legierungen, die sich durch hohe elektr. Leitfähigkeit auszeichnen (mindestens 50% von der des Cu), liegen innerhalb eines Vielecks in einem Schaubild für die Ni- u. Be-Gehh., dessen Ecken durch folgende Prozentgehh. bestimmt sind:

Be	0,05	0,05	0,35	0,7	0,8	0,8	0,475	0,55	0,3	0,05
Ni	0,25	1,5	3,0	4,25	4,25	3,75	2,0	1,25	0,25	0,25

Die optimalen Gehh. mit bis 75% Leitfähigkeit ergeben sich aus der Formel: (% Ni — 0,25%): % Be = 5. Die Legierungen, die hohe Verschleißfestigkeit aufweisen, werden im vergüteten Zustand für Zwecke verwendet, bei denen es neben hoher elektr. Leitfähigkeit auf gute mechan. Eig. ankommt. Sie eignen sich bes. für Preßschweißelektroden u., da sie gut gießbar sind, für verwickelt gestaltete Gußstücke. (A. P. 2 289 593 vom 3/8. 1940, ausg. 14/7. 1942.)

GEISSLER. 6433

General Electric Co., übert. von: **Richards H. Harrington**, Schenectady, N. Y., V. St. A., *Vergütung von Drähten oder Bändern aus ternären, Kobalt oder Chrom enthaltenden Kupfer-Beryllium-Legierungen*. Zur Vermeidung von interkristalliner Korrosion werden die Legierungen nach einem Lösungsglühen bei ca. 900° in einer Ofenatmosphäre, die frei ist von O₂, CO₂ u. Wasserdampf, in einer Salzlsg. abgeschreckt. Es kommen z. B. ca. 10% lsg. Lsgg. von Na- oder K-Chlorid, -Sulfat oder -Nitrat, vor allem aber NaOH- oder KOH-Lsgg. in Betracht. In dem Abschreckmittel soll der Dampfteil auf dem Glühgut durchbrochen u. eine interkristalline Oxydation der Legierung durch den Dampf vermieden werden. Das Anlassen soll unter 500° erfolgen, weil bei diesen Temp. die Legierungen gegen interkristalline Oxydation nicht mehr empfindlich sind. (A. P. 2 283 675 vom 14/6. 1940, ausg. 19/5. 1942.)

GEISSLER. 6433

Westinghouse Electric & Mfg. Co., East Pittsburgh, übert. von: **Walter A. Graham**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Herstellung von duktilen Stäben oder Drähten aus Phosphorkupfer* mit 2—10% P für Hartlötzwecke. Die Legierungen werden bei einer Temp. über 300° u. unter ihrem F., vorzugsweise unter 675°, stranggepreßt. Das Erzeugnis besitzt eine weit höhere Dehnung als eine durch Walzen verformte Legierung. (A. P. 2 290 684 vom 31/7. 1940, ausg. 21/7. 1942.)

GEISSLER. 6433

* **Union Minière du Haut Katanga**, übert. von: **Lovell N. Reddie**, *Elektrolyse von Suspensionen*. Mineralien, die Nichteisenmetalle wie Co u. Ni in Oxydform enthalten, werden fein pulverisiert u. in einer sauren Lsg. von Salzen der betreffenden Metalle suspendiert. Durch Zugabe von feinverteiltem Mineralpulver wird der pH-Wert des Elektrolyten stets auf 4,5—6,0 gehalten u. das Metall in einer Zelle mit unlösl. Anode u. ohne Diaphragma abgeschieden. (E. P. 557 568, ausg. 23/3. 1946.)

KALIX. 6435

Wilhelm Rohn, Hanau a. Main, **Franz Bollenrath**, Berlin-Johannisthal, und **Heinrich Cornelius**, Berlin-Adlershof, *Nickel Legierung* mit hoher Kriechfestigkeit bei hohen Temp. (900° u. darüber) besteht aus 15—27(%) Co, 14—17 Cr, 14—16 Fe, 5—7 Mo, 0—5 W u. 52—33 Ni. Die Legierung eignet sich bes. für Auspuffventile von Brennkraftmaschinen, die bei 600—900° arbeiten müssen. Der Schaft des bei einer Temp. geblühten Ventils, die über der Arbeitstemp. liegt (1150—1300°), wird durch Pressen, Hämmern oder Preßpolieren oder -walzen kalt gehärtet, so daß dieser den bei fehlender Schmierung auftretenden Beanspruchungen gewachsen ist. (A. P. 2 245 366 vom 26/7. 1938, ausg. 10/6. 1941. D. Prior. 24/4. 1936.)

GEISSLER. 6435

International Nickel Co., Inc., New York, übert. von: **Theodore E. Kihlgren**, West New Brighton, Staten Island, N. Y., V. St. A., *Nickel-Legierung* für Gußzwecke besteht aus 0,65—2 (%) C, 0,5—4 Mn, 1—4 Si, Rest Ni. Die Summe der Gehh. an Si u. Mn soll im allg. 2 übersteigen. Für gewisse Zwecke können außerdem noch Stoffe, wie Co, Cu, Fe, Mg, Al, Ti, P oder S zugesetzt werden. So scheinen 0,05—0,1 Mg die Geschmeidigkeit bes. von S-haltigen Legierungen zu erhöhen. Die Werkstoffe zeichnen sich aus durch gute Gießbarkeit u. Bearbeitbarkeit sowie durch günstige mechan. Eigenschaften. Sie lassen sich gut schleifen u. auf Hochglanz polieren. Man verwendet sie für Teile von Pumpen für Fll., z. B. von Celluloseacetatlgg., bei denen das Flügelrad mit dem Gehäuse in Berührung kommen kann, ohne festzuffressen, ferner für Zahnräder, Nocken, Ventilsitze u. -scheiben, chem. App., wie Fülltrichter, Schalen u. a. Behälter für Emulsionen usw., Formen für Glas u. plast. Stoffe, bei denen es auf eine glatte Oberfläche ankommt. Da bei den Legierungen im Gegensatz zu Fe u. Stahl keine allotropen Umwandlungen beim Erhitzen u. Abkühlen eintreten, eignen sie sich auch für Teile, die, wie Bremstrommeln, örtliche Erhitzungen u. Abkühlungen, ohne zu reißen, aushalten müssen. (A. P. 2 242 865 vom 17/6. 1940, ausg. 20/5. 1941. Can. Prior. 16/3. 1940.) **GEISSLER. 6435**

Wilbur B. Driver Co., übert. von: **Erich Fetz**, Newark, N. J., V. St. A., *Nickel-Chrom-Legierung* für elektr. Widerstände. Die Legierung besteht aus ca. 20 (%) Cr, 0,03—0,14 B, Rest Ni. Sie ist gut kalt u. warm verarbeitbar. Bei der Warmverarbeitung läßt der B-Zusatz eine größere Spanne in den Verarbeitungstemp. zu. Außerdem verhindert er eine Aufnahme von Verunreinigungen (O₂, N₂, C) beim Schmelzen der Legierung. Das B kann als Element oder in Form einer handelsüblichen Legierung mit Mn oder Ni zugesetzt werden. Im A. P. 2 289 641 ist eine Fe-haltige Legierung mit 60 Ni, 15 Cr, bis 2 B, Rest Fe beschrieben. (A. PP. 2 289 640 u. 2 289 641 vom 13/5. 1939, ausg. 14/7. 1942.) **GEISSLER. 6435**

Hercules Powder Co., Wilmington, Del., übert. von: **William J. Farrell**, Parlin, N. J., V. St. A., *Kobalt-Legierung* für Roste zur Aufnahme des Katalysators (Pt—Rh-Drahtgaze) für die Herst. von HNO₃ durch Oxydation von NH₃, besteht aus einer Fe-freien Legierung „*Stellite 6*“ mit 55 (Teilen) Co, 33 Cr, u. 6 W. Die Lebensdauer der Roste aus der Legierung ist erheblich größer als die von Rosten aus Cr—Ni-Stählen bzw. aus Fe-haltigen Co—Cr—W-, Ni—Mo- oder Ni—Mo—Cr-Legierungen, was durch Versuchsberichte belegt wird. (A. P. 2 351 415 vom 2/2. 1943, ausg. 13/6. 1944.) **GEISSLER. 6435**

Anthony G. de Golyer, New York, N. Y., V. St. A., *Vergübbare Kobalt-Legierung*, die bes. für Schneidzwecke geeignet ist u. durch Gießen, bes. Schleudergießen, in die Endform gebracht wird. Die Legierung besteht aus 0,25—2,5 (%) B, bis 0,75 C, 1—10 Cr, 5—40 Fe, 1—15 Mo, 5—20 W, Rest Co. Der W-Geh. soll $\geq 55\%$ der Summe der Gehh. von W u. Mo betragen. Die Menge an C wird so bemessen, daß der C an B u. W oder Mo oder beide gebunden ist. Die B—C-Verbb. mit W oder Mo sind härter als die reinen Carbide u. werden in der B-haltigen Grundmasse bei den beim Schneiden entwickelten Temp. nicht gelöst u. auch nicht zersetzt. Zwecks Vergütung werden die Gegenstände bis auf ca. 1150° erhitzt, in Öl oder einem anderen Mittel abgeschreckt u. bei bis zu 480° angelassen. Hierdurch steigen Härte u. Zugfestigkeit u. bes. auch der Verschleißwiderstand bei n. u. der beim Schneiden erreichten Arbeitstemperatur. (A. P. 2 244 517 vom 29/8. 1940, ausg. 3/6. 1941.) **GEISSLER. 6435**

David Jayet, Frankreich, *Elektrolytische Mangangewinnung* unter Benutzung eines MnSO₄-haltigen Elektrolyten. Zur Herst. des Elektrolyten röstet man carbonat. oder MnO₂-Erze (Rhodochrosit, Pyrolusit) bei über 750° ab, um alles Mn in Mn₂O₄ überzuführen u. alles Fe in unlösl. Fe₂O₃. Beim Laugen mit H₂SO₄ (verbraucher Elektrolyt) werden $\frac{2}{3}$ des Mn-Geh. gelöst, während Fe ungelöst zurückbleibt. Röstung u. Laugung werden so oft wiederholt, bis der Laugungsrückstand genügend Mn-arm geworden ist. Die dem Röstgut innewohnende Wärme benutzt man zur Erhitzung der Säure auf Lösungstemperatur. Die erhaltene MnSO₄-Lsg. wird unmittelbar elektrolysiert, wobei die Arbeitstemp. 95—100° beträgt, die ebenfalls durch die Wärme des Röstgutes erzeugt wird. Die Stromdichte ist doppelt so groß wie die optimale. Man erreicht hierdurch ein Ablösen des kathod. Nd., wenn er eine Dicke von 1—2 mm erreicht hat. (F. P. 900 248 vom 29/11. 1943, ausg. 22/6. 1945.) **GEISSLER. 6437**

Chicago Development Co., Chicago, Ill., übert. von: **Clarence Travis Anderson**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Duktile Mangan-Legierung* besteht aus 0,1—5 (%) Al oder Si oder beiden, 2—10 Ni, 3—16 Cu, Rest Mn in Form von Elektrolytmetall. Die Zusätze von Al bzw. Si müssen oxydfrei sein. Um eine Oxydbldg. bei der Herst. zu vermeiden, kann man das geschmolzene Elektrolytmangan mit Ca, Li, Na, Mg oder Hydriden dieser Metalle behandeln, bevor Al oder Si zugesetzt wird. Al u. Si erhöhen die Zunderfestigkeit der Legierung. (A. P. 2 242 205 vom 21/4. 1939, ausg. 20/5. 1941.) **GEISSLER. 6437**

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Deutschland, *Herstellung von Amalgamen* für zahnärztliche Zwecke. Mischungen aus fein verteiltem Au u. Ag werden in einer Rüttelmaschine oder einer Rührvorr. amalgamiert, um Amalgame mit thixotropen Eigg. zu erzielen, die man mit einer Injektionsnadel oder Kanüle auch in den Wurzelkanal des Zahnhohlraumes einfüllen kann. (F. P. 902 566 vom 10/3. 1944, ausg. 4/9. 1945. D. Prior. 17/5. 1943.) GEISLER. 6439

Zrahia Louis Fassina, Frankreich, *Photochemische Reduktionen von Metalloxyden*. Eine quantitative Red. von MoO_3 u. WO_3 zu den Metallen mit Hilfe von UV-Bestrahlung u. H_2 kann dadurch herbeigeführt werden, daß man die Rk. in einer auf 0,1 mm Hg evakuierten Röhre ausführt u. kontinuierlich den entstehenden Wasserdampf absaugt. Dadurch wird verhindert, daß ein Gleichgewicht zwischen Ausgangs- u. Reaktionsprod. entsteht, da die Rk. sehr stark reversibel ist. Die Red. kann auch mit Hg ausgeführt werden, da das entstehende HgO unter den Reaktionsbedingungen unbeständig ist u. sofort O_2 abgibt, der zusammen mit den Hg-Dämpfen abgesaugt wird. — Ausführliche Beschreibung der verwendeten Spezialapp., 2 Abbildungen. (vgl. F. P. 53 401, C. 1946. I. 1744) (F. P. 904 076 vom 23/4. 1940, ausg. 25/10. 1945.) KALIX. 6441

General Motors Corp., Detroit, übert. von: **Clarence F. Smart**, Pontiac, Mich., V. St. A., *Lagermetall* besteht aus einer Ag-haltigen Cd-Legierung, die mit In überzogen oder legiert ist. Die Legierungen haben folgende Zus.: 0,5—5, vorzugsweise 1—1,25 (%) Ag, 0,1—1, vorzugsweise 0,3—0,4 In, Rest Cd. Zur Härtesteigerung können sie außerdem noch 0,25 bis 1 Cu, Ni oder Sb enthalten. Zur Einführung des In kann man die Ag-Cd-Legierung, vorzugsweise elektrolyt. mit einem In-Überzug versehen u. diesen bei 200—260° eindiffundieren lassen. Eine einwandfreie Bindung der Lagermetallauskleidung an die aus Stahl, einer anderen Fe-Legierung oder Bronze bestehende Stützschele erhält man durch eine Zwischenschicht aus einer Cd-Zn-Legierung. Die Lagermetalle sind widerstandsfähig gegen saure Bestandteile der Schmiermittel. Im A. P. 2 288 655 sind Ag-freie Legierungen aus 0,1—1 In u. Cd vorgesehen, die bis zu 10% eines Härtners enthalten können. (A. PP. 2 288 654 vom 4/10. 1935 u. 2 288 655 vom 7/10. 1937, ausg. 7/7. 1942.) GEISLER. 6441

Dow Chemical Co., übert. von: **Roy C. Kirk**, Midland, Mich., V. St. A., *Gewinnung von Magnesium* aus Erzen, die SiO_2 als Verunreinigung enthalten, durch carbotherm. Reduktion. Der Charge werden CaO oder SiO_2 oder beides u. gegebenenfalls Al_2O_3 in einer Menge zugesetzt, daß der Reduktionsrückstand unter 1700° schmilzt. Dieser soll 10—57 (%) CaO , 20—80 SiO_2 , gegebenenfalls 0,1—40 Al_2O_3 u. 0—12 andere Stoffe enthalten. Ein Mitreißen von staubförmigen Beschickungsteilen durch die Mg-Dämpfe wird vermieden. Außerdem ist der schmelzfl. Rückstand leichter zu entfernen als ein fester. Der Zusatz von CaO u. SiO_2 scheint auch eine katalyt. Wrkg. zu haben, indem die Red. schneller verläuft. (A. P. 2 286 209 vom 31/5. 1940, ausg. 16/6. 1942.) GEISLER. 6445

Dow Chemical Co., übert. von: **Joseph D. Hanawalt** und **John S. Peake**, Midland, Mich., V. St. A., *Magnesiumgewinnung durch carbothermische Reduktion*. Das bei der Red. gebildete Gemisch aus Mg-Dampf u. CO wird, zweckmäßig nach Entfernung der staubförmigen Bestandteile durch Filtration, mit einem geschmolzenen Metall in Berührung gebracht, das, wie Hg, Na, Zn oder Cd, das Mg zu lösen vermag u. einen tieferen Kp. als dieses besitzt. Aus der gebildeten Legierung gewinnt man Mg durch Abdampfen des Aufnehmers. Man kann das Mg-Dampf- CO -Gemisch durch eine Schmelze des aufnehmenden Metalls leiten, oder besser in das untere Ende eines Turmes einführen, in dem ihm von oben ein Sprühregen des fl. Aufnehmers entgegenströmt. (A. P. 2 308 418 vom 5/7. 1941, ausg. 12/1. 1943.) GEISLER. 6445

Dow Chemical Co., übert. von: **John S. Peake**, Midland, Mich., V. St. A., *Herstellung von für die elektrothermische Magnesiumgewinnung geeigneten Briketten* aus carbonat. Mg-Erzen, wie Dolomit oder Gemischen aus Magnesit u. Kalk u. Zusätzen von Reduktionsmitteln, wie Al, Ferrosilicium oder Si. Die feingemahlene Carbonate (das Mahlgut soll durch ein 200—350-Maschen-Sieb durchfallen) werden mit dem Reduktionsmittel auf 650—1000° bei vermindertem Druck oder in inerte Atmosphäre erhitzt, um CO_2 , H_2O u. a. Stoffe vollständig zu entfernen, aus denen sich diese Verbb. unter den Reduktionsbedingungen bilden könnten. Das Gut wird dann bei 2700—5000 lbs./sq. in. (2—3,5 kg/mm²) zu Briketten verpreßt, die man in einem Muffelofen oder dergleichen durch langsames Erhitzen bis auf ca. 1000° härtet. Die abgekühlten Brikette sollen, wenn sie nicht sofort verbraucht werden, in geschlossenen Behältern oder dergleichen aufbewahrt werden. Sie sind sehr hart u. verschleißfest u. entwickeln bei der Red. des Mg keinen Staub. (A. P. 2 282 241 vom 26/5. 1939, ausg. 5/5. 1942.) GEISLER. 6445

Marine Magnesium Products Corp., South San Francisco, übert. von: **Neil R. Collins**, Los Altos, und **Gunter H. Gloss**, Belmont, Calif., V. St. A., *Gewinnung von Magnesium* durch Red. von MgO mit CaC_2 . Zur Wiedergewinnung von CaO aus dem CaO , C, unzer-

setztes CaC_2 u. MgO enthaltenden Reduktionsrückstand löscht man diesen mit W. bei 90 bis 100° ab, entfernt dann die groben Bestandteile (Ca-Silicate) durch Abschlämmen u. behandelt den Rückstand bei $16-18^\circ$ mit CO -haltigen Gasen, um Mg u. Ca in die Carbonate überzuführen. Dabei fällt MgCO_3 gröber an u. kann von den übrigen Bestandteilen durch Sieben getrennt werden. Der CaCO_3 u. C enthaltende Rückstand wird gebrannt, wobei C als Brennstoff dient. Das CaO mischt man mit Koks oder Kohle u. stellt aus der Mischung CaC_2 her. MgCO_3 kann der Beschickung zugeschlagen werden. Man kann die Carbonatbildung auch unter Druck vornehmen. Dabei entstehen festes MgCO_3 u. Ca-Bicarbonat , die ebenfalls leicht voneinander getrennt werden können. (A. P. 2 289 627 vom 28/3. 1941, ausg. 14/7. 1942.)

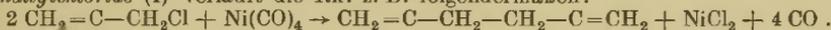
GEISSLER. 6445

IX. Organische Industrie.

Kinetic Chemicals Co., Wilmington, Del., übert. von: **Anthony F. Benning**, Woodstown, Del., **Frederick B. Downing**, Carneys Point, N. J., und **Joseph D. Park**, Wilmington, Del., V. St. A., *Pyrolyse von polymerem Tetrafluoräthylen. Polymeres Tetrafluoräthylen* (I) wird auf $400-700$, vorzugsweise auf $580-620^\circ$ erhitzt. Hierbei entsteht ein Reaktionsgemisch, das 11% feste Bestandteile mit FF. zwischen 70 u. 300° u. 88% fl. Komponenten mit Kpp. zwischen -76 u. $+83^\circ$ enthält. Man erhitzt z. B. in einer innen mit Pt plattierten Ni-Röhre von $0,75$ in. Länge u. $0,18$ in. Durchmesser 33 (Teile) granuliertes I, indem man stündlich 15 I durch eine elektr. auf 575° erwärmte Reaktionszone von 15 in. Länge leitet. Das Reaktionsgemisch wird kondensiert, das Flüssigkeitsgemisch mit W. gewaschen u. fraktioniert. Hierbei entstehen (bezogen auf die Menge des Ausgangsprod.) 18,2% C_2F_4 , Kp. -76° , 10,7% *Hexafluorocyclopropan*, C_3F_6 , Kp. -28° , 23,6% *Octafluorocyclobutan*, C_4F_8 , Kp. -50° , ferner C_5F_{10} , Kp. 23° , C_6F_{12} , Kp. $51-53^\circ$, u. C_7F_{14} , Kp. $80-83^\circ$. Die Verb. sind lösl. in PAe., CCl_4 , CHCl_3 , konz. kaust. Alkalien u. anorgan. Säuren; sie wirken nicht korrodierend u. nicht giftig. Die festen Fluoride werden als Schmiermittel, die fl. als Lösungsmittel u. Kühfl. verwendet. (A. P. 2 394 581 vom 4/10. 1943, ausg. 12/2. 1946.)

KALIX. 425

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Kondensation von (ungesättigten) Halogenkohlenwasserstoffen*, in denen ein Halogenatom durch einen eine benachbarte Stellung einnehmenden Rest aktiviert ist, z. B. durch eine Doppelbindung, oder einen Phenylrest. Man behandelt die Ausgangsstoffe mit Ni- oder Co-Carbonyl. Im Falle des *Methallylchlorids* (I) verläuft die Rk. z. B. folgendermaßen:

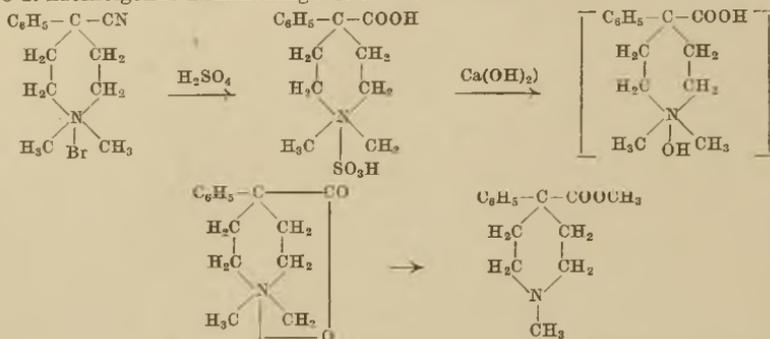


Andere geeignete Ausgangsstoffe sind z. B. *Allylchlorid* u. seine anderen Homologen, ferner auch *Benzylhalogenide*, wie *Benzylbromid*. Es empfiehlt sich, die Rk. in einem Lösungsm. auszuführen, in dem sowohl der Halogen-KW-stoff wie das Ni- oder Co-Carbonyl lösl. sind, z. B. in Methanol, auch in Ketonen, Äthern oder Estern. Man kann die Rk. in Gang bringen, indem man die Lsg. langsam auf $40-80^\circ$ erwärmt, wobei sich CO u. Ni- bzw. Co-Halogenid unter Wärmeabgabe bilden. Besser ist es, die Carbonylverb. allmählich, zweckmäßig als Lsg., zuzugeben oder als Gas einzuleiten. Die Umsetzung ist in kurzer Zeit beendet. Zum Reaktionsgemisch kann man W. geben, wobei sich 2 Schichten bilden, deren untere aus einer wss. Lsg. von Ni-Halogenid in Methanol u. deren obere aus dem Kondensationsprod. besteht. Diese kann durch Dest. usw. aufgearbeitet werden. Die nicht umgesetzten Mengen an Ausgangsstoffen können für einen neuen Ansatz verwendet werden. Das Ni-Halogenid läßt sich durch das entstehende CO in wss.-ammoniakal. Lsg. unter erhöhtem Druck in Carbonyl zurückverwandeln. Diese Möglichkeit gestattet die unbegrenzte Wiederverwendung des eingesetzten Ni oder Co. Die Ausbeute des Verf. erreicht im allg. 90–95%. — Z. B. gibt man bei $45-50^\circ$ in eine Lsg. von 180 (Teilen) I in 200 Methanol langsam, indem man rührt u. unter Rückfluß kühlt, eine Lsg. von 170 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in 300 Methanol. Wenn sich kein CO mehr bildet, kühlt man ab u. gibt die 2–3fache Volumenmenge W. zu. Geringe Mengen an NiCl_2 , die sich in der oberen, öligen Schicht befinden, werden aus dieser sorgfältig entfernt, da andernfalls unerwünschte Nebenrkk., bes. Polymerisationen, auftreten können. Dann trocknet man die Schicht mit wasserfreiem Na_2SO_4 , verjagt nicht umgesetztes I u. dest. bei $112-114^\circ$ 2,5-Dimethylhexadien-1,5. 15% $\text{Ni}(\text{CO})_4$ werden wiedergewonnen. — Die Prodd. werden als Ausgangsstoffe für andere chem. Rkk. verwendet. (F. P. 890 859 vom 11/2. 1943, ausg. 21/2. 1944. D. Prior. 18/12. 1941.)

DONLE. 427

Ciba Akt.-Ges., Basel, *Herstellung von Estern von 4-Arylpiperidin-4-carbonsäuren*. Die Betaine dieser Säuren werden auf Umlagerungstemp., z. B. auf $200-250^\circ$, erhitzt, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel. Gleichzeitig kann man eine Dest., auch im Vakuum,

vornehmen, wobei der sich bildende Ester übergeht. Die Herst. der Betaine erfolgt z. B. durch Verseifung der 4-Aryl-4-cyanpiperidiniumsalze (vgl. F. P. 904 932) mit Mineralsäure u. nachfolgende Behandlung mit starken Alkalien. — Z. B. erhitzt man



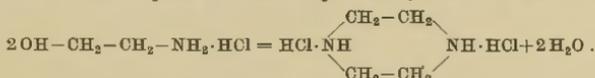
1.1-Dimethyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäurebetain (I) im Vakuum auf 250°. I schm. nicht, doch bildet sich ein Destillationsprod., das im Hochvakuum fraktioniert wird. **1-Methyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäuremethylester**, F. 62—63,5°. I wird durch Verseifung von **1.1-Dimethyl-4-phenyl-4-cyanpiperidiniumbromid** (aus **Dimethylaminoäthylbenzylcyanid**) mit 80% ig. H₂SO₄ bei 140°, Fällung der H₂SO₄ mit Ca(OH)₂, Filtrieren u. Eindampfen gewonnen. — Aus **1.1-Diäthyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäurebetain** (hergestellt aus **Diäthylaminoäthylbenzylcyanid**) durch trockene Dest. oder Erhitzen in einem hochsd. Lösungsm. **1-Äthyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäureäthylester**, Kp._{0,07} 115—117°. — Aus **1.1.2-Trimethyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäurebetain** (durch Verseifung des aus **Dimethylaminoäthylbenzylcyanid** u. **Propylen-1.2-dibromid** erhältlichen **1.1.2-Trimethyl-4-phenyl-4-cyanpiperidiniumbromids** gewonnen) **1.2-Dimethyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäuremethylester**, Kp._{0,1} 110—112°; **Hydrochlorid**, F. 223°. — Aus **1.1-Methylbenzyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäurebetain** (durch Verseifung von **1.1-Methylbenzyl-4-phenyl-4-cyanpiperidiniumbromid**) **1-Methyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäurebenzylester**; **Hydrochlorid**, F. 171—173°. Hieraus durch katalyt. Hydrierung **1-Methyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäure**. Bei der Umlagerung hat sich also nicht der **1-Benzyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäuremethylester** gebildet, der bei der Hydrierung **4-Phenylpiperidin-4-carbonsäuremethylester** liefern würde. — Aus **1.1-Methyläthyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäurebetain** (aus **Methyläthylaminoäthylbenzylcyanid**) **1-Methyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäureäthylester**, Kp._{0,05} 118—120°. — Aus **1.1-Dimethyl-4-(p-tolyl)-piperidin-4-carbonsäurebetain** **1-Methyl-4-(p-tolyl)-piperidin-4-carbonsäuremethylester**, Kp._{0,15} 118—120°. — Aus **1.1-Methyläthyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäurebetain** (aus **Methyläthylaminoäthylbenzylcyanid**) **1-Äthyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäuremethylester**, Kp._{0,03} 109°; **Hydrochlorid**, F. 204—205°. (F. P. 912 837 vom 27/7. 1945, ausg. 21/8. 1946. Schwz. Prior. 28/8. 1944. DONLE 3362

Reagents of the University of Minnesota, Minneapolis, Minn., übert. von: **James H. Boothe, Pearl River, N. Y., V. St. A.**, *Herstellung von alky substituierten Thiobarbitursäuren*. Derivv. von Thiobarbitursäure (I) oder ihre Salze, diein 5.5-Stellung durch 2 gleiche oder verschied. Alkylgruppen substituiert sind, wie z. B. **5.5-Dialkyl-4-I**, **5.5-Dialkyl-2.4-di-I**, **5.5-Dialkyl-4.6-di-I** oder **5.5-Dialkyl-2.4.6-tri-I** üben ihre hypnot. Wrkg. rascher als I aus. Die Substituenten können Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Cycloalkan- oder Cycloalken- gruppen sein u. sollen nicht mehr als 6 C-Atome enthalten. Die Verb. werden nach dem Verf. von CONRAD (Liebigs Ann. C^{em} 340, [1905.] 310) aus 5.5-disubstituierten 4-Imino- oder 4.6-Diiminobarbitursäuren oder aus 5.5-disubstituierten 4-Imino-2-thiobarbitursäuren hergestellt. Man erhitzt z. B. **5.5-Dialkyl-4-imino** (oder **4.6-diimino**)-barbitursäure 6—24 Stdn. im Bombenrohr mit einer unter Druck gesätt. Lsg. von H₂S in Pyridin oder Anilin auf 140—150°. Auf diese Weise werden gewonnen: **5.5-Diäthyl-di-I**, F. 210—210,5°; **5-Äthyl-5-isopropyl-4-I**, F. 192—193°; **5-Äthyl-5-isopropyl-2.4-di-I**, F. 179,5—180,5; **5-Äthyl-5-isoamyl-4-I**, viscose Masse; **5-Äthyl-5-isoamyl-2.4-di-I**, F. 161—162°; **5-Äthyl-5-n-butyl-4-I**; **5-Äthyl-5-n-butyl-2.4-di-I**, F. 130—131°. Man sättigt z. B. 1200 ccm A. bei 10 lbs./sq. in. Druck mit H₂S, gibt 10 g **5.5-Diäthyl-4-iminobarbitursäure** zu u. erhitzt im Bombenrohr mittels Ölbades 12 Stdn. auf 140—150°. Dann wird das Reaktionsgemisch filtriert. H₂S vertrieben, der Rückstand in 200 ccm 2½% ig. NaOH gelöst, die freie Säure mit HCl ausgefällt u. aus W. + A. umkristallisiert. Man erhält 5 g **5.5-Diäthyl-4-I**, F. 196—197°. (A. P. 2 386 026 vom 18/9. 1943, ausg. 2/10. 1945.) KALIX 3522

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc (Erfinder: **Igor Scriabine**), **Frankreich** (Seine), *Abtrennung von Piperazin (I) aus den bei seiner Herst., z. B. durch Umsetzung*

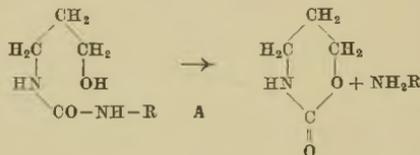
von Äthylenchlorid mit NH₃; aus Diphenylpiperazin; Diäthanolamin; Monoäthanol-äthylendiamin, usw., anfallenden Reaktionsgemischen mit anderen organ. Basen u. Mineralsalzen. Es wurde festgestellt, daß I-Hydrochlorid mit NH₄Cl ein Doppelsalz der Zus. 2HCl·C₄H₁₀N₂·NH₄Cl·H₂O bildet, das in Ggw. von überschüssigem NH₄Cl wenig lösl. ist. Gibt man daher zu einer wss. I-Hydrochlorid-Lsg. überschüssiges NH₄Cl, so fällt das Doppelsalz prakt. quantitativ aus. I-Hydrobromid bildet mit NH₄Br ein analoges unlösl. Doppelsalz. — Das Verf. eignet sich bes. zur Abscheidung von I, das durch Kondensation von Monoäthanolaminhydrochlorid in der Hitze gewonnen wurde. — Beispiele. (F. P. 913 981 vom 21/4. 1944, ausg. 25/9. 1946.) DONLE 3568

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc (Erfinder: Igor Scriabine), Frankreich (Seine), Herstellung von Piperazin (I). Ein Monoäthanolaminhydrohalogenid wird, allenfalls in Ggw. von wasserabspaltenden Katalysatoren, auf 200–270° erhitzt:



Als Katalysatoren eignen sich die Chloride, Bromide, Jodide von Zn, Fe, Al, Mg, sowie B(OH)₃. Ein Zusatz von Alkalijodiden begünstigt die Kondensation. Die Isolierung von I aus dem Reaktionsgemisch erfolgt am besten über das Doppelsalz, das I-Hydrochlorid mit NH₄Cl bildet. — Man gibt z. B. unter Kühlung zu 305 (Teilen) Monoäthanolamin 1180 HCl (D. 1,18) u. 100 MgCl₂ u. erhitzt das Gemisch 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden, dest. die überschüssige Säure ab u. erhitzt den Rückstand 24 Stdn. auf 230–240°. Ausbeute: 120 I. (F. P. 913 982 vom 21/4. 1944, ausg. 25/9. 1946.) DONLE 3568

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Oxazolidonen und Oxotetrahydrometoxazinen. Man setzt 1,2- oder 1,3-Oxyalkylamine mit 1 Mol eines Isocyan-säureesters um. Die dabei zunächst entstehenden, Oxygruppen enthaltenden Harnstoff-derivv. spalten nach A unter Ringschluß das dem Isocyan-säureester entsprechende Amin ab. Man erhält mitunter als Nebenprodd. Pyrimidonderivv., die sich unter Abspaltung von W. anstatt von Amin bilden. — Geeignete Ausgangsstoffe sind z. B. die Harnstoffverb., die bei der Umsetzung von Äthanol-, 1,2-Propanol-, 1,3-Propanolamin, 1-Aminobutanol-(2), 2-Aminobutanol-(1), 1-Aminobutanol-(3) (II) 1-Aminopentanol-(2), 2-Aminopentanol-(3) (I), 2-Amino-2-methylpropanol-(1,3), 3-Methyl-2-aminobutanol-(1), Trimethylolaminome-



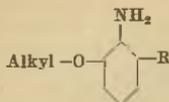
than, Oxäthyl-sek. butanolamin oder Di-sek. butanolamin mit 1 Mol Butyl-, Cyclohexyl-, Phenyl-, Toly-, Xyllylisocyan-säureester entstehen. Die Abspaltung des Aminrestes wird z. B. bei Temp. von 150–250°, gegebenenfalls im Vakuum, vorgenommen. — Die teils fl., teils kristallisierbaren Prodd. sind Zwischenprodd. für die Herst. von Kunstharzen u. Textilhilfsmitteln. — Z. B. wird das aus I u. Isocyan-säurephenylester erhaltliche Harnstoff-derivv., F. 137–139°, 2 Stdn. bei einer Badtemp. von 160–180° erhitzt u. dann im Vakuum destilliert. Nach einem Vorlauf an Anilin u. einer geringen Zwischenfraktion geht 4-Methyl-5-äthylloxazolidon-(2), Kp.₂ 143–144°, über. — Aus 3-Oxybutylphenylharnstoff, F. 115° (hergestellt nach F. P. 890 216; C. 1944, II. 589 aus II), u. Isocyan-säurephenylester erhält man 2-Oxotetrahydro-6-methylmetoxazin (III), Kp.₂ 162–165°, F. 102°. — Aus 3-Oxybutylcyclohexylharnstoff (hergestellt aus Isocyan-säurecyclohexylester u. II) gleichfalls III; daneben ein kristallines Prodd. vom F. 223–225°, wahrscheinlich 1-Cyclohexyl-6-methylpyrimidon-(2). (F. P. 906 181 vom 31/7. 1944, ausg. 26/12. 1945. D. Prior. 4/3. 1943.) DONLE 3613

* I. R. Geigy A.-G. und Wilfred W. Groves, Abkömmlinge des 2,4-Diamino-1,3,5-triazins oder eines seiner Tautomeren. Diese Derivv. werden durch Behandeln eines Arylalkylbiguanides oder eines Aralkylalkylbiguanides, in welchem die Aryl- oder die Aralkylgruppe u. die Alkylgruppe an dasselbe N-Atom gebunden sind, mit einem Carbonsäurehalogenid in Ggw. eines nichtätzenden Alkalis hergestellt. (E. P. 556 469, ausg. 6/10. 1943.) RAETZ 3660

* L. A. Moltchanow, Gewinnung von Saponin. Seifenwurzel wird mit W. extrahiert u. das rohe Extrakt mit einer Suspension von Fe(OH)₃ zur Ausfällung der Verunreinigungen behandelt. (Russ. P. 67 566, ausg. 31/12. 1946.) KALIX 3690

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Saure Wollfarbstoffe erhält man durch Kondensieren von 1-Amino-4-halogenanthrachinon-2-sulfonsäuren, die noch Substituenten im Anthrachinonkern enthalten können, mit Aminen der allg. Zus. I,



worin R Alkyl, Alkoxy oder Halogen bedeuten u. der Benzolkern noch weitere Substituenten enthalten kann, u. Behandeln der erhaltenen Kondensationsprodd. mit sulfonierenden Mitteln. — Die neuen Farbstoffe färben die tier. Fasern in blauen Tönen mit guten Echtheitseigenschaften. Sie zeichnen sich vor allem vor den nach

F. P. 787 400 (C. 1936. I. 650) erhältlichen Farbstoffen, die mit Aminen hergestellt werden, die keine Alkoxygruppen in o-Stellung zur NH₂-Gruppe besitzen, durch eine verbesserte Lichtechtheit aus. — Man erhitzt unter Rühren bei ca. 70° ein Gemisch von 50 (Teilen) 1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäure (II) in ca. 1500 W. u. 500 A. mit 20,5 1-Methyl-2-amino-3-methoxybenzol (III), 50 Na-Bicarbonat u. 5 Cu-Chlorid bis zur Bldg. des Farbstoffs, entfernt den A. u. die überschüssige Base durch Dampfdest., säuert die verbleibende Lsg. mit HCl an, saugt den blauen Farbstoff ab, wäscht ihn mit warmer 2%ig. HCl u. dann mit 5%ig. Kochsalzlg. u. trocknet ihn. Er färbt Wolle (B) in klaren blauen Tönen. Löst man den Farbstoff in der 6-fachen Menge Schwefelsäuremonohydrat (a) u. fällt ihn erneut aus, so erhält man einen Farbstoff, der sich besser löst u. B in klaren blauen Tönen färbt, die rotstichiger sind als der nicht mit a behandelte Farbstoff. In ähnlicher Weise erhält man auch in ähnlichen Tönen färbende Farbstoffe, wenn man an Stelle von III 1-Methyl-2-amino-3-äthoxybenzol oder 1,3-Dimethoxy-2-aminobenzol verwendet. Aus II u. 1-Chlor-2-amino-3-methoxybenzol bei ebenfalls anschließender Sulfonierung erhält man einen Farbstoff, der in blauen Tönen färbt, die noch etwas rotstichiger sind als die Färbungen der bisher beschriebenen Farbstoffe. Kondensiert man II mit 1-Methyl-2-amino-3-methoxy-6-diäthylaminomethylbenzol (erhältlich durch Rk. von 1-Methyl-2-nitro-3-methoxybenzol mit Formaldehyd u. HCl, Kondensation des erhaltenen Prod. mit Diäthylamin u. Red. des 1-Methyl-2-nitro-3-methoxy-6-diäthylaminomethylbenzols mit Fe u. Essigsäure) u. behandelt den erhaltenen, schwer wasserlöslichen Farbstoff bei 40° mit der 6-fachen Menge 10% SO₂ enthaltender Schwefelsäure, so erhält man einen leicht lösl. Farbstoff, der B aus saurem Bade in ausgezeichnet egalenen klaren rotstichig blauen Tönen färbt. (F. P. 891 279 vom 17/2. 1943, ausg. 2/3. 1944. D. Prior. 21/2. 1942.)

ROICK. 7059

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Küpenfarbstoffe*. Die z. B. durch Umsetzen von 6.Bz 1-Dibrombenzanthon (I) mit 1 g-Mol eines 1-Aminoanthrachinons u. dann mit 1 g-Mol. eines 1,9-Pyrazolanthrone erhaltenen 6-[1,9-Pyrazolanthronyl-(py 1)]-Bz 1-[anthrachinonyl-(1)-aminobenzantrone behandelt man mit alkal. Kondensationsmitteln. — Die neuen Farbstoffe färben auch in Form ihrer Leukoschwefelsäureester die Faser zumeist in grauen Tönen, die wassertropfen- u. bügelecht sind. Die neuen Farbstoffe sind den Farbstoffen überlegen, die durch alkal. Kondensation von 6-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-Bz 1-[1,9-pyrazolanthronyl-(py 1)]-benzantrone erhalten werden. — Man erhitzt 50 (Gewichtsteile) I, 18 K-Carbonat (a), 1,9 Cu-Oxyd, 29 1-Aminoanthrachinon u. 400 Nitrobenzol (b) 8 Stdn. unter Rühren zum Sieden, versetzt dann das Reaktionsgemisch bei 190—200° mit 29 1,9-Pyrazolanthron u. 18 a, erhitzt das Ganze 20 Stdn. zum Sieden, läßt auf 90—100° abkühlen, saugt das ausgefallene Prod. ab, wäscht mit b, Bzl. u. Methanol, kocht den Nd. mit verd. H₂SO₄ aus, saugt ab, wäscht mit W. u. trocknet. Man erhält ein dunkelrotbraunes Pulver (II), das sich in konz. H₂SO₄ rotstichig braun löst. Unter Rühren versetzt man nun bei 85—90° eine Schmelze von 240 KOH u. 240 wasserfreiem A. mit 60 II, erhitzt das Gemisch noch ca. 6 Stdn. bei 90—92°, gießt es dann in W., leitet Luft durch die Suspension, saugt den entstandenen Nd. ab, wäscht mit W. u. trocknet. Der erhaltene Farbstoff, ein schwarzes Pulver, olivgrün in konz. H₂SO₄ lösl., färbt Baumwolle aus der Küpe in sehr licht-, bügel- u. wassertropfenechten neutralen grauen Tönen. Ähnliche graue Farbstoffe erhält man durch alkal. Kondensation von Verb., die man dadurch erhält, daß man I zuerst mit 1 g-Mol 1-Amino-4-methylantrachinon oder 1-Amino-4- oder -5-Benzoylaminoanthrachinon u. dann mit 1 g-Mol 1,9-, 4-Methyl-1,9-, 8-Chlor-1,9-, 4-Benzoylamino-1,9- oder 5-Benzoylamino-1,9-pyrazolanthron umsetzt. (F. P. 897 797 vom 3/9. 1943, ausg. 30/3. 1945. D. Prior. 14/3. 1942.)

ROICK. 7059

Sandoz Akt. Ges., Schweiz, *Anthrachinonfarbstoffe* erhält man dadurch, daß man Anthrachinonderivv., die in 1- u. 4-Stellung mit Aminen umsetzungsfähige Substituenten u. in 6- u. bzw. oder 7-Stellung Halogen enthalten, mit Aminen der allg. Zus. R—CH(NH₂)—R₁—O—R₂, worin R Alkyl, R₁ Alkylen u. R₂ H oder eine Sulfonatgruppe bedeutet, kondensiert u. die erhaltenen Kondensationsprodd., sofern sie keine Sulfonsäuregruppen enthalten, sulfoniert. — Die neuen Farbstoffe zeichnen sich vor ähnlichen nach E. P. 546 383 durch Kondensation geeigneter Anthrachinonderivv. mit Aminoalkoholen erhältlichen Farbstoffen durch eine bessere Abendfarbe u. eine bessere Lichtechtheit aus. — Man verrührt 10 (Gewichtsteile) Leuko-6-chlorchinizarin (I), 8 2-Aminopropanol-1 u. 50 A., bis die Kondensation beendet ist, leitet zur Oxydation des Leukoderiv., gegebenen-

falls in Ggw. von Piperidin u. Cu-Acetat, einen Luftstrom durch die M., läßt erkalten u. filtriert das erhaltene 1.4-Di-(propanol-1'-amino-2')-6-chloranthrachinon (II), das sich blau in organ. Lösungsmitteln löst, ab. Durch Sulfonieren von II mit 90—100%ig. H₂SO₄ erhält man einen Farbstoff (IIa), der Wolle (B) in lebhaften blauen Tönen färbt. An Stelle von I kann man ein Gemisch von I u. 6-Chlorchinizarin (III) verwenden. Auch 1-Oxy-4-amino- oder 1.4-Diamino-6-chloranthrachinon oder ihre Leukoderivv. können zur Herst. desselben Farbstoffs Verwendung finden. Mit 6.7-Dichlorchinizarin (IV) u. seinem Leukoderiv. (V) in äquivalenten Mengen erhält man einen Farbstoff, der in grünstichigeren Tönen färbt. Setzt man I u. III mit 2-Aminobutanol-1 (VI) um u. sulfoniert, so erhält man einen Farbstoff, der B in lebhaften blauen Tönen färbt, die etwas grünstichiger u. echter als die mit IIa erhaltenen Färbungen sind. Denselben Farbstoff erhält man unmittelbar durch Umsetzen von I mit dem schwefelsauren Na-Salz von 2-Aminobutanol-1. Ein Farbstoff, der in lebhaften blauen, etwas grünstichigeren Tönen als der sulfoniert mit I, III u. VI hergestellte Farbstoff färbt, wird durch Umsetzen von IV, V u. VI u. Sulfonieren der erhaltenen Farbbase hergestellt. (F. P. 900 124 vom 25/11. 1943, ausg. 20/6. 1945. Schwz. Prior. 24/12. 1942.) ROICK. 7059

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Schweiz, Neue Küpenfarbstoffe erhält man dadurch, daß man die durch alkal. Kondensation von Amino-1-(Bz 1-benzanthronyl-amino)-anthrachinonen (I) erhaltenen Prodd. acyliert oder die Ausgangsprodd. acyliert u. dann einer alkal. Kondensation unterwirft u. die in beiden Fällen erhaltenen Farbstoffe gegebenenfalls halogeniert. Als Acylierungsmittel dienen Verb., die den Rest einer im Kern halogenierten Arylmonocarbonsäure enthalten. Die als Ausgangsprodd. dienenden I sollen die freie Aminogruppe in 4- oder 8-, vornehmlich aber in 5-Stellung enthalten. Die erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich durch ihre olivfarbenen Färbungen u. Drucke auf pflanzlichen oder tier. Fasern, Fasern aus regenerierter Cellulose u. Fasern aus Polyamiden aus. — 20 (Gewichtsteile) des durch alkal. Kondensation von 1-(Bz 1-Benzanthronyl-amino)-5-aminoanthrachinon erhältlichen Prod. erhitzt man 2 Stdn. unter Rückfluß in 250 Nitrobenzol (a) mit 20 o-Chlorbenzoylchlorid (Ia). Nach dem Erkalten filtriert man, wäscht mit a, behandelt mit Wasserdampf u. trocknet. Der erhaltene Farbstoff (II), ein olivfarbenes Pulver, lösl. in H₂SO₄ mit grüner Farbe, färbt Baumwolle (A) aus violett-blauer Küpe in lebhaften olivfarbenen Tönen. Chloriert man 10 II in 200 a bei 100° mit 4 Sulfurylchlorid, so erhält man einen Farbstoff (mit 2 Cl-Atomen), der A aus rotstichig blauer Küpe in sehr echten lebhaften Olivtönen färbt. Bromiert man 26,5 II in 200 Eisessig mit 16 Br, so erhält man einen Farbstoff mit 1 Mol Br, der in etwas lebhafteren gelbstichigeren Tönen färbt als II. — In ähnlicher Weise wie II erhält man weitere Farbstoffe aus: dem durch alkal. Kondensation von Bz 1-Benzanthronyl-1-amino-4-aminoanthrachinon erhältlichen Prod. u. Ia, dunkles Pulver, in konz. H₂SO₄ braun lösl., färbt A aus blauer Hydrosulfitküpe in olivgelben Tönen; dem durch alkal. Kondensation des Reaktionsprod. aus 1 Mol 6. Bz 1-Dibrombenzanthon mit 2 Mol 1.5-Diaminoanthrachinon erhältlichen Prod. u. Ia, dunkles Pulver, in konz. H₂SO₄ grün lösl., färbt A aus schwarzbrauner Küpe schwärzlich oliv; dem durch alkal. Kondensation von Bz 1-Benzanthronyl-1-amino-5-aminoanthrachinon (III) erhältlichen Prod. u. p-Chlorbenzoylchlorid, dunkelolivfarbenes Pulver (IV), in konz. H₂SO₄ grün lösl., färbt A aus violetter Küpe in olivgelben Tönen (10 IV mit 4 Sulfurylchlorid in 200 a bei 100—110° chloriert, ergeben einen Farbstoff, der A aus blaugrauer Küpe in blautichig oliven Tönen färbt); dem durch alkal. Kondensation von III erhältlichen Prod. u. 2.4-Dichlorbenzoylchlorid, in konz. H₂SO₄ grün lösl., färbt A aus rotstichig blauer Küpe gelbstichig oliv. — In 250 a trägt man 20 1-(Bz 1-Benzanthronylamino)-5-aminoanthrachinon u. 13 Ia ein, erhitzt 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden, läßt erkalten, filtriert, wäscht mit a u. behandelt mit Wasserdampf. Man erhält 1-(Bz 1-Benzanthronylamino)-5-(o-chlorbenzoylamino)-anthrachinon (V), rotbraunes Pulver, in konz. H₂SO₄ braungebl. löslich. Man erhitzt 100 wasserfreies Anilin, 11,5 metall. Na u. die zur Bldg. von Alkoholat erforderliche Menge an absol. A. in einem N-Strom, bis das Na in Alkoholat übergeführt ist, trägt dann bei 130° 5 V ein u. rührt $\frac{1}{4}$ Stde. bei 130—135°. Nach dem Erkalten macht man mit verd. HCl sauer u. wäscht den erhaltenen Farbstoff neutral. Er entspricht dem Farbstoff II. — Ein Beispiel erläutert das Färben von A mit dem Farbstoff II. (F. P. 913 910 vom 3/9. 1945, ausg. 24/9. 1946. Schwz. Prior. 25/9. 1944 u. 27/7. 1945.) ROICK. 7059

* **E. I. du Pont de Nemours & Co., Küpenfarbstoffe.** 1.1'.4.1'- u. 1.1'.5.1'-Trianthrimid-carbazole erhält man durch Verschmelzen der entsprechenden Trianthrimide mit AlCl₃ u. NaCl. Die Schmelze wird bei 110—160° in Ggw. von C₆H₅NO₂ oder m-nitrobenzolsulfonsaurem Na durchgeführt. Die 1.1'.4.1'-Verb. färbt Baumwolle (A) in echten Brauntönen, u. die 1.1'.5.1'-Verb. ergibt auf A ein starkes Orange-gelb von guter Echtheit. E. P. 572 428, ausg. 8/10. 1945.) ROICK. 7061

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Saure Farbstoffe der Anthrapyrimidinreihe erhält man durch Behandlung von 2-Arylamino-4-acylamino-1.9-anthrapyrimidinen mit sulfonierenden Mitteln, wie H₂SO₄, Chlorsulfonsäure oder Oleum, bei n. oder mäßig erhöhten Temperaturen. Man kann auch 2-Arylamino-4-amino-1.9-anthrapyrimidine in einem einzigen Arbeitsgang acylieren u. sulfonieren, ohne die entstandenen 2-Arylamino-4-acylamino-1.9-anthrapyrimidine (I) vorher abzutrennen. — Die erhaltenen sulfonierten I färben tier. Fasern aus saurem Bade in roten, bemerkenswert licht-, wasch- u. walkerechten Tönen. — In 100 (Teile) 23% ig. Oleum trägt man unter Rühren 10 2-Phenylamino-4-(3'-methylbenzoylamino)-1.9-anthrapyrimidin (scharlachrotes kristallines Pulver, F. 254 bis 255°) (II) ein, erhitzt auf 50—60°, bis eine Probe wasserlöslich ist, gießt das Sulfonierungsgemisch in 5% NaCl enthaltendes Eiswasser, saugt den Nd. ab, wäscht mit 5% ig. NaCl-Lsg. u. trocknet. Der Farbstoff färbt Wolle (B) orangerot. Verwendet man an Stelle von II Farbstoffbasen, in denen die 3-Methylbenzoylamino-Gruppe durch 2- oder 4-Methylbenzoylamino-, 4-Chlorbenzoylamino-, 2,4-, 3,4- oder 2,5-Dichlorbenzoylamino- oder 3- oder 4-Nitrobenzoylamino-Gruppen ersetzt ist, so erhält man Farbstoffe, die B in orange-roten bis scharlachroten Tönen färben. Ferner erhält man in ähnlicher Weise sulfoniert Farbstoffe aus: 2-(4'-Methylphenylamino)-4-acetylamino-1.9-anthrapyrimidin (rote Nadelchen, F. 214—216°), färbt B aus essigsauerm Bade scharlachrot (denselben Farbstoff erhält man durch Behandlung von 2-(4'-Methylphenylamino)-4-amino-1.9-anthrapyrimidin mit Essigsäureanhydrid bei 15—20° in 23% ig. Oleum); 2-(4'-Methylphenylamino)-4-(4'-methylbenzoylamino)-1.9-anthrapyrimidin, färbt B rot (ersetzt man die 4-Methylphenylamino-Gruppe durch die 3- oder 2-Methylphenylamino-Gruppe, so erhält man ebenfalls in roten Tönen färbende Farbstoffe, ebenso, wenn die 4-Methylbenzoylamino-Gruppe durch die α- oder β-Naphthoylamino-Gruppe ersetzt wird). — Behandelt man 2-Phenylamino-4-amino-1.9-anthrapyrimidin in 23% ig. Oleum mit Essigsäureanhydrid, so erhält man einen Farbstoff, der in orangeroten Tönen färbt. (F. P. 897 752 vom 1/9. 1943, ausg. 30/3. 1945. D. Prior. 2/1. 1942.) ROICK. 7063

* **W. A. Titkow und A. M. Fomitschewa, Acylaminküpfenfarbstoffe.** Man stellt aromatische Säurechloride durch Einw. von POCl₃ in Ggw. von Metallsalzen her, befreit das Reaktionsgemisch von überschüssigem POCl₃, entfernt HCl mit einem Luftstrom, neutralisiert mit wasserfreiem Na₂CO₃, NaHCO₃, MgO oder ähnlichen Verbb. u. kondensiert die Säurechloride, ohne sie abzutrennen mit Aminoanthrachinonen oder deren Derivaten. (Russ. P. 67 119, ausg. 30/9. 1946.) ROICK. 7069

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Neue Schwefelfarbstoffe. Die Schwefelfarbstoffe, die man durch Rk. von Polynitrooxydiphenylaminen mit Polysulfiden erhält u. die in blauschwarzen bis blauen Tönen färben, behandelt man mit Aldehyden oder Ketonen oder mit Verbb., die wie Aldehyde u. Ketone zu reagieren vermögen. Man erhält durch diese Behandlung Farbstoffe, die in wesentlich rotstichigeren Tönen färben als die Ausgangsfarbstoffe. Als Ausgangsfarbstoffe kann man die rohen Farbstoffe verwenden oder diese Farbstoffe vorher erst mit Alkali oder O behandeln, bevor man sie der Einw. der Aldehyde oder Ketone unterwirft. — Man mischt unter Rühren 100 (Teile) eines Farbstoffs, den man durch Sulfurieren von 2,4-Dinitro-4'-oxydiphenylamin mit Polysulfid erhält, 500 H₂O, 30 kryst. Na-Sulfid u. 13 NH₄Cl, gibt 8 Isobutyraldehyd (I) hinzu, erhitzt die M. 6 Stdn. bei ca. 95°, saugt ab u. trocknet in Ggw. einer kleinen Menge Na-Carbonat. Der erhaltene Farbstoff färbt in viel rotstichigeren Tönen als der Ausgangsfarbstoff, die Waschechtheit ist dieselbe. Auf den Ausgangsfarbstoff kann man vor seiner Behandlung mit I Luft u. Alkali einwirken lassen u. erhält dann einen blauen Farbstoff, der einen bisher nicht erreichten rotstichigen Ton aufweist. An Stelle von I kann man Acetophenon, Furfural, Formaldehyd, Hexamethylentetramin, Monomethylolharnstoff oder Dimethylolharnstoff verwenden. — 100 des mit Luft u. Alkali vorbehandelten Farbstoffs (II) mischt man mit 500 H₂O, gibt Na-Sulfid hinzu, bis sich H₂S zu entwickeln beginnt, macht mit H₂SO₄ schwach sauer, gibt dann 6 Paraldehyd hinzu, erhitzt 8 Stdn. auf 100°, saugt ab u. trocknet zusammen mit wenig Na-Carbonat. Man erhält einen Farbstoff, der den vorher beschriebenen ähnlich ist. — Man verrührt 100 II mit 500 H₂O u. versetzt mit 15 Natronlauge u. 8 dithiodiglykolsaurem Na (Dithiodiglykolsäure zers. sich in alkal. Lsg. unter Entw. von Glyoxylsäure). Man saugt den ausgefallenen Farbstoff ab u. trocknet ihn in üblicher Weise. Auch dieser Farbstoff färbt in wesentlich rotstichigeren Tönen als der Ausgangsfarbstoff, ohne daß sich die färber. Eigg. merklich ändern. (F. P. 891 353 vom 18/2. 1943, ausg. 6/3. 1944. D. Prior. 24/2. 1942.) ROICK. 7071

I. R. Geigy Akt.-Ges., Schweiz, Gelbe substantive Farbstoffe von großer Lichtechtheit erhält man durch Behandlung von 2-Aminophenylbenzothiazolen (Dehydrothio-p-toluidin (I), Dehydrothio-m-xylydin (II), Dehydrothiopseudocumidin (III) usw.) mit Oxydationsmitteln u. Überführung der erhaltenen Oxydationsprodd., gegebenenfalls nach anschließender

der Reinigung, in die entsprechenden Sulfonsäuren. Man arbeitet in wss. Suspension oder besser in der Lsg. eines organ. Lösungsm., z. B. aliphat. Alkoholen, Chlf., Bzl., Chlorbenzolen, Nitrobenzol, Eisessig, Essigsäureäthylester oder Pyridin. Als Oxydationsmittel kann man verwenden: Na-Hypochlorit (a), Pb-Superoxyd, gasförmiges Cl₂, H₂O₂ usw. — Man löst 48 (Teile) I in der Wärme in 700 Methanol, läßt bei 60—65° unter Rühren 250 a-Lsg. (mit 14% akt. Cl) zufließen, rührt mehrere Stdn. bei 65° bis zur Bldg. des Farbstoffs weiter, läßt erkalten, filtriert, wäscht mit warmem W., trocknet u. reinigt durch Extraktion mit Bzl. u. Krystallisation aus Nitrobenzol. 30 des erhaltenen Farbstoffs, F. 322°, werden, in 150 100%ig. H₂SO₄ gelöst, mehrere Stdn. bei 40—45° mit 80 66% SO₃ enthaltender H₂SO₄ sulfoniert. Der erhaltene Farbstoff, ein orangebraunes Pulver, in W. gelb u. in konz. H₂SO₄ rot lösl., färbt cellulosehaltige Fasern in sehr lichtechten gelben Tönen. Aus II oder III, gelöst in Chlf. u. Eisessig, mit a-Lsg. oxydiert u. SO₃-haltiger H₂SO₄ sulfoniert, erhält man ebenfalls in gelben Tönen färbende Farbstoffe mit den gleichen Echtheitseigenschaften. — Man löst 48 I bei 70—80° in 400 Eisessig, gibt im Verlauf von 1/2 Stde. bei 80° unter Rühren 80 30%ig. Wasserstoffsuperoxyd hinzu, läßt nach 3std. Erhitzen auf 80—90° erkalten, filtriert den ausgefallenen Farbstoff, wäscht ihn u. führt ihn, wie beschrieben, in den sulfonierten Farbstoff über. (F. P. 902 443 vom 6/3. 1944, ausg. 30/8. 1945. Schwz. Prior. 28/1. 1943.) ROICK. 7071

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

Valentin Libeert, Belgien, *Schutzüberzüge* gegen Staub, Luft oder Licht erhält man mit lösl. gemachter Gelatine (I), der Tannin, Formol, Glykol oder andere Stoffe zugesetzt werden, die auf I eine Gerbwrg. auszuüben vermögen. Dieses Überzugsmittel kann, gegebenenfalls mit Farbstoffen u. bzw. oder Füllmitteln vermischt, für Anstrichzwecke jeder Art verwendet werden. Mit großen Mengen Füllmitteln versehen, kann mit dem Gemisch auch ein Mörtel hergestellt werden, der zur Schaffung erhabener Verzierungen verwendet werden kann. (F. P. 907 904 vom 21/11. 1944, ausg. 26/3. 1946.) ROICK. 7097

Thüringische Zellwolle Akt.-Ges. und Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H., Deutschland, *Carbonsäureester mehrbasischer Alkohole*, die sich zur Herst. *synthet. Massen* eignen, erhält man dadurch, daß man, gegebenenfalls in Ggw. halogenwasserstoffbindender Mittel zwei- oder mehrwertige Alkohole mit einem Chlorameisensäureester (im schwachen Überschuß) erhitzt, bis sich die den OH-Gruppen entsprechende Menge HCl entwickelt hat. — Man erhitzt unter Rückfluß bei Temp. über 90° 108 (Teile) *Chlorkohlensäureäthylester* (I) mit 52,05 *Pentamethylenglykol*, bis sich die theoret. Menge HCl entwickelt hat, u. dest. das Reaktionsgemisch. In einem weiteren Beispiel wird noch die Herst. eines Esters durch Umsetzung von I u. *Hexamethylenglykol* unter Mitverwendung von Kreide als säurebindendes Mittel beschrieben. (F. P. 891 257 vom 17/2. 1943, ausg. 2/3. 1944. D. Prior. 25/2. 1942.) ROICK. 7183

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Polymerisation von Lactamen von ω -Aminocarbonsäuren*. Die Polymerisation von cycl. Lactamen mit 7 oder mehr cycl. Gliede n mit Hilfe von alkal. Mitteln, die im geschmolzenen Lactam leicht lösl. sind, kann in sehr kurzer Zeit, z. B. einigen Min., bei Temp. über 180°, vorteilhaft Temp. von 220—250°, durchgeführt werden, wenn man das geschmolzene Lactam bei der Polymerisationstemp. mit einem wasserfreien u. inerten Gas kräftig durchspült. — Man erhitzt 40 g reines u. trocknes Caprolactam in einem zylindr. Reaktionsgefäß von ca. 3 cm Durchmesser auf 240° u. leitet mit Hilfe eines bis auf den Boden des Gefäßes reichenden Rohres mit einer Geschwindigkeit von 900 cm³ pro Min. O₂-freien N₂ durch die Schmelze. Unter Fortsetzung des N₂-Durchleitens versetzt man dann mit 0,1 g Na. Das leicht bewegliche Lactam beginnt jetzt sehr schnell viscos zu werden, u. es entstehen sehr kleine Gasbläschen. Im Verlauf von ca. 4 Min. erhält man eine sehr viscose Schmelze, die sich zu Fäden ausziehen läßt u. beim Erkalten zu einer harten u. farblosen M. erstarrt. Mit 600—300 cm³ N₂ in der Min. ist die Polymerisation in 5 1/2—6 1/2 Min., mit 150 cm³ N₂ in der Min. in 20 bis 25 Min. beendet. — 3 weitere Beispiele. (F. P. 906 889 vom 1/9. 1944, ausg. 22/2. 1946. D. Prior. 22/10. 1942.) ROICK. 7185

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Kondensationsprodukte von hohem Polymerisationsgrad*. Das Verf. des Hauptpatents (Kondensation von Hydrazin oder dessen Deriv. mit Dicarbonsäuren oder deren Deriv.) wird dadurch abgeändert, daß solche Dicarbonsäuren verwendet werden, deren C-Kette durch O oder S unterbrochen ist. Z. B. versetzt man eine Lsg. von 20 g *Hydrazinhydrat* in 20 ccm A. mit einer heißen Lsg. von 98,6 g der Säure $\text{HO}_2\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ in 300 ccm A. u. erhitzt das abgeschiedene kryst. Salz in einer N₂-Atmosphäre unter allmählichem Ansteigen der Temp. bis auf 225°. Es entsteht ein gelbes, zähes, unlösl. *Harz*, das mit CH₂O bei niedriger Temp. gehärtet werden kann. Eine andere zur Kondensation geeignete Säure hat die

Formel $HO_2C \cdot (CH_2)_2 \cdot O \cdot (CH_2)_2 \cdot CO_2H$. (F. P. 52 497 vom 2/10. 1942, ausg. 16/4. 1945. D. Prior. 25/10. 1941. Zusatz. zu F. P. 870 259; C. 1943. I. 910.) NOUVEL. 7185

Phrix-Arbeitsgemeinschaft, Deutschland, *Herstellung von Polyhydraziden*. Man erhitzt Carbodihydrazid (I), $CO(NH \cdot NH_2)_2$, auf 200—240°, gegebenenfalls unter Druck, u. erhält hydrophile Stoffe, oder man kondensiert I mit Dicarbonsäuren oder Anhydriden oder Estern oder Aminocarbonsäuren. Im ersten Fall erhält man Verb. mit der Gruppe $(-CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot)_n$, im zweiten Fall solche mit der Gruppe $(-NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot R \cdot CO \cdot)_n$, wenn $CO \cdot R \cdot CO$ den Säurerest bezeichnet. — Man hält I 30 Min. im offenen Gefäß bei 220—240° u. 30 Min. bei Unterdruck bei 245°. Man erhält eine plast. transparente M., die aus der Schmelze zu Fäden versponnen werden kann. — Man verschmilzt 90 (Gewichtsteile) I u. 184 Sebacin säureanhydrid im geschlossenen Gefäß 4 Stdn. bei 230° u. erhitzt noch weiter bei Unterdruck. Das Kondensationsprod. erweicht bei ca. 180°. (F. P. 893 897 vom 11/7. 1941, ausg. 8/11. 1944. D. Prior. 15/9. 1939.)

PANKOW. 7185

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Kunstharz*. Man kondensiert *Polyester*, wie man sie aus mehrbas. Carbonsäuren, mit Ausnahme der Maleinsäure, aliphat. Monocarbonsäuren mit wenigstens 12 C u. Polyalkoholen erhält, mit den Reaktionsprod. aus *Aminotriazininen* (2.4.6-Triamino-1.3.5-triazin), *HCHO* u. Alkoholen. Als mehrbas. Säuren sind genannt: Malon-, Bernstein-, Adipin-, Sebacin-, Fumar-, Citracon-, Phthalsäure u. ihre Anhydride; als Monocarbonsäuren die bei der Paraffinoxydation oder bei der Dehydrierung höherer Alkohole aus der Methanolsynth. anfallenden. Die Kondensationsprod. stellen elast. u. harte Lackharze dar. — Man erhitzt 402 (Teile) Trimethylolpropan, (?) Adipinsäure u. 304 Fettsäuremischung aus der Paraffinoxydation mit Säuren von 7—9 C 6 Stdn. auf 145—185°. Das braune vischöse Harz (I) hat die SZ. 76. Man löst bei ca. 75° 63 Melamin in 252 37%ig. neutraler HCHO-Lsg., gibt zu der Lsg. ca. 175 Isobutanol, 0,5 MgCO₃ u. 15 Toluol u. entfernt das W. durch azeotrop. Dest. (75 W.), gibt 1,1 Phthalsäureanhydrid in Isobutanol zu u. dest. weiter (ca. 150 W.). In diese Lsg. läßt man 110 I laufen u. dest. 4—5 Stdn. azeotrop., bis kein W. mehr übergeht. Endtemp. 110°, übergegangen W. 220. Man kann das Harz in Butanol, Isobutanol, Toluol lösen. (F. P. 905 906 vom 18/7. 1944, ausg. 18/12. 1945. D. Prior. 19/7. 1943.) PANKOW. 7185

* **Imperial Chemical Industries Ltd.**, übert. von: James R. Myles und Francis S. B. Jones, *Organische Halogenverbindungen*. Chloriertes Polythen erhält man durch Chlorieren von Polythen, das in einer inerten Fl., wie CCl₄, gelöst oder verteilt ist. Ein großer Teil der Chlorierung wird bei 15—40° durchgeführt u. zum kleineren Teil bei 55—150° fortgesetzt, bis der Cl-Geh. des Prod. 55—70% beträgt. (E. P. 576 119, ausg. 20/3. 1946.)

ROICK. 7187

* **Imperial Chemical Industries Ltd.**, Cyril L. Child und Roderick L. Stephens, *Verpackungsmaterial*. Man formt eine Kunstharzmischung aus *Polythen* eventuell mit 5 bis 50% *Polyisobutylen* zu verschlossenen Behältern für Fll., Pasten oder Pulver. (E. P. 570 451, ausg. 6/7. 1945.)

PANKOW. 7187

* **Xetal Products Ltd. und Leonard Appleton**, *Faserverband*. Lockere Fasern werden dadurch miteinander verbunden, daß man sie mit einem in Pulverform befindlichen thermoplast. Harz, z. B. mit der Mischung eines festen Polythens mit einem festen Weichmacher aus Polyisobuten, durch eine heiße Zone leitet. Dabei werden die Fasern miteinander verklebt. Das entstandene Prod. kann zur Herst. von Möbeln verwendet werden. (E. P. 572 146, ausg. 25/9. 1945.)

NOUVEL. 7187

* **Johnson & Johnson (Great Britain) Ltd.**, übert. von: Donald J. Buckley und Robert L. Smith, *Mit Klebmitteln überzogene Gewebe*. Bei Klebstreifen, deren Rückseite aus einem biegsamen Gewebe besteht, wird ein Eindringen des druckempfindlichen Klebmittels in die nichtüberzogene Seite des Gewebes dadurch verhindert, daß ein Film als trennende Zwischenschicht angebracht wird. Der Film besteht aus *Polyisobutylen* vom Mol.-Gew. 80000—120000, das erhebliche Mengen Füllstoff enthält. (E. P. 577 752, ausg. 30/5. 1946.)

KALIX. 7187

Pittsburgh Plate Glass Co., Allegheny County, Pa., übert. von: Howard L. Gerhart, Milwaukee, Wis., V. St. A., *Polymerisieren von Cyclopentadien und Cyclohexadien*. Dicyclopentadienfraktionen, wie sie in den Tropfölen u. a. Fraktionen vom Cracken von Petroleum-KW-stoffen, bei der Herst. von carburiertem Wassergas oder beim Raffinieren von Steinkohlenteeren enthalten sind, werden mit Paraffinöl mit Kp. über dem Kp. des Dicyclopentadiens (I) gemischt, aus der Lsg. eine Mischung von I u. Cyclopentadiendämpfen abdest., die durch ein geheiztes Rohr geleitet werden, wobei I in Cyclopentadien (II) zers. wird. Nicht zersetztes I wird in den Prozeß zurückgeführt. Man löst II in Gasolin oder Bzl. zu 40—70% u. polymerisiert bei etwas erhöhter Temp. mit Halogeniden von Sb, Bi, Al, mit BF₃, Dioxyfluorbor säure (III), BF₃ + Ae., FeCl₃ + Ae.,

BF₃·CH₃COOH. — Man gibt bei 35° zu einer Mischung aus je 1 (Teil) II u. Bzl. $\frac{1}{50}$ III. Man läßt auf 50° steigen, wobei die Fl. verdickt u. dunkelbraun wird, dann läßt man auf 80° steigen, gegebenenfalls unter weiterem III-Zusatz. — Man kann auch mit FeCl₃, FeCl₃ + HCl oder FeCl₃ + SnCl₄ polymerisieren. Das erhaltene hellfarbige Harz ist in KW-stoffen lösl., an der Luft beständig; es dient als Überzug auf Holz oder Metallen u. kann bei 200—300° F (93—149°C) gehärtet werden. Es eignet sich für Überzüge in Bierkannen oder Nahrungsmittelbehältern, für Leitungen von Chemikalien, als Grundierungsschicht auf Metallen zum Aufbringen von Deckschichten aus Polyvinylchlorid, Celluloseestern oder -äthern. Das gehärtete Harz kann zu Stäben u. Platten verformt werden. Mit tier. oder pflanzlichen Ölen ist das Polymere mechan. nicht verträglich. Man kann II jedoch in Ggw. solcher Öle (Sojabohnen-, Lein-, Fisch-, chines. Holzöl, deren Säuren, oder der geblasenen Ölen) polymerisieren u. erhält Polymere mit erhöhter Biegsamkeit. Man polymerisiert z. B. 150 ccm II u. 50 wasserfreies Ricinusöl mit III. — Man kann Cyclohexadien ebenso wie II mit sich selber oder mit pflanzlichen Ölen polymerisieren. Die Polymeren können mit Harzen u./oder Öl gemischt werden. Verwendung für Firnis. — Man kann auch I u. pflanzliche Öle (roh, geblesen, raffiniert, verdickt, wasserfrei, Ölsäuren) im geschlossenen System auf über 200° 1—10 Stdn. erhitzen u. erhält wertvolle Harze. Bei Verwendung von Tungöl in größeren Mengen muß man etwas Leinöl oder Sojabohnenöl zusetzen. — Man erhitzt 1000 ccm Tungöl, 300 ccm Leinöl u. 1000 ccm I 2,5 Stdn. auf 250° u. gibt eine M. aus I (Teil) Sb-Oxyd, 1 Titanox C u. $\frac{1}{25}$ Ruß zu. Die M. eignet sich als Überzug, der durch Erhitzen härtet. Zweckmäßig verwendet man Fraktionen mit wenigstens 50% I, da bei Anwendung von reinem I halbplast. Massen entstehen. — Vorrichtung. (A. P. 2 398 889 vom 16/3. 1940, ausg. 23/4. 1946.) PANKOW. 7187

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von staubförmigem Polyvinylchlorid mit Zusätzen. Man führt den sich in Lsg. oder Suspension befindenden Zusatzstoff gleichzeitig u. gemeinsam mit einem in Suspension befindlichen Polyvinylchlorid des Handels in einem Heißlufttrockenapp. in Staubform über u. erreicht auf diese Weise eine sehr gleichförmige Verteilung des zugesetzten Gutes, welches der mannigfaltigsten Art sein kann. (F. P. 890 360 vom 25/1. 1943, ausg. 7/2. 1944. D. Prior. 13/2. 1942.)

PROBST. 7187

* **E. I. du Pont de Nemours & Co., Stabilisierungsmittel für die Mischpolymerisate von Vinylchlorid und Fumarsäureester** gegen die Verfärbung durch Licht oder Hitze, bestehend aus 1,2-Epoxyverbb., z. B. C₂H₄O oder Phenoxypropylenoxyd, die in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% des Mischpolymerisats angewandt werden. (E. P. 570 348, ausg. 3/7. 1945.)

PANKOW. 7187

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Holland, Entfernung des hydrolysierbaren Emulgators aus einem durch Emulsionspolymerisation von ungesättigten Verbindungen erhaltenen Polymerisationsprodukt, dad. gek., daß man dieses in Lsg. oder Suspension mit Säure dertart behandelt, daß der Emulgator hydrolysiert wird, u. die Spaltprodd. gleichzeitig oder nachträglich ganz oder teilweise entfernt, z. B. durch Extraktion mit W. u. gegebenenfalls anschließend mit einem organ. Lösungsmittel. Sind in dem Polymerisat Ester-, Nitril-, Anhydridgruppen u. dgl. vorhanden, so können diese gleichzeitig hydrolysiert werden. — Z. B. wird ein Vinylidenchloridpolymerisat, das Na-Cetylsulfat enthält, mit HCl 1 Stde. am Rückfluß zum Sieden erhitzt u. das Polymere bis zum Verschwinden der Acidität mit W. extrahiert. — Weitere Beispiele für die Behandlung von Vinylchloridpolymerisaten. (F. P. 911 606 vom 28/1. 1944, ausg. 16/7. 1946.)

DONLE. 7187

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Weichmacher für Polyvinylchlorid, bestehend aus halogenierten neutralen Estern aus aliphat., cycloaliphat. oder aliphat.-aromat. ein- oder mehrbas. gesätt. oder ungesätt. Carbonsäuren u. ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit mehr als 4 C aber ohne Arylreste; sie verleihen den Polymeren eine bemerkenswerte Wärme- u. Alterungsfestigkeit, eine bessere Kältebeständigkeit u. gute dielektr. Eigenschaften. — Man walzt 25 (Gewichtsteile) Dichlormaleylid-2-äthylhexylester mit 75 Polyvinylchlorid. Ebenso kann man neutrale Ester mit 40% Cl aus Bernsteinsäure u. einer Alkohol-(C₇-C₉)-Mischung anwenden, die man bei der Red. von niederen Fettsäuren aus der Paraffinoxydation erhält, oder entsprechende Ester, die statt Bernsteinsäure ebenfalls Fettsäuren (C₇-C₉) aus der Paraffinoxydation enthalten oder den 10% Cl enthaltenden neutralen Hexandiol-1,6-adipinsäureester, indem man die freien Hydroxylgruppen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid verestert u. nachher chloriert. (F. P. 906 168 vom 29/7. 1944, ausg. 26/12. 1945. D. Prior. 2/3. 1943.)

PANKOW. 7187

Deutsche Celluloid-Fabrik Akt.-Ges., Deutschland, Verschweißen thermoplastischer Massen. Man sticht mit einer heißen Nadel durch die obere thermoplast. Schicht bis in die darunter befindliche thermoplast. M., wobei eine Verschweißung der Schichten erfolgt. Bei Anwendung von Vinylchloridpolymerisaten oder -mischpolymerisaten muß die Nadel-

temp. über 250°, bei leichter schmelzbaren 180—250° betragen. (F. P. 895 069 vom 28/5. 1943, ausg. 15/1. 1945. D. Prior. 30/5. 1942.) PANKOW. 7187

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc (Erfinder: **Emile-Clément Cottet** und **René-Louis-Fernand Chazal**) (Frankreich), *Herstellung von Polymerisatemulsionen*. Mit *Polyvinylalkohol* (I) als Dispergierungsmittel hergestellte Emulsionen neigen zur Koagulation unter 0°, mit *Gelatine* (II) hergestellte besitzen nicht die Feinheit u. Stabilität der mit I hergestellten Emulsionen. Man verwendet daher eine Mischung beider. — Man stellt eine Emulsion aus 46,75% *Polyvinylacetat*, 1,83% II, 1,42% I, 50% W. her. Sie wird bei -50° nicht koaguliert, die *Polyvinylacetat*teilchen haben einen mittleren Durchmesser von 1,5 μ . Die 15 cm hohe 20%ig. Emulsion setzt in 24 Stdn. einen 1 mm starken Nd. ab. Das Mischen kann durch Herst. von gereinigten Emulsionen mit I u. II u. deren Zusammengeben erfolgen oder durch Polymerisation. (F. P. 913 945 vom 10/12. 1942, ausg. 24/9. 1946.) PANKOW. 7187

Ges. für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von Vinylchloracetylenverbindungen*, die die Gruppe $\begin{array}{c} \text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{Cl} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{C}:\text{C}:\text{Cl} \end{array}$ enthalten. Chloräthynylalkohole mit mindestens 7 C-Atomen u. der Gruppierung $\begin{array}{c} \text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{Cl} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{C}:\text{C}:\text{Cl} \end{array}$ werden bei erhöhten Temp. mit wasserabspaltenden Mitteln behandelt. Geeignet sind z. B. *2-Methyl-4-chlorbutin-3-ol-(2)* (I), *2-Äthyl-4-chlorbutin-3-ol-(2)*, *2-Propyl-4-chlorbutin-3-ol-(2)*. — Z. B. trägt man in einen Behälter, in dem sich 20 (Teile) I u. 0,2 Hydrochinon befinden, 30 H₃PO₄ (76,5%ig.) derart ein, daß diese die untere Schicht bildet, u. erhitzt. Bei 90° beginnt das Gemisch zu sd.; wenn man die Temp. allmählich auf 160° steigert, geht eine wasserhaltige, zwischen 70 u. 84° sd. Fraktion über, die einen Chlor-KW-stoff, wahrscheinlich *1-Chlor-2-isopropenylacetylen*, Kp. 82—84°, enthält. — Ausgangsstoffe für die *Herst. von Polymerisationsprodd.* usw. (F. P. 904 773 vom 30/5. 1944, ausg. 15/11. 1945. Schwz. Prior. 1/6. 1943.) DONLE. 7187

Shawinigan Chemicals Ltd., West Montreal, übert. von: **Henry M. Collins** und **Mogans Kiar**, Shawinigan Falls, Quebec, Canada, *Halbbare Emulsionen von Vinylestern*. Monomeres Vinylacetat wird in Ggw. von partiell hydrolysiertem Polyvinylacetat, von einem Peroxydkatalysator u. einem Netzmittel polymerisiert, bis die Emulsion eine Viscosität von 1,5—300 cP. erreicht hat. Das Polyvinylacetat soll 10—43, vorzugsweise 10—25% Acetatgruppen besitzen u. in Mengen von 1—6% zugesetzt werden, der Katalysator, H₂O₂ oder Benzoylperoxyd, in Mengen von 0,02—1,0% u. das Netzmittel, z. B. Aerosol T, in einer Konz. von 0,05—3,0%. Die Polymerisierung wird unter starkem Rühren bei 66—90° ausgeführt u. führt in 50—300 Min. zur gewünschten Viscosität. Die so hergestellten Emulsionen haben nur einen geringen Geh. an monomeren Verb. u. sind deshalb bei 0—90° 6 Monate haltbar. Es können ihnen noch Weichmacher, wie Dibutylphthalat, u. Füllstoffe, wie TiO₂ u. Fe₂O₃, zugesetzt werden. Sie können zur Herst. von Klebmitteln, Bindemitteln für Farbpigmente, Kaugummi, Textilimprägnierungsmitteln usw. verwendet werden u. neigen bei der Verarbeitung sehr wenig zur Schaumbildung. (A. P. 2 398 344 vom 11/11. 1942, ausg. 16/4. 1942. Can. Prior. 21/10. 1942.)

KALIX. 7187

* **Wingfoot Corp.**, *Stabilisieren von Polyvinylacetat*, z. B. *Polyvinylbutyral* gegen Verfärbung beim Erwärmen durch Zusatz geringer Mengen (0,5—10 Gew.-%) von *Harnstoff*, *Thioharnstoff* oder deren Alkyl- oder Arylderivaten. (E. P. 571 662, ausg. 4/9. 1945.)

PANKOW. 7187

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc (Erfinder: **Cottet**, **Chazal** und **Rochthine**), Frankreich, *Plastiziermittel für Polyvinylbutyral* (I), bestehend aus pflanzlichen oder tier. Ölen. I ist in Ricinusöl bei 80° lösl., bleibt beim Abkühlen in Lsg., ist mit Olivenöl bei 80° deutlich gelatiniert, mit Leinöl u. Lebertran stark gelatiniert, *Polyvinylacetat* u. -*formal* sind bei 150° in diesen Ölen unlöslich. Filme aus I sind mit 33 $\frac{1}{3}$ % der Öle in genannter Reihenfolge transparent u. sehr weich, leicht trübe u. weich u. für den Rest wieder transparent u. sehr weich, für die beiden anderen Acetale trübe u. spröde. (F. P. 913 944 vom 2/12. 1942, ausg. 24/9. 1946.)

PANKOW. 7187

Soc. Nobel Française, Frankreich, Seine, *Herstellung von Polyvinylalkoxyacetalen* durch Behandeln von Polyvinylacetalen mit OH-Gruppen in alkal. Medium mit Alkylenoxyd. — Man mischt 120 g hochviscoses Polyvinylacetat, 120 g HCl (22° B_é), 120 g W. u. 40 g Paraldehyd, rührt 10 Stdn., gibt 40 g NaOH in 600 g W. zu u. dann zu der kalten Mischung 100 g Äthylenoxyd. Unter Erwärmen entsteht eine viscoese Lsg., die sich für Überzüge, Appreturen u. als Leim eignet. Das feste Polymer kann mit verd. Säure gefällt werden. (F. P. 895 994 vom 13/3. 1943, ausg. 8/2. 1945.) PANKOW. 7187

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Plastifizieren von Hochpolymeren, besonders von Polyacrylsäurenitril* (I). Man verwendet als Lösungsmittel Verb. der Formel X·N(R₁)(R₂), in der X eine NO- oder NO₂-Gruppe u. R₁ u. R₂ aliph. Reste, die direkt

oder durch eine heterocycl. Brücke miteinander verbunden sein können u. zusammen höchstens 4 C-Atome enthalten, bedeuten, gegebenenfalls zusammen mit anderen Lösungs- oder Weichmachungsmitteln. — Z. B. trägt man bei 90—100° 10 (Teile) I in 90 *N-Nitrosodimethylamin* (III) ein. Die klare Lsg. kann auf Folien oder Fäden verarbeitet werden. — Weitere Beispiele für die Behandlung von Copolymeren aus Acrylsäurenitril (II) u. Vinylacetat mit *N-Nitrosodimethylamin*; aus II u. Vinylchlorid mit *N-Nitropyrrolidin*, *N-Nitrosopyrrolidin* oder *N-Nitrosomorpholin*; von I-Polyvinylchlorid-Gemisch mit III. (F. P. 905 695 vom 6/7.1944, ausg. 11/12. 1945. D. Prior. 29/6. 1943.) DONLE. 7187

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Plastifizieren von Hochpolymeren, besonders von Polyacrylsäurenitril* (I). Man verwendet als Lösungs- oder Plastifizierungsmittel Dinitrile der allg. Formel NC·R·CN, in der R für $-(CH_2)_n-$ (n ist eine Zahl von 1—4) oder $-(CH_2)_x-S-(CH_2)_y-$ (x u. y bedeuten Zahlen von 1—3) steht, für sich oder zusammen mit anderen Lösungs- bzw. Plastifizierungsmitteln in der Kälte oder Wärme. Außer für I eignen sich die Stoffe auch für seine Copolymeren, ferner für Polyvinylchlorid, Polyvinylester, Cellulosederivv. usw. — Z. B. rührt man bei 50° 15 (Teile) I in 85 Malonsäuredinitril ein. Aus der klaren, viscosen Lsg. kann man Filme oder z. B. durch Einspinnen in Methanol Fäden erhalten. — Weitere Beispiele für die Behandlung eines Copolymeren aus I u. Acrylsäuremethylester mit Bernsteinsäuredinitril; von I mit Thiodipropionsäuredinitril, S: $(CH_2-CH_2-CN)_2$ in Ggw. von Dimethylformamid; von I u. Acetylcellulose mit Malonsäuredinitril usw. Weiter genannt: Thiodibuttersäuredinitril, β,β' -Dicyandiäthyläther. (F. P. 905 918 vom 19/7. 1944, ausg. 18/12. 1945. D. Prior. 25/6. 1943.) DONLE. 7187

Shell Development Co., David E. Adelson und Robert G. Larsen, V. St. A., *Herstellung von Alkenylsiliconverbindungen oder Alkenylsiliconen und ihren Polymeren und Mischpolymeren*. Ein Alkenyl-Si-Dihalogenid, das aus einer GRIGNARD-Verb. mit ungesätt. KW-stoff-Resten u. einem Si-Tetrahalogenid gewonnen wird, wird zu einem Silicon, das einen oder mehrere Reste an Si gebunden enthält, hydrolysiert u. dehydratisiert. Diese Verbb. lassen sich nicht nur mittels der Silicongruppe unter Bldg. Si- u. O-Atome aufweisender Ketten, sondern auch mittels der ungesätt. C—C-Bindungen unter Bldg. von Querbindungen polymerisieren. Bes. geeignet sind Dialkenyl-Si-Verbb. der Formel $\begin{matrix} R \\ \searrow \\ SiO, \\ \nearrow \\ R' \end{matrix}$ in der R u. R' gleiche oder verschied., gegebenenfalls durch Halogen, Oxy-, Alkenoxygruppen usw. substituierte ungesätt. KW-stoff-Reste bedeuten. Als solche kommen Vinyl, Isopropenyl, Buten-1-yl-(2), Propen-1-yl-(1), Buten-1-yl-(1), Cyclohexen-1-yl-(1), Allyl, Methallyl, Chlorallyl, 4,4'-Dimethylpenten-1-yl-(3), Octen-1-yl-(3), 3-Tolylpropen-1-yl-(3), Pentadien-1,4-yl-(3), Crotyl, Tiglyl, Cinnamyl, Propargyl, 2-Methylbutin-3-yl-(2), Decinyl-3-yl-(2) u. a. mehr in Betracht. Manchmal ist es vorteilhaft, wenn nur 1 ungesätt. Rest (R) vorhanden ist u. R' einen gesätt. Rest, wie Methyl, Äthyl, Butyl, Decyl, Cetyl, Stearyl; ferner Phenyl, Xylyl, Dipropyl-naphthyl, Pyrrolyl, Pyridyl, Butylcarbothionyl, Decylcarbothionyl usw. bedeutet, der außerdem durch Halogen, Oxy-, Amino-, Nitro-, Carbonyl-, Sulfo-, Cyangruppen usw. substituiert sein kann. — Sind R u. R' verschieden, so kann man gleichzeitig 2 verschied. GRIGNARD-Verbb. auf das Si-Tetrahalogenid

einwirken lassen. Es können dabei auch geringe Mengen von Verbb. der Zus. $\begin{matrix} R \\ \searrow \\ R' \\ \nearrow \\ R' \end{matrix}$ -Si

Halogen oder R-Si-(Halogen)₃ entstehen, die mit Halogen oder einer weiteren GRIGNARD-Verb. behandelt werden können. — Die Dihalogensilicane brauchen für die Hydrolyse, die z. B. mit starken Mineralsäuren glatt zu Silicadiolen führt, nicht isoliert zu werden; die Silicadiole werden im allg. gleichzeitig dehydratisiert. — Die monomeren Verfahrensprod. sind als chem. Zwischenprod., Textilhilfsmittel, Weichmacher, Klebmittel für plast. MM., Zusätze zu Imprägnierungs- u. Überzugsmassen verwendbar. Viele von ihnen polymerisieren sich spontan, was durch Inhibitoren vermieden werden kann. Die Lagerung erfolgt unter Sauerstoff- u. Lichtausschluß. — Die Herst. von Polymeren erfolgt unter Anwendung von Katalysatoren (Perverbb., Metallen, Metallsalzen) sowie gegebenenfalls von Lösungs-, Dispergiermitteln usw. innerhalb eines weiten Temperaturbereiches (ca. —15 bis +250°). Copolymerisate entstehen, wenn 2 verschied. Alkenyl-Si-Verbb. miteinander polymerisiert werden oder andere polymerisierbare Verbb., wie Styrol, Vinyl-, Acrylsäureverbb., ungesätt. Ester, Dienverbb. usw., zugegen sind. — Die Polymeren sind zunächst fl., werden dann gelartig u. schließlich unschmelzbar u. unlöslich. Zusätze von anderen Kunstharzen, von Naturharzen, Cellulosederivv., Weichmachern, Pigmenten usw. sind möglich. — Die Polymeren lassen sich auf Folien, Filme, Fasern, Formpulver verarbeiten u. dienen als Glasersatz, Klebmittel für Sperrholz, zur Herst. von Gebrauchs- u. opt. Artikeln, von Isoliermassen, Zahnersatzteilen, Verpackungsmaterial usw. Manche von ihnen trocknen an der Luft, bes. bei Zusatz von Peroxyden, MgO,

Metallresinaten, -linoleaten, -naphthenaten usw., zu *beständigen Filmen, die auf Holz, Papier, Textilien, Photographien, Gemälden usw. erzeugt werden können*. Zahlreiche weitere Anwendungsgebiete. — Z. B. läßt man eine Lsg. von 242 g *Allylbromid* in 1200 cm³ Ae. in eine Suspension von 144 g Mg u. 400 cm³ Ae., die einen Jodkristall enthält, eintropfen, dekantiert nach 10 Stdn., rührt tropfenweise in 6½ Stdn. in eine Lsg. von 153 g *SiCl₄* in 450 cm³ Ae. bei —5 bis —10° ein, gießt das Gemisch auf 1 kg Eis u. W., das 100 cm³ konz. H₂SO₄ enthält, wäscht die äther. Lsg., dampft sie bei n. Temp. im CO₂-Strom ein u. erhält 67 g einer in Bzl., Methyläthylketon, Aceton, Ae. usw. lösl. Fl. (*Diallyl-Si-Deriv.*). In analoger Weise werden die *Dimethylallyl-, Dicrotyl-, Ditiglyl- u. Diisopropenyl-Deriv.* erhalten. — Eine auf eine Glasoberfläche gegossene Lsg. des Diallylderiv. in Bzl. gibt nach 60 Stdn. bei n. Temp. einen *nicht klebenden, unlösl. u. unschmelzbaren Film*. (F. P. 916 656 vom 30/10. 1945, ausg. 12/12. 1946. A. Prior. 8/6. 1944.) DONLE 7189

Johannes Arend Duiker, Holland, *Herstellung von Kunstharz* durch Kondensation von *Lignin* bei erhöhter Temp. mit etwas Oxyssäuren u. in Ggw. eines Katalysators. — Man erhitzt 100 (Gewichtsteile) *Ligninpulver* mit 5 *Salicylsäure* u. 2 *HCl* auf ca. 145° bei 400 at Druck. Man erhält eine gehärtete chem. u. mechan. widerstandsfähige Preßmasse. (F. P. 905 529 vom 8/6. 1944, ausg. 6/12. 1945. Holl. Prior. 19/5. 1943.) PANKOW 7197

Soc. Anon. Ricerche Industriali (S. A. R. I.), Italien, *Gewinnung von plastischen Massen und vergärbaren Kohlenhydraten aus ligninhaltigem Holz* u. a. ligninhaltigem Pflanzenmaterial durch Vorbehandlung des Ausgangsgutes mit Chlor unter nicht abbauenden Bedingungen u. durch anschließende Säurehydrolyse, z. B. mit *HCl*. — Zum Chlorieren verwendet man ein Gemisch von Chlorgas oder eine Lsg. von *HCl* oder ein oder mehrere chlorabgebende Substanzen. — 1000 kg *Fichtenholzschnitzel* von 100—400 Maschengröße werden mit 100 kg Chlorgas ca. 1 Stde. bei 40° behandelt. Darauf erfolgt eine Behandlung mit 800 kg H₂SO₄ von 60° bei 30° ca. ½ Stde. u. Verdünnen mit W., Filtrieren u. Waschen mit Wasser. Die wss. Lsgg. werden vereinigt u. zur Herst. von Zucker u. A. verwendet. (F. P. 895 515 vom 15/6. 1943, ausg. 26/1. 1945. It. Prior. 3/12. u. 4/12. 1941.) F. MÜLLER 7197

Kalle & Co. Akt.-Ges., Deutschland, *Zusammenpressen von thermoplastischen Folien* aus *Polyvinylchlorid, nachchloriertem Polyvinylchlorid, Kautschukhydrochlorid*. Zwischen die metall. Preßbacken u. die Folien (I) bringt man ein dünnes Gewebe (feinen Battist), das mit I-Material abstoßenden Stoffen (*Polyäthylenoxyd, Lanolin, Türkischrotöl, Glycerin*) imprägniert sein kann. Dadurch wird ein Ankleben von I an die metall. Preßflächen vermieden. (F. P. 893 108 vom 5/4. 1943, ausg. 31/5. 1944. D. Prior. 10/4. 1942.) PANKOW 7197

Libbey-Owens-Ford Glass Co., übert. von: **Andrew W. Kassay, Emil H. Balz** und **William D. Williams**, Toledo, O., V. St. A., *Holzmehl von feinsten Korngröße* wird dadurch hergestellt, daß man Sägemehl mit Harnstoff imprägniert, scharf trocknet u. mehrere Stdn. in einer Kugelmühle mahlt. Man mischt z. B. 20 (Gewichtsteile) Sägemehl mit 1 Harnstoff u. so viel W., daß eine Paste entsteht. Diese wird in dünner Schicht getrocknet u. gemahlen. Das Endprod. eignet sich bes. als *Füllmittel für Kunstharze*. (A. P. 2 364 721 vom 3/6. 1942, ausg. 12/12. 1944.) KALIX 7197

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

Patrice Compagnon, *Versuch einer Verwendung des „Chassaing“-Sackes zur Kautschukmilchverschickung*. Der Sack besteht aus einem Rohkautschuksack, der durch einen Jutesack geschützt ist. Neben seiner bedingten Haltbarkeit zeigt er die Wrkg., daß die Kautschukmilch beim Transport durch Ultrafiltration konz. wird. Säcke aus vulkanisiertem Kautschuk geben Spuren von ZnO an die Kautschukmilch ab, sie halten besser, sind aber am Bestimmungsort nur noch als Altkautschuk verarbeitbar. (Rev. gén. Caoutchouc 23. 291—98. Nov. 1946.) PANKOW 7222

Adrien Haehl, *Elastizitätsuntersuchungen durch Druck- und Zugversuche*. Kautschuk im rohen, mastizierten, vulkanisierten oder regenerierten Zustande zeigt in jeweils wechselndem Verhältnis gleichzeitig plast. u. elast. Eigg., die eine Funktion der makromol. Struktur sind. Durch Druck- u. Zugvers. wird an Hand typ. Kurvenbilder die Auswirkung dieser Eigg. erläutert, wobei auch die Einflüsse der verschiedenen Zusätze studiert werden. Nach diesen stat. werden dynam. Prüfungen besprochen, wobei bes. der Hysterese Beachtung geschenkt wird, die mit der Ermüdung in Zusammenhang steht. Die hierbei verwendeten Apparate werden näher beschrieben. (Sci. Techn. Caoutchouc 3. 15—39. 1944/45.) OVERBECK 7240

H. Rabaté, *Korngrößenbestimmung an Füllstoffen für die Kautschukindustrie*. Es wird zunächst eine Systematik der dispersen Systeme gegeben u. eine Terminologie-hier

für in Vorschlag gebracht, worauf die Bedeutung der Meßmethoden für Industrie u. Wissenschaft erörtert wird. Dann wird im Besonderen auf die Farb- u. Füllstoffe für die Kautschukindustrie eingegangen u. deren Teilchenbeschaffenheit zum kautschuktechn. Verh. in Beziehung gebracht. Es folgt eine Beschreibung der verschied. direkten u. indirekten Methoden zur Best. der Teilchengröße pulverförmiger Systeme u. eine Anleitung zur graph. Auswertung der Meßergebnisse. (Sci. Techn. Caoutchouc 3, 1—13. 1944/45.)

OVERBECK. 7248

C. L. Luke, *Bestimmung des Gesamtschwefels im Gummi*. Das vom Vf. früher ausgearbeitete Verf. zur Best. geringer S-Mengen (0,005 g) im Gummi wird zur Ermittlung größerer S-Mengen (bis zu 0,1 g) angewandt. Es besteht darin, daß man die Probe mit einem Gemisch von HNO₃, ZnO u. Br behandelt, das Reaktionsprod. mit HCl eindampft, den S mit einem Gemisch von HJ, HCl u. H₃PO₃ red., mit einer ammoniakal. CdCl₂-Lsg. in CdS überführt, dieses mit KJO₃ oxydiert u. mit Thiosulfat in Ggw. von Stärke titriert. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 298—99. 19/5. 1945. New York, Bell Telephone Labors. Inc.)

NOUVEL. 7248

United States Rubber Co., New York, N. Y., übert. von: **Samuel Breck**, Rutherford und **Earle S. Ebers**, Nutley, N. J., V. St. A., *Vulkanisieren von Olefin-Diolefinmischpolymerisaten vom Butylkautschuktyp mit 1—10 (Gew.-%) p-Chinondioxim, 5—20 Pb₃O₄ u. geringen Mengen (0,1—5) Salicylsäure, die bis über 250° F als Antiscorcher wirkt, allerdings z. B. bei Anwendung von 2% die Zugfestigkeit etwas herabsetzt. Die Vulkanisation besonders rußhaltiger Mischungen wird dadurch vermieden.* (A. P. 2 395 778 vom 2/7. 1943, ausg. 26/2. 1946.)

PANKOW. 7227

Firestone Tire & Rubber Co., Akron, O., übert. von: **Edward L. Carr**, Akron, O., V. St. A., *Herstellung von Benzothiazylsulfamiden und ihre Verwendung als Vulkanisationsbeschleuniger*. Man oxydiert eine Mischung aus einem arom. 2-Mercaptothiazol u. NH₃, Alkyl oder Aminoalkyl in wss. alkal. Medium zu Stoffen der vermutlichen Formel

$$\text{Ar} \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{NHR} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array}$$
 (Ar = o-Arylenrest, R = A, Alkyl, Aminoalkyl oder arylen-thiazylthioamino-substituiertes Alkyl). Man gibt zu 250 cm³ einer wss. Lsg. von 10 g Mercapto-benzothiazol, 4,8 g NaOH u. 21 g Monoamylamingemisch 200 cm³ einer Lsg. mit 15,3 g J u. 16 g KJ. Das erhaltene ölige u. nach dem Waschen halbkristalline Prod. ist ein Vulkanisationsbeschleuniger u. vermutlich ein N-Amyl-2-benzothiazolsulfenamidgemisch. Weiter ist genannt 2-Benzothiazylsulfenamid (I) (F. 125°, weiß), N-Butyl-I aus handelsüblichem Butylamingemisch (dicke ölige Paste), N-Methyl-I (bernsteinfarbige Fl.), N-Äthyl-I (F. 55—57°), N-n-Propyl-I (F. 32—33°); diese 3 Stoffe sind Beschleuniger mit verzögerter Wrkg., die Vulkanisate mit hohen physikal. Werten ergeben; ferner N-n-Butyl-I (F. 35—37°), eine vermutliche Mischung aus N-β-Aminoäthyl-I u. N-β-(2-Benzothiazylthioamino)-äthyl-I (II) (F. 115°) u. II (F. 125—126°). (A. PP. 2 339 552 vom 27/9. 1941, ausg. 18/1. 1944 u. 2 393 500 vom 27/9. 1941, ausg. 22/1. 1946.)

PANKOW. 7227

Knoll A. G. Chemische Fabriken, Deutschland, *Herstellung harzartiger Kondensationsprodukte*. Man läßt Crotonaldehyd (I) in Ggw. von wss. Alkali u. in Abwesenheit von A. auf ein Keton einwirken u. erhitzt das Reaktionsgemisch nach Abtrennung der wss. Schicht auf höhere Temperatur. — Z. B. erwärmt man 580 (Teile) Aceton mit 300 wss., 4%ig. NaOH auf 50°, rührt innerhalb 3 Stdn. 700 I ein, wobei man die Temp. bis 65° steigen läßt, scheidet die wss. Schicht ab, erhitzt das rohe Öl, bis eine Temp. von 180° erreicht ist u. eine Probe der Schmelze sich zu einem brüchigen Harz verfestigt. — Weitere Beispiele für die Umsetzung von I mit Methyläthylketon oder Cyclohexanon. — Zusatzstoffe für Kautschukmassen. (F. P. 895 155 vom 1/6. 1943, ausg. 17/1. 1945. D. Prior. 26/9. 1942.)

DONLE. 7229

* **Zentralnaja Laboratorija Moskovskogo Gorodskogo Uprawljenija Legkoi Promyslennosti**, *Kautschuklösung für Schuhe* aus 800 (Teilen) einer 15%ig. Na-Butadien-kautschuklsg. u. 200 Fe-Resinat, das man aus Na-Resinat u. Fe-Acetat oder -Sulfat erhält. (Russ. P. 64 432, ausg. 28/2. 1945.)

PANKOW. 7229

Robert de Becker, Belgien, *Regenerierung von Kautschuk*. Der feingemahlene Kautschuk wird im Autoklaven einige Zeit lang mit einem chlorierten KW-stoffe, vorzugsweise mit CCl₄, auf 140—150° erhitzt, wodurch Depolymerisation eintritt. Zweckmäßig verwendet man dazu einen Kautschuk, der mit einem Lösungsm. für Naturkautschuk vorbehandelt worden ist, ohne ihn vollständig davon zu befreien. (F. P. 910 376 vom 19/4. 1945, ausg. 5/6. 1946. Belg. Prior. 11/5. 1944.)

KALIX. 7233

Heinrich Arthur Bechthold, Deutschland, *Regenerierung von natürlichem und synthetischem Kautschuk*. Abfälle von Naturkautschuk oder Buna werden zusammen mit poly-

merisierbaren ungesätt. KW-stoffölen aus Braunkohlenteer oder Schieferölen mit Kpp. zwischen 200—300° auf 130—150° erhitzt. Als Katalysatoren werden hierbei alkalische Hydrolysenlsgg. von Keratin aus Horn oder Haaren u. Schwermetallseifen oder Oxyde verwendet. Reine Bunaabfälle erhalten außerdem einen Zusatz von einigen % Naturkautschuk. Zur Schonung des Kautschuks bei der Regenerationsbehandlung ist es außerdem empfehlenswert, die Öle vorher getrennt vom Kautschuk durch 4—5std. Erhitzen (zusammen mit den Katalysatoren) unter 4—6 at Druck vorzupolymerisieren. Dann kann die Regeneration von Naturkautschuk bei 125°, die von Buna bei 60—80° ausgeführt werden. Man erhitzt z. B. 100 kg Buna + 2 kg Naturkautschuk mit 15—20 kg Braunkohlenteeröl, Kp. 230—300°, u. 3—5 kg Trikresylphosphat 3—4 Stdn. in einem Autoklaven so weit, daß der Druck 3—5 at nicht übersteigt. (F. P. 903 859 vom 28/4. 1944, ausg. 19/10. 1945.) KALIX. 7233

* **Boston Woven Hose & Rubber Co.**, übert. von: **Walter W. Evans**, *Plastizieren von vulkanisiertem Kautschukabfall* durch mechan. Bearbeiten unter oxydierenden Bedingungen in Ggw. von sauren Stoffen, Oxydationsmitteln u. einem Sulfid der Formel RS_xR' , worin R u. R' KW-stoffreste bedeuten, die durch eine nicht beschleunigend wirkende Gruppe substituiert sein können, u. X eine ganze Zahl ist. (E. P. 572 268 ausg. 1/10. 1945.) PANKOW. 7233

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

Ernst Paarmann, *Eine neue Anreicherungs-methode für die bakteriologische Fleisch-untersuchung*. Zur Anreicherung empfiehlt Vf. an Stelle der Tetrathionatbouillon folgenden synthet. Nährboden: Leitungswasser 1000,0; NaCl 0,5; K_2HPO_4 0,5; $(NH_4)_2SO_4$ 1,0; Traubenzucker 0,5; $CaCO_3$ 0,2; Brillantgrün 0,2. Das W. wird im Dampftopf $\frac{1}{2}$ Stde. sterilisiert, der Kochverlust durch dest. W. ersetzt. Nach eventueller Filtration werden die Chemikalien in angegebener Reihenfolge zugesetzt, d. h. das nächste erst dann, wenn das vorhergegangene gelöst ist. Trübt sich die Fl. nach Zusatz der ersten 3 Medien [Nd. von $Ca_3(PO_4)_2$], so erübrigt sich die $CaCO_3$ -Zugabe. Vor Zusatz des Brillantgrüns wird die Fl. nochmals $\frac{1}{4}$ Stde. sterilisiert, dann auf pH (7,3—7,6) geprüft. Heiß in Portionen zu 50 cm³ abfüllen. Die Bebrütung erfolgt gemäß den Vorschriften des Fleischschau-gesetzes. Dabei genügt eine Zeit von 8—10 Stunden. Eine Anreicherungs-dauer über 16 Stdn. ist möglichst zu vermeiden. (Z. Fleisch- u. Milchhyg. 54. 111—12. 15/3. 1944. Gütersloh.) GRIMME. 7842

G. B. Landerkin, *Untersuchungen über die Bakteriologie von Wiltshire-Speck*. I. Mitt. *Methoden für die quantitative Untersuchung von Einpökelungszubereitungen*. In mehrjährigen Unters. wurden die geeigneten Bedingungen für die bakteriolog. Prüfung derartiger Zubereitungen festgestellt, wobei bes. eine entsprechende Salzkonz. von Bedeutung ist. Die vorhandene Flora erwies sich als heterogen, so daß wenigstens zwei verschied. Medien zur Auszählung nötig sind: Nähragar zur Feststellung des Grades der Verunreinigung u. 10%ig. Salzagar zur Feststellung der natürlichen oder halophilen Flora. (Food Res. 5. 205—14. März/April 1940. Ottawa, Dep. Agricult., Div. Bact.) SCHWAIBOLD. 7842

E. W. Crampton und **T. L. Purdy**, *Futtermitteluntersuchungen*. XIX. Mitt. *Eine vereinfachte Apparatur zur kontinuierlichen Extraktion von Feuchtigkeit und Fett aus biologischem Material*. (Vgl. C. 1941. I. 1103.) Vff. vereinfachten den von KAYE (C. 1940. I. 3154) beschriebenen Apparat. Das Erhitzen erfolgt im Dampfbad u. erlaubt die Best. der Feuchtigkeit (durch Dest.) u. der Lipoide (durch Extraktion mit Isopropyläther) Äthylätherextraktion ergab ähnliche Werte, während Behandlung im Trockenschrank zu niedrige Resultate lieferte. Der App. wurde zur Analyse von pflanzlichem Material u. Faeces verwendet. Der benutzte Äther muß trocken u. frisch dest. sein. (Canad. J. Res., Sect. A 19. 116—21. April 1941. McGill Univ., Macdonald Coll., Fac. of Agric.) ERXLBEN. 7869

George Kernohan, *Die Bestimmung von Carotin*. Zur Carotinbest. in trockenem Alfalfa wird 1 g des Prod. mit 100 ccm PAe. über Nacht stehengelassen; die Lsg. der Pflanzenfarbstoffe wird durch eine Säule von gepulvertem Na_2CO_3 gesaugt, wobei das Carotin hindurchgeht (Nachwaschen bis zur Farblosigkeit). (Science [New York] [N. S.] 90. 623. 29/12. 1939. Poultry Producers of Central California.) SCHWAIBOLD. 7869

Sylvania Industrial Corp., Fredericksburg, Va., übert. von: **Roger N. Wallach**, Brailsell Manor, und **Justin Zender**, Ardsley, N. Y., V. St. A., *Trennung von flüssigen Gemischen*. Die Fl. wird in Zellen aus halbdurchlässigen Wänden geleitet. Der durch die Wände tretende Bestandteil wird von der Außenseite von einem erhitzten Luft- oder Gasstrom erfaßt u. verdampft. Die Dämpfe werden kondensiert. Das Verfahren wird bes. für die

Trocknung von Nahrungsmitteln angewendet, die hitzeempfindlich sind. (A. P. 2 386 826 vom 10/1. 1942, ausg. vom 16/10. 1945.) HOLM. 7645

Stein, Hall & Co., Inc., New York, N. Y., übert. von: Elmer F. Glabe, Chicago, Ill., V. St. A., *Trockenpräparate aus Tomaten*. Ein trocknes, nicht hygroskop. Pulver kann aus rohem oder gekochtem Tomatensaft gewonnen werden, wenn dieser zusammen mit einem Kohlenhydrat, einem Pektinat u. einem genießbaren Öl getrocknet wird. Man mischt hierzu z. B. 112 lbs. Tomatensaft, der 5—10% feste Bestandteile enthält, mit 17 lbs. einer Na-Pektinatlg., die aus 5 lbs. Pektinsäure u. 1,15 lbs. Na₂CO₃ + W. bis 88 lbs. hergestellt worden ist. Dann werden 0,5—6% des Flüssigkeitsgewichts an Reismehl zugesetzt u. das Ganze bei 240° F in einem Sprühtrockner behandelt, wie er zur Herst. von Milchpulver benutzt wird. Das entstehende Pulver wird schnell auf 120—130° F abgekühlt u. mit einer geringen Menge Cocos- oder neutralem Mineralöl gemischt. Sein Geschmack, Aroma u. Farbton sind sehr lange haltbar. (A. P. 2 392 241 vom 14/5. 1941, ausg. 1/1. 1946.) KALIX. 7691

California Fruit Growers Exchange, Los Angeles, Calif., übert. von: Herbert S. Bailey, Ontario, Calif., V. St. A., *Pektinergewinnung*. Die Viscosität von Pektin, bes. von solchem, das aus Schalen von Citrusfrüchten gewonnen wird, kann durch Vergärung der im Rohpektin enthaltenen Kohlenhydrate erheblich herabgesetzt werden. Man erhitzt dazu zunächst das Ausgangsmaterial bei einem p_H-Wert von 2,8—3,5 10 Min. lang mit W. auf 90° zur Inaktivierung der darin enthaltenen Enzyme u. Mikroorganismen. Dann wird auf 37—40° abgekühlt, eine geringe Menge KCl zugesetzt u. mit *Saccharomyces* auf Hefenährboden gepimpft. Man fermentiert 30—75 Stdn. bei 33° bis die Rk. beendet ist, was durch Viscositätsmessungen kontrolliert wird, dann setzt man etwas Formalin zur Inaktivierung der Hefe zu u. erhitzt zur Verflüssigung des Pektins 30 Min. auf 90°. Die Lsg. wird abgepreßt u. daraus das Pektin mit A. ausgefällt. (A. PP. 2 387 635 vom 24/2. 1945 u. 2 387 636 vom 21/2. 1945, beide ausg. 23/10. 1945.) KALIX. 7707

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Deutschland, *Elektrolytische Herstellung von Benzoessäuresulfimid*. In genügender Ausbeute, so daß eine industrielle Anwendung möglich ist, läßt sich *Benzoessäuresulfimid* (I) durch elektrolyt. Oxydation von *o-Toluolsulfamid* nur mit Hilfe von PbO₂-Anoden herstellen. Hierbei muß das PbO₂ in möglichst dichter, fester Schicht auf einem Kern aus Legierungen von Pb mit Metallen der 4. oder 5. Gruppe des period. Syst. vorhanden sein. Dann erhält man mit PbO₂/PbSb-Anoden bei 60° u. 1 Amp./dm² Stromdichte eine Ausbeute von 90% I. Es ist zweckmäßig, den PbO₂-Überzug auf der Anode unmittelbar vor ihrer Verwendung elektrolyt. zu erzeugen. (F. P. 904 519 vom 23/5. 1944, ausg. 8/11. 1945. D. Prior. 10/3. 1943.) KALIX. 7713

N. V. Polak & Schwarz's Essenzfabrieken, Holland, *Herstellung von 3-Amino-1-nitrobenzolen, die in 4-Stellung durch eine Alkoxy-, Alkenoxy-, Aralkoxy- oder Aralkenoxylgruppe mit mehr als 2 C-Atomen substituiert sind, und ihren Salzen*. 1,3-Dinitrobenzole, die in 4-Stellung einen (der genannten) Substituenten enthalten, werden partiell reduziert. Aus dem anfallenden Isomerengemisch, das auch die entsprechenden 1-Amino-3-nitrobenzole enthält, wird dann das 4-substituierte 3-Amino-1-nitrobenzol oder ein Salz desselben isoliert u., wenn der in 4-Stellung befindliche Substituent keine der gewünschten Gruppen ist, diese eingeführt. Der Benzolkern kann noch weitere Substituenten, z. B. Methylgruppen, in 2-, 5- bzw. 6-Stellung tragen. — Man geht etwa von einem Halogenbenzol oder -phenol aus, nitiert es zum 4-Chlor-1,3-dinitrobenzol oder 4-Oxy-1,3-dinitrobenzol, ersetzt Halogen oder OH gegen den gewünschten Rest, red. das Prod., z. B. mit NaSH, Na₂S, SnCl₄, partiell, führt das Isomerengemisch mit Säure, wie HCl, in die Salze über u. trennt diese durch fraktionierende Kristallisation (die Salze der 3-Amino-1-nitrobenzole sind in W. sehr schwer lösl., dagegen leicht in KW-stoffen u. anderen organ. Lösungsmitteln). Man kann auch die 4-Chlor-1,3-dinitrobenzole oder 4-Oxy-1,3-dinitrobenzole reduzieren u. dann das Halogen oder die OH-Gruppe gegen einen Alkoxyrest usw. austauschen. — Die Verb. haben im Gegensatz zu den isomeren 1-Amino-3-nitrobenzolderivv. eine sehr starke Süßkraft, u. können daher, gegebenenfalls zusammen mit Milch-, Rohrzucker, Glucose, Stärke usw., als Süßstoffe verwendet werden. Einige von ihnen besitzen lokalnästhesierende Wrkg. u. eignen sich bes. für Augenoperationen. — Z. B. werden 30,4 kg 4-Chlor-1,3-dinitrobenzol (I), F. 49,5—51°, u. 300 Liter n. Propylalkohol bei 70° unter Rühren allmählich mit 150 Liter n NaOH-Lsg. (in n. Propylalkohol) versetzt; dann erhitzt man das Gemisch zusammen mit einer Schmelze aus 40,5 kg Na₂S · 9 H₂O u. 5,4 kg S, die man in 4 Stdn. einrührt, 1½ Stdn. am Rückfluß auf 100°, filtriert, verjagt aus dem Filtrat Propylalkohol unter vermindertem Druck, versetzt den Rückstand mit je 150 Liter W. u. Bzl., extrahiert, verdampft Bzl., gibt zum Rückstand 150 Liter 2 n HCl, erhitzt zum Sieden, kühlt rasch ab. 4-Propyloxy-3-nitro-1-aminobenzol kryst. aus. Das Filtrat wird mit 25 kg NaOH in 125 Liter W. alkal. gemacht, mit 100, dann zweimal mit je 20 Liter Bzl. extrahiert, das Bzl. verdampft, der Rückstand aus einem Gemisch

von Propylalkohol u. PAe. umkristallisiert. *4-Propyloxy-3-amino-1-nitrobenzol*, F. 47,5 bis 48,5°. Weitere Mengen aus der Mutterlauge. Die Verb. hat die 7000fache Süßkraft von Rohrzucker. — Aus I u. n. Allylalkohol *4-Allyloxy-3-amino-1-nitrobenzol* (*Lokalanästhetikum*). — Aus I u. n. Butylalkohol *4-Butyloxy-3-amino-1-nitrobenzol* (*Lokalanästhetikum*). (F. P. 886 970 vom 7/1. 1942, ausg. 29/10. 1943. Holl. Prior. 22/10. 1940.) DONLE. 7713

Ohio State University Research Foundation, übert. von: Kenneth M. Gaver, Columbus, O., V. St. A., *Aromen in Pulverform*. Granulierte Reisstärke mit 10—12% W. wird mit den Aromen, z. B. Vanille- oder Himbeeraroma getränkt u. mit einer Schutzschicht versehen, die sich in kaltem W. leicht löst oder durch die quellende Stärke leicht gesprengt wird, z. B. mit einer solchen aus *Na-Alginat*, *Na-Caseinat* usw. Die so hergestellten Präpp. sind bes. zur Herst. von Sahneis, Backwaren, Kakao-, Milch-, Kaltgetränken usw. geeignet. — Nach dem gleichen Prinzip lassen sich auch feste Präpp. von Parfümen u. Schädlingsbekämpfungsmitteln mit leichtflüchtigen Komponenten gewinnen. (A. P. 2 389 770 vom 2/12. 1939, ausg. 27/11. 1945.) KALIX. 7715

Boris N. Lougovoy, Jackson Heights, N. Y., übert. von: Carl E. Hartwig, Teaneck, N. J., V. St. A., *Gewinnung von Gummi aus Asclepiadaceen*. Die zerkleinerten Pflanzen, bes. *Wolfsmilchgewächse*, *Asclepias syriaca* u. *Ascl. sullivanti* werden mit Solventnaphtha extrahiert u. aus dem Extrakt die darin vorhandenen geringen Mengen von W. u. Chlorophyll mit Fullererde entfernt. Dann wird das Lösungsm. unter Zusatz von CaO zur Neutralisierung von Säurespuren verdampft, wobei eine gelbliche Gummiart zurückbleibt. Diese kann noch weiter durch Behandlung mit Furfurol bei 50° gereinigt werden, wobei weiche, wachsartige Komponenten extrahiert werden. Weiterhin kann der Gummi durch Dampf- oder Vakuumdest. von Ölen befreit werden. Das gereinigte Endprod. kann als Kaugummigrundlage verwendet werden. — 3 Abbildungen der benutzten Apparatur. (A. P. 2 397 611 vom 13/1. 1943, ausg. 2/4. 1946.) KALIX. 7731

Atlas Powder Co., Wilmington, Del., übert. von: Rudolph M. Goepf jr., Newcastle, Del., V. St. A., *Tabakzusätze*. Der Tabak wird mit *Hexiden* behandelt. Diese stellen *Hexitridianhydride* dar, die durch Abspaltung von 2 Moll. W. aus Hexiten entstanden sind u. die allg. Formel $C_6H_8O_2(OH)_2$ besitzen. Es sind Fl. oder feste Stoffe mit niedrigen FF., leichtlösl. in W., geruchlos u. von süßlichem, leicht zusammenziehendem Geschmack. Sie können zusammen mit anderen Tabakzusätzen angewandt werden, ohne deren Aroma zu beeinflussen. Werden sie allein dem Tabak zugesetzt, so ist es zweckmäßig, zur Erniedrigung ihrer Viscosität hygrooskop. Stoffe, z. B. Sorbide, zuzumischen. Die Hexide erhöhen die Haltbarkeit der Tabakfabrikate u. inaktivieren die giftigen Bestandteile. (A. P. 2 371 389 vom 5/4. 1941, 13/3. 1945.) KALIX. 7735

U. S. of America, Secretary of Agriculture Claude Wickard, übert. von: Charles F. Woodward, Abington, Abner Eisner und Paul G. Haines, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Aromatisierung von Tabak*. Die fertigen Tabakprodd. werden mit *Myosmin*-Lsgg. behandelt, indem man z. B. eine Zigarre von 7,3 g Gewicht mit 10 Tropfen einer Lsg. behandelt, die 1 mg Myosmin in dest. W. enthält, für Zigaretten von 1,05 g Gewicht genügt $\frac{1}{2}$ mg u. für Pfeifentabak 1 mg auf 5 g. Myosmin kommt nur im Rauch bestimmter Tabaksorten vor u. kann synthet. durch Kondensation von N-Benzoylpyrrolidin mit Nicotinsäureäthylester u. Hydrolyse des Reaktionsprod. mit HCl unter Druck dargestellt werden. (A. P. 2 392 514 vom 27/10. 1943, ausg. 8/1. 1946.) KALIX. 7735

Hercules Powder Co., Wilmington, Del., übert. von: Wm. F. Oatman, Geneva, Ill., V. St. A., *Gewinnung von Casein aus Milchpulver*. I (Teil) Magermilchpulver wird mit 10—20 roher Magermilch gemischt, auf 95—140° F erwärmt u. mit Lab, saurer Molke, Milchsäure, H_2SO_4 , HCl oder anderen Fällungsmitteln für Casein sowie mit einer Spur $CaCl_2$ oder anderen lösl. Ca-Salzen versetzt. Die optimale Fällungstemp. zur Erzielung eines festen, dichten Casein-Nd. ist für jedes Fällungsmittel verschied. u. z. B. für Lab 95°, für Mineralsäuren 130°. Auf 600 lbs. Milchpulver wendet man z. B. 6000 lbs. Magermilch u. 16 oz. Labextrakt an. (A. P. 2 388 991 vom 18/2. 1942, ausg. 13/11. 1945.) KALIX. 7757

Industrial Patents Co., Chicago, Ill., übert. von: Harland H. Young und David Rubinstein, Brookline, Mass., V. St. A., *Wachsüberzug auf Käse*. Die Haftfestigkeit der aus Paraffin bestehenden Überzüge auf gewissen Käsesorten wird auch auf stark fettigen u. feuchten Oberflächen u. bei starker Abkühlung durch Zusatz von 10—15% eines acylierten *Alkylolamides* u. eines thermoplast. Chlorkautschukderiv., z. B. von „*Pliolite*“ erheblich verbessert. Die Mengenverhältnisse der Komponenten werden so geregelt, daß der F. der Mischung 130—150° F beträgt. Es können dazu z. B. die Reaktionsprodd. von *Mono-* u. *Diäthanol-* sowie *Propanolamin* mit *Stearin-*, *Elaidin-*, *Öl-*, *Geranium-*, *Dioxy-stearin-*, *Ricinol-* u. *Chaulmoogra-säure* verwendet werden. Man gewinnt sie durch Mischen der Komponenten u. Erhitzen des Gemisches über 100° oder aus den Aminen u. Säurechloriden. (A. P. 2 394 833 vom 10/8. 1942, ausg. 12/2. 1946.) KALIX. 7761

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

Bohnermassen usw.

Établissements Maton Frères, S. A., Frankreich, *Wachsemlulsion*. Die Emulsion enthält als Hauptbestandteil ein mineral. Wachs u. als Emulgator streng neutrales *Ammoniumalginat*. Man erhitzt z. B. ein Gemisch aus 23% mineral. Wachs, 3 Bienenwachs u. 3 Colophonium auf 80°, verrührt darin eine Lsg. von 10 12%ig. Alginsäure u. 5 NH₃ in 15,5 W. u. gibt dann eine Suspension von 5 koll. Ton in 32 W., sowie 2,25 Pigmente mit 0,25 Formalin zu. (F. P. 905 255 vom 24/1. 1944, ausg. 29/11. 1945.) KALIX. 7905

Celanese Corp. of America, Delaware, übert. von: **Horace Fanningley Oxley** und **Edward Boaden Thomas**, Sponson b. Derby, England, *Herstellung von höhermolekularen Fettsäureanhydriden* durch Umsetzung der höhermol. Fettsäuren mit niedermol. Fettsäureanhydriden. — *Laurinsäure* wird in einem Destillierapp. bei 25 mm Druck u. 90—100° mit *Essigsäureanhydrid* (99%ig) allmählich versetzt. Dabei entsteht *Laurinsäureanhydrid*. — In gleicher Weise entsteht aus Stearinsäure oder Capron-, Capryl- oder Caprinsäure oder Ölsäure das Anhydrid. (A. P. 2 246 599 vom 7/12. 1938, ausg. 24/6. 1941. E. Prior. 17/12. 1937.) F. MÜLLER. 7913

Soc. Industrielle de Villeurbanne, S. a. R. L., Frankreich, *Reinigungsmittel*. Es wird ein pulverförmiges Gemisch von verschied. Salzen angewandt, das beim Auflösen in W. ein *Al-Hydroxyd-Gel* ergibt, z. B. Al-Sulfat mit Alkalicarbonaten, -silicaten, -phosphaten oder -aluminaten, außerdem können noch pflanzliche oder synthet. Emulgatoren zugesetzt werden. Man mischt z. B. 40% *Al-Sulfat*, 40% *Na-Aluminat*, 18% *Trinatriumphosphat* u. 2% *Isobutyl-naphthalinsulfonat* (I). Es lassen sich auch Mischungen herstellen, die mit W. gleichzeitig ein Al-Gel geben u. NH₃ in Freiheit setzen, wie z. B. die folgende: 30% Al-Sulfat, 25% wasserfreie Soda, 10% Trinatriumphosphat, 20% Ammonsulfat, 13% Natriummetasilicat u. 2% I. (F. P. 889 190 vom 15/5. 1942, ausg. 3/1. 1944.) KALIX. 7921

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Aromatische Sulfamide*. Die Einwirkungsprod. von Halogen u. SO₂ auf gesätt. aliph. KW-stoffe von mindestens 8 C-Atomen werden mit arom. Aminosulfonsäuren kondensiert oder mit arom. Aminen umgesetzt u. dann sulfoniert. Z. B. behandelt man die *Reaktionsprod. aus CO u. H₂* (Kp. 240 bis 340°) bei 20° mit Cl₂ u. SO₂ unter UV-Strahlung, entfernt den gebildeten HCl durch Erhitzen unter vermindertem Druck, kondensiert mit Anilin, behandelt in einer Lsg. von Methylchlorid bei 10—20° mit SO₂HCl, neutralisiert mit NaOH u. verdampft zur Trockne. Man erhält ein gelbliches, in W. lösl. Pulver. Als Ausgangsstoffe sind auch geeignet: einerseits *Petroleum* oder *Paraffinöl* u. andererseits *Hexylanilin* oder α -*Naphthylamin* sowie H₂SO₄ bzw. *Sulfanilsäure*, *Metanilsäure* oder *Naphthionsäure*. Reinigungsmittel. (F. P. 899 823 vom 16/11. 1943, ausg. 12/6. 1945. D. Prior. 26/6. 1939.) NOUVEL. 7921

Böhme Fettchemie G. m. b. H., Deutschland, *Reinigungsmittel in Stückform*. Bei der Herst. von Reinigungsmitteln in Stückform, denen gegen die Härte des W. unempfindliche, nicht hydrolysierende Substanzen wie Fettkohl-sulfonate, Kondensationsprod. von Fettsäuren mit Oxalkylsulfonsäuren, Aminoalkylsulfonsäuren, albuminhaltige Substanzen usw. zugrunde liegen, mischt man, außer den üblichen Zusatzmitteln an Stelle der bisher üblichen calcinierten Mineralsalze (z. B. Na₂SO₄) die große Mengen Kristallwasser enthaltenden Salze (Na₂SO₄ · 10 H₂O) hinzu. Hierdurch wird vermieden, daß, wie es bei Zugabe der wasserfreien Mineralsalze der Fall war, durch Auskristallisieren der Salze die Oberfläche der einzelnen Stücke rau u. uneben wird. (F. P. 901 039 vom 7/1. 1944, ausg. 16/7. 1945. D. Prior. 10/12. 1942.) ROICK. 7921

Benjamin Hulsh, Chicago, Ill., übert. von: **George H. Edwards**, New York, N. Y., V. St. A., *Halbtrockenes Reinigungsmittel*. Eine Staub u. sonstigen Schmutz aus Fasermaterial absorbierende M. besteht aus folgenden 5 Komponenten: 1. 8—12 gal. *K-Wstoffen* vom Kp. 200—400° F (95—205°C); 2. 13—19 gal. *chlorierten KW-stoffen*; 3. 11—16 qts. desodoriertem *Kerosin*; 4. benzinlösl. *Seifen* der Öl-, Stearin- oder Palmitinsäure oder Glycerin- u. Glykolestern dieser Säuren; 5. festen porösen Stoffen, wie *Holzmehl*, *Cellulose*, *Bentonit* u. Al₂O₃. Man mischt z. B. 10 (Gewichtsteile) *STODDARD*sches Lösungsm. (= KW-stoffe mit den Kpp. 309—385° F [154—196°C]), 10 Diglykolstearat, 16,5 CCl₄, 22 W., 3,5 Naphtha, 13 benzinlösl. Seife u. 3,5 eines desodorierten KW-stoffes mit dem Kp.-Bereich 379—468° (193—242°C) F u. 192 Holzmehl. (A. P. 2 364 608 vom 13/5. 1943, ausg. 12/12. 1944.) KALIX. 7921

Röhm & Haas G. m. b. H., Deutschland, *Netzmittel und gegebenenfalls Mischpolymere* *enthaltende Reinigungsmittel*, dad. gek., daß sie außerdem wasserlösl., einfache oder Mischpolymere von Äthylencarbon-säuren, bes. Säuren der Acrylsäurereihe oder ihren Deriv., oder Salze dieser Verb. u. allenfalls auch noch Schaummittel u. a. Zusätze aufweisen. Beispiele:

5 (Teile) octahydroanthracen-ms-sulfonsaures Na, 10 wss. Lsg. (10%ig.) eines mit wss. NaOH partiell verseiften Polyacrylsäurenitrils, 85 W.; oder 25 Kaolin, 20 Marmorsand, 6 Holzmehl, 5 α -isobutyl- β -naphthalinsulfonsaures Na, 1 mäßig oder stark viscoses Na-Polyacrylat, 43 W., usw. — Die Prodd. sind je nach der Zus. Körper- u. Handwaschmittel, Reinigungsmittel für Geschirr, Glas, Metall, Holz, Fußböden usw. (F. P. 898 119 vom 16/9. 1943, ausg. 11/4. 1945. D. Prior. 14/1. 1942.) DONLE. 7921

Floridin Co., übert. von: Ogden Fitz Simons und Robert G. Capell, Warren, Pa., V. St. A., Herstellung eines Filterpulvers zum Reinigen von Textilentfettungs- und Reinigungsmitteln, bes. zur Entfernung von färbenden Stoffen u. Fettsäuren, aus Fullererde oder Diatomeenerde, z. B. Floridaerde „Floridin“, durch Erhitzen auf 212—1800° F (100—980°C) auf einen Wassergeh. von 6—1% u. durch anschließendes Mahlen. Das Prod. wird bes. in der Trockenreinigungsindustrie verwendet. (A. P. 2 315 410 vom 11/5. 1939, ausg. 30/3. 1943.) F. MÜLLER. 7921

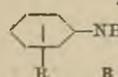
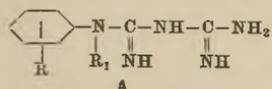
Walter Thalhofer und Erich Kussmann, Deutschland, Entrostungsmittel. Zur Herst. eines leicht transportablen trocknen Konzentrats von Entrostungsmitteln, aus dem durch bloßen Wasserzusatz eine Entrostungslsg. hergestellt werden kann, wird feinpulverisierter Gips mit so viel konz. Phosphor- oder Schwefelsäure besprüht, daß er seine pulverförmige Struktur noch behält. Durch Anrühren mit einer gleichen Menge W. entsteht dann auch nach beliebig langer Aufbewahrungszeit ein milchiges, äußerst wirksames Entrostungsbad. Für Gegenstände, die nicht in ein solches gebracht werden können, verrührt man den Gips mit W. zu einer Paste, die man auf die zu reinigenden Flächen aufstreicht u. nach einiger Zeit mit W. abwäscht. Die Wrkg. des Präp. kann gesteigert werden, wenn man die zu entrostende Fläche zuvor mit einer warmen KOH-Lsg. behandelt. (F. P. 905 831 vom 13/7. 1944, ausg. 14/12. 1945. D. Prior. 4/6. 1943 u. 7/9. 1943.) KALIX. 7921

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

Kunstseide usw.

Hermann Schubert, Deutschland, Verfahren zum Waschen und Reinigen von Textilstoffen. Man verwendet wasserlös. Ligninumsetzungsprodd., wie Alkali- oder Phenolignin, in Verb. mit phosphorsauren Salzen, vorzugsweise organ. Natur. Man kann die Behandlung der Textilstoffe mit den gelierten phosphorsauren Salzen vor, während oder nach dem Behandeln mit den Ligninumsetzungsprodd. vornehmen. Man führt den Waschprozeß zweckmäßig bei einem pH-Wert von 10—11, vorzugsweise 10,7, durch, u. zwar in Abwesenheit von Neutralsalzen, bes. in solchen Mengen, die eine Salzabscheidung bewirken. Durch die Verwendung von z. B. Alkalilignin wird infolge seiner emulgierenden, dispergierenden u. schäumenden Eigg. der Wascheffekt wesentlich verbessert; das Gelbwerden der Textilstoffe bei einer solchen Wäsche wird durch Mitverwendung von phosphorsauren Salzen, wie Alkaliphosphaten u. -pyrophosphaten, weitestgehend unterdrückt. (F. P. 906 335 vom 13/1. 1942, ausg. 31/12. 1945. D. Prior. 26/2. 1941.) RAETZ. 7955

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von alkylsubstituierten Phenylbiguaniden der allg. Formel A, in der R einen Rest mit mindestens 8 C-Atomen, R₁ Wasserstoff oder eine Alkylgruppe bedeuten u. der Benzolkern noch weitere Substituenten tragen kann; sie werden durch Umsetzung von Aminen der Formel B mit Dicyandiamid (I) erhalten. Die neuen Verb. können als



Textilbehandlungsmittel verwendet werden u. verleihen gefärbten u. ungefärbten Textilien eine ausgezeichnete Geschmeidigkeit. Da sie mit Farbstoffen schwerlös. Salze bilden, erhöhen sie die Echtheit von Färbungen gegenüber Naßbehandlung. — Z. B. erhitzt man 297 (Teile) *p*-Dodecylanilinhydrochlorid, 600 Naphtha (II) u. 84 I mehrere Stdn. am aufsteigenden Kühler zum Sieden, verjagt II, wenn völlige Aufslg. erfolgt ist, durch Dest. im Vakuum bei 60—70° u. gewinnt 4-Dodecylphenylbiguanidhydrochlorid als wachsartige, farblose M., die aus A. umkristallisiert werden kann. — Beim Zusammenschmelzen von 42 g *p*-Octodecylanilinhydrochlorid mit 84 I bei 150—160° entsteht 4-Octodecylphenylbiguanidhydrochlorid. (F. P. 897 203 vom 11/8. 1943, ausg. 15/3. 1945. D. Prior. 12/8. 1942.) DONLE. 7961

Sylvania Industrial Corp., V. St. A., Behandlung von regenerierter Cellulose. Regenerierte Cellulose wird dadurch alkalilösl. gemacht, daß man sie in bekannter Weise durch Oxydation abbaut. Zu diesem Zweck dienen Na-Hypochlorit-Lsgg., die NaOH enthalten können u. bei Temp. zwischen 30 u. 50° angewendet werden. Eine in solcher Weise behandelte Cellulose kann allein oder zusammen mit einem alkalilösl. Celluloseäther als Appretiermittel für Textilgut u. Papier Verwendung finden. Der zwischen 2 u. 15% NaOH u. zwischen 1 u. 20% abgebaute Cellulose enthaltenden Lsg. können noch Pigmente ein-

verleibt werden. Für Zwecke der Papierbehandlung kann man Ton, Bentonit u. a. Beschwerungsmittel begeben. (F. P. 916 617 vom 29/10. 1945, ausg. 11/12. 1946. A. Prior. 19/1. 1942.)

PROBST. 7961

I. R. Geigy S. A., Schweiz, *Herstellung von wasserlöslichen Kondensationsprodukten aus Amidn von aliphatischen und aromatischen Mono- und Polycarbonsäuren einerseits und Dicyandiaminen und Harnstoff andererseits*. Man kondensiert Amide aliphat. oder aromat. Carbonsäuren, z. B. Form-, Acet-, Isovaler-, Benz-, Toluylsäure-, Naphthalinsäure-, Mellitsäure-, Pyromellitsäure-, Hydrazindicarbonsäure-, Malon-, Ox-, Adipin-, Succin-, 1 β \beta'-Dimethylglutar-, Methyladipin-, Malonur-, Phthalsäure-, Terephthalsäure- u. Isophthalsäurediamid, Guanylharnstoff, Carbonyldiharnstoff u. Phthalursäureamid, mit Dicyandiamid u. Formaldehyd, bis man wasserlös. Kondensationsprodd. erhält, Stoffe, welche geeignet sind, Fasern aus Cellulose wasserabweisend zu machen. (F. P. 913 424 vom 17/8. 1945, ausg. 10/9. 1946. Schwz. Prior 9/11. 1943.)

PROBST. 7965

Soc. à responsabilité limitée Etablissements H. B. (Erfinder: Léon Reffet), Frankreich, *Herstellung von Thiokollösungen*. Man löst Thiokol in CS₂, das zur Verringerung der Dampfspannung ein Verdünnungsmittel wie Kresol enthält. Zur Erhöhung der Klebrigkeit setzt man Thiokollsgg. etwas Harz, Kolophonium oder Pech zu; mit der Lsg. können Gewebe imprägniert werden, die als Treibstoffschläuche dienen, oder man kann sie als Firnis benützen. — Man mischt 100 (Gewichtsteile) Thiokol, 10 ZnO, 5 Harz, 10 Ruß mit der zur Herst. der gewünschten Viscosität nötigen Menge CS₂. (F. P. 895 310 vom 11/1. 1943, ausg. 22/1. 1945.)

PANKOW. 7965

Deutsche Hydrierwerke A.-G., Deutschland, *Netzmittel für konzentrierte Elektrolytlösungen*, bes. für Lsgg. von Flammenschutzsalzen, Appreturen, Laugenbädern, alkal. Reinigungsmitteln für Metalle u. Glas, bestehend aus den wasserlös. Salzen von Monosulfonsäuren von aliphat. KW-stoffen mit einer verzweigten Kette, welche wenigstens 6 Kohlenstoffatome im Mol. enthalten. Es sind z. B. hierfür geeignet die Sulfonate vom 3-Methylpentan, 2,2- u. 2,3-Dimethylbutan, 3-Äthylpentan, 2,2-Dimethylpentan, 2,2,3-Trimethylbutan, 2-Äthylhexan, 3-Äthylhexan, 2,5-Dimethylhexan, 2-Methyl-3-äthylhexan, 2,2,3,3-Tetramethylbutan, 4-Äthylheptan, 2,2,5-Trimethylhexan, 5-Methylnonan, Diisomyl-, 5-Propyloctan, 6-Propyldodecan, 4,7-Dipropyldecan. — Man gibt zu einem Liter einer gesätt. (NH₄)₃PO₄-Lsg. (D. 1,202), welche 335 Teile des Phosphats enthält, 2 Gewichtsteile des Na-Salzes der 2,2-Dimethyl-4-methylpentansulfonsäure. Es entsteht eine haltbare klare Lsg., welche als Flammenschutzmittel dient. (F. P. 891 582 vom 27/2. 1943, ausg. 10/3. 1944. D. Prior. 27/2. 1942.)

F. MÜLLER. 7965

Etablissements Hannart Frères & Motte et Marquette Réunis, Frankreich, *Veredlung von Textilien aller Art aus künstlich geformten Gebilden*, wie Gespinste, Fäden, Gewebe u. Wirkwaren. Als Veredelungsmittel dient ein mittels starker Säuren aus Tier- u. Menschenhaaren oder Wollabfällen gewonnenes, S enthaltendes Abbauprod., welches unter Zuhilfenahme üblicher Fixiermittel, wie Alginat, Gelatine, Pflanzenleime, Harnstoff, Thioharnstoff u. Aldehyde, auf die Kunstfaser aufgebracht wird. Das Mittel kann z. B. erhalten werden, indem man 500 g Menschenhaar in 4 Liter 20%ig. HCl auf dem Wasserbade löst u. am Rückflußkühler bis zur negativen Biuretrk. erwärmt, was im allg. 120 bis 150 Stdn. beansprucht. — Die Veredlung wird in einem Bade bei pH 6—8 vorgenommen, welches eine gewisse Menge Abbauprod. enthält u. außerdem mit der zehnfachen Menge einer Lsg. von 0,5% Natriumalginat in W. versetzt ist. (F. P. 898 760 vom 11/6. 1943, ausg. 7/5. 1945.)

PROBST. 7967

National Cotton Council of America, Memphis, Tenn., übert. von: David M. Musser und Harry Engel, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Verarbeitung von Cellulose*. Der Cellulosemasse werden vor den üblichen Zugaben von Stärke, Alaun usw. für die Herst. von Papier wss. Lsgg. von Methyl- oder Äthylcellulose in solchen Mengen zugesetzt, daß das Gewicht ihrer festen Bestandteile 0,2—12,0% des Gewichts der trockenen Cellulose beträgt. Dadurch wird die mechan. Widerstandsfähigkeit der Fasern (z. B. Zug- u. Knickfestigkeit) im Endprod. erheblich verbessert. (A. P. 2 393 553 vom 5/12. 1940, ausg. 22/1. 1946.)

KALIX. 8031

Dennison Mfg. Co., übert. von: Charles W. Stillwell, Framingham, Mass., V. St. A., *Gummirtes Papier*. Zur Verhinderung des Rollens wird den üblichen zum Gummieren verwendeten Klebstoffen ein elast. Füllmittel, z. B. Latex, Kautschuk, Natur- u. Kunstharze, mit Weichmachern in ca. der halben Menge des Klebstoffes zugesetzt. Man mischt z. B. 37,5 (Gewichtsteile) 50%ig. Dextrinlsg., 62,5 50%ig. Latexlsg. u. 2 konz. NH₃ u. trägt die Lsg. einseitig auf Papier auf; 17 weitere Beispiele im Original. (A. P. 2 365 020 vom 13/1. 1943, ausg. 12/12. 1944.)

KALIX. 8037

Soc. des Produits Peroxydés, Frankreich, *Gegen Pilz- und Schimmelbildung widerstandsfähige cellulosehaltige Substanzen* erhält man dadurch, daß man die cellulosehaltigen

Substanzen, wie Holzschliff, Cellulosebrei, aufgeschlossenes Stroh u. Papier, mit verd. Wasserstoffsulfoxidlgg. oder mit Perverbindungen versetzt, aus denen Wasserstoffsulfoxid durch Zers. entstehen kann. Die Menge, die man zugibt, ist gering u. beträgt im allg. unter 1% (an 40 Vol.-%ig. H₂O₂) des Gewichts der zu behandelnden Substanz. Die Entw. von Mikroorganismen wird durch diese Behandlung verhindert. Die Zugabe der Wasserstoffsulfoxidlgg. kann zu jedem Zeitpunkt der Fabrikation der cellulosehaltigen Materialien erfolgen. (F. P. 910 487 vom 16/10. 1944, ausg. 7/6. 1946.)

ROICK. 8045

* **Henry Dreyfus, Säurebeständige Gegenstände.** Zur Herst. von Gehäusen für Akkumulatoren u. a. säurebeständige Gegenstände verwendet man säurefeste MM. auf Grundlage von *Celluloseestern*, die Essigsäure- u. Carbonsäurereste von mindestens 6 C-Atomen enthalten. Die Ester sollen nicht mehr als 0,3 Hydroxylgruppen u. wenigstens 0,3 Säuregruppen der höheren Carbonsäuren aufweisen. (E. P. 576 131, ausg. 20/3. 1946.)

NOUVEL. 8047

* **British Celanese Ltd., Schichtkörper.** Es handelt sich um Schichtmaterial für Projektionschirme. Als Grundlage dient ein organ. filmbildender Stoff, wie *Celluloseacetat*. der auf einer Seite mit einem Al(OH)₃-haltigen Lack überzogen ist. (E. P. 567 070, ausg. 26/1. 1945.)

NOUVEL. 8047

Sichel-Werke Aktiengesellschaft, Deutschland, Appretur für Kunstseide. Es wird ein Verf. zum Appretieren von Fäden, bes. aus Kunstseide, in Spulenform beschrieben, das darin besteht, daß man — nach Vorbehandlung in Homogenisiermaschinen — schwach dickfl. wss. Lsgg. von Alkalisalzen der Celluloseglykolsäuren verwendet. (F. P. 896 876 vom 13/7. 1943, ausg. 20/2. 1945. D. Prior. 21/1. 1941.)

RAETZ. 8051

Soc. Rhodiaceta, Frankreich, Verbesserung der Leuchteit geformter Gebilde, wie Fäden, Fasern und Filme, aus Cellulose und -derivaten. Man setzt zu den Lsgg. vor der Formgebung eine Verb. des schwerwertigen Cr, z. B. CrO₃, Na₂·(NH₄)₂- oder Li₂Cr₂O₇. (F. P. 905 870 vom 17/7. 1944, ausg. 17/12. 1945.)

PROBST. 8051

Zellwolle- & Kunstseide-Ring G. m. b. H., Deutschland, Verbesserung der Festigkeit von Fäden, Filmen oder Bändern, z. B. aus Cellulose, Albuminen, Albuminoideriv. u. a. Oxyamino- oder Iminogruppen enthaltenden Stoffen. Man behandelt diese Stoffe mit aliphat., cycloaliphat., araliphat., arom. oder heterocycl. Disenölen, zweckmäßig in Ggw. bas. Stoffe, bes. tert. Amine, wie Pyridin. Solche Senfölderiv. sind 1,5-Dekamethylen-, 1,8-Oktamethylen-, Hexamethylen- u. Äthylendisenöle. — Man taucht einen Film aus dem Mischpolymerisat aus Vinylchlorid u. Vinylalkohol 20—30 Min. in eine 10%ig. Lsg. aus Dekamethylendisenöl u. erhitzt die Folie nach dem Trocknen unter Spannung auf ca. 70°. (F. P. 896 180 vom 6/7. 1943, ausg. 14/2. 1945. D. Prior. 10/7. 1942.)

PANKOW. 8051

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Verfahren zum Veredeln von Textilstoffen aus regenerierter Cellulose. Man behandelt Textilstoffe aus regenerierter Cellulose mit wss. Lsgg. von gleichen Teilen von alkylierten Verb., die fünf- oder sechsgliedrige heterocycl. Kerne enthalten, in denen mindestens zweimal die Gruppierung —N=C—NH—X (X = H oder NH₂) vorkommt, u. von mineralisäurefreien Aluminiumsalzen. Gegebenenfalls kann man diesen Lsgg. noch Di- oder Polyacrylsäureamide, die bas. Gruppen enthalten, zusetzen. Nach dem Trocknen der so behandelten Textilstoffe erhitzt man das Gut kurze Zeit bei Temp. über 100°. Die so erhältliche Ausrüstung ist außerordentlich wasser- u. waschbeständig; das imprägnierte Textilgut ist ferner dehnungsfest, reißfest u. außerordentlich reißfest im feuchten Zustande. An Hand einiger Ausführungsbeispiele sowie einer zahlenmäßigen Zusammenstellung bzgl. der Eigg. von nicht imprägniertem u. erfindungsgemäß imprägniertem Textilgut wird das Verf. erläutert. (F. P. 895 712 vom 18/6. 1943, ausg. 1/2. 1945. D. Prior. 8/6. 1942.)

RAETZ. 8051

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken, Akt.-Ges., Deutschland, Verfahren zum Verbessern der textilen Eigenschaften von Erzeugnissen aus Hydratcellulose. Man behandelt Erzeugnisse aus Hydratcellulose, wie Kunstseide, Zellwolle usw., mit der — vorzugsweise essigsäure — Lsg. eines Kondensationsprod. auf Grundlage von Cyanamid u. Formaldehyd in Ggw. von freiem Formaldehyd u. einer geringen Menge von Ammoniumchlorid, wobei man den pH-Wert der Lsg. mittels Salzsäure zwischen 3,0 u. 3,5 einstellt, schleudert ab u. trocknet alsdann bei mäßig hoher Temperatur. Auf diese Weise wird die Quellungsfähigkeit der Textilfasern erheblich vermindert, ohne daß andere textile Eigg., bes. der Widerstand gegen Noppen, darunter leiden. (F. P. 895 792 vom 23/6. 1943, ausg. 2/2. 1945. D. Prior. 12/6. 1942.)

RAETZ. 8051

Hermann Schubert, Deutschland, Veredlung von Textilgut aus Hydratcellulose. Man tränkt die Ware mit einer Lsg., die harzliefernde Verb. oder Vorkondensate für Harze enthält, u. unterwirft hierauf das getränkte Gut einer Wärmebehandlung. Die Imprägnier-

fl. enthält außer den oben bezeichneten Ingredienzien noch ein oder mehrere in dem Bad unlösl., jedoch noch nicht gehärtete Harze in emulgiertem Zustand, die härtbar sind oder auch nicht. Die Imprägnierung mit diesen emulgierten Harzen kann auch dem Hauptimprägnierungsvorgang vorausgehen oder ihm folgen. Das Unlöslichmachen des Harzes erfolgt auf der Faser. (F. P. 904 339 vom 17/5. 1944, ausg. 2/11. 1945. D. Prior. 22/12. 1941.)

PROBST. 8051

Röhm & Haas G. m. b. H., Deutschland, *Waschechte Appretierung von Textilien aus hydrierter Cellulose (Herabsetzung der Quellbarkeit)*. Man imprägniert die Ware mit wss., sauer wirkende Katalysatoren enthaltenden Lsgg. von wasserlösli. Kondensaten, die aus Harnstoff (I), Acrolein (II) u. Formaldehyd (III) in saurem Medium unter Verwendung von 1 Mol I auf eine Gesamtmenge von 2—4 Mol II u. III hergestellt wurden, u. trocknet sie oberhalb 80°. Als Katalysatoren eignen sich z. B. AlCl₃; Metallfluoride u. ihre Mischungen mit Metallchloriden; saure Salze von seltenen Erden. Griffverbesserungsmittel, wie Polyacrylate, Polyvinylacetale, I—III-Harze oder I—II-Harze, Melaminkondensationsprodd., Latex, Proteine, Superpolyamide u. a. mehr können gleichzeitig angewendet werden. — Z. B. erhitzt man 240 (Teile) I mit 60 W., 0,2 Eisessig u. 56 II 30 Min. auf 80°, worauf ein p_H von 4,2 herrscht. Dann kondensiert man das viscose Öl mit 1216 III (40 vol.-%ig.) bei p_H 4,8, erwärmt in 10 Min. auf 80°, hält 30 Min. bei dieser Temp., neutralisiert mit nNaOH, dampft im Vakuum bis zu einem Geh. von 70% an Trockensubstanz ein. Zu 50 (Teilen) der konz. Lsg. gibt man ein Gemisch von AlCl₃ u. ZnCl₂ (1:1) u. 950 W., imprägniert mit dem Bad ein Zellwollegerewebe, trocknet bei 110—125°. Die Ware hat baumwolleartigen Griff, u. ihr Quellvermögen ist um 50% vermindert. — Weitere Beispiele. (F. P. 896 878 vom 30/7. 1943, ausg. 6/3. 1945. D. Prior. 13/8. 1942.)

DONLE. 8051

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, *Veredlung von Fäden, Bändchen, Häutchen und anderen geformten Gebilden*, die aus Reaktionsprodd. hochpolymerer Verbb. mit mehreren ungesätt. Bindungen u. anorgan. Säuren bzw. Säureanhydriden hergestellt worden sind. Künstliche Gebilde, bes. Fäden u. Filme, die aus Lsgg. hochpolymerer Verbb. mit mehreren Doppelbindungen nach dem Naßspinnverf. in anorgan. Säurebädern erhalten worden sind, erfahren namentlich hinsichtlich ihrer Reißfestigkeit eine wesentliche Verbesserung, wenn sie mit organ. oder anorgan. Basen oder mit Ricinusöl nachbehandelt werden u. dieser Nachbehandlung gegebenenfalls eine Erhitzung des Gutes angeschlossen wird. (F. P. 902 016 vom 17/2. 1944, ausg. 16/8. 1945. Holl. Prior. 21/10. 1940.)

PROBST. 8053

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, *Herstellung von Fäden, Fasern, Bändchen und Häutchen*. Man läßt Verbb. mit erhöhtem Mol.-Gew. u. mehreren Doppelbindungen, z. B. Polymerisationsprodd. des Butadiens, seiner Homologen u. Derivv., wie Methyl-, Dimethylbutadien, Pentadien, Chloropren, Copolymere aus Gemischen dieser Körper u. Copolymere aus diesen Körpern mit anderen organ. Stoffen, Polymere des Acetylen, Copolymere aus Acetylen-KW-stoffen u. Butadien-KW-stoffen, z. B. Copolymere aus Vinylacetylen u. Butadien, Naturkautschuk, Guttapercha, Balata u. seine Derivv., Copolymere mit Alkylenen, wie Isobutylen, mit Vinylverbb., wie Styrol u. Vinylchlorid, Acrolein, Methylisopropenylketon u. Vinyläthyläther, denen Weichmacher zugesetzt sein können, mit anorgan. Säuren oder Säureanhydriden reagieren. Hierfür kommen in Frage: SO₃, P₂O₅, N₂O₅, die diesen Oxyden entsprechenden Säuren oder ihre wss. Lsgg., ferner H₂S, HCl u. HBr. Die Einw. der Säuren erfolgt während oder nach der Formgebung, nachdem bereits eine bestimmte Orientierung des Fadens oder des betreffenden anderen geformten Gebildes stattgefunden hat. Man löst z. B. 2,4 kg weichgemachten Kautschuk unter Rühren in 20 Liter trockenem Bzl. u. 11 Liter peroxyd-freiem Diisopropyläther, fügt nach der Filtrierung der Kautschuklsg. 240 g Tetralinperoxyd zu u. spinnnt unmittelbar nach der Lsg. durch eine 24-Lochdüse mit einem Lochdurchmesser von 0,09 mm in einen Spinntrichter, in dem sich 16 g SO₂ pro Liter W. befinden, Temp. 10°, Austrittsgeschwindigkeit 15 m/min. (F. P. 902 496 vom 8/3. 1944, ausg. 31/8. 1945. Holl. Prior. 9/4. 1943.)

PROBST. 8053

Thüringische Zellwolle Akt.-Ges. und Zellwolle & Kunstseide-Ring G. m. b. H., Deutschland, *Unlöslichmachen von Hochmolekularen* mit reaktionsfähigen OH- u./oder Aminogruppen oder Gegenständen wie Fäden, Filmen, Bändern daraus durch Behandeln der Hochmolekularen (Cellulose, regenerierte Cellulose, entsprechende Cellulosederivv., Polyvinylalkohol, teilweise verätherteter Polyvinylalkohol, Albuminoide aller Art wie Casein, Sojaalbumin) mit Lsgg. von Methylloxanthogenaten, worauf man die Reaktionsprodd. schließlich zers. u. die erhaltenen Prodd. eventuell erhöhter Temp. aussetzt. — Man gibt zu frischer Viscoselsg. 4% (berechnet auf Cellulosegeh.) einer alkal. Dimethylol-p-kresoloxanthogenatlösung. Nach Reifung verspinnnt man u. trocknet wie üblich. Der Faden ist durch die Behandlung gegen W. unempfindlicher geworden. — Man behandelt

Fäden oder Folien aus Regeneratcellulose, Albumin oder Polyvinylalkohol mit Methylloxanthogenatlsgg., danach kurz mit einem sauren Bad, wäscht u. trocknet bei höherer Temperatur. — Man läßt trocknes Milcheasein in 1,5%ig. NaOH-Lsg. quellen, stellt daraus eine 20%ig. Lsg. her u. gibt zu 50 (g) dieser Lsg. 3 50%ig. NaOH-Lsg. u. 3 CS₂ unter starkem Rühren. CS₂ kann auch zuerst zugesetzt werden. Zu diesem Casein-xanthogenat gibt man eine 10%ig. wss. Lsg. von Dimethylolharnstoffxanthogenat u. spinnet. Die fertigen Fäden werden zweckmäßig mit einem HCHO-Bad nachbehandelt. — Als Xanthogenate (I) sind genannt Methylen-di-I (aus HCHO-Hydrat u. CS₂), Di- oder Trimethylolphenol-I, Dioxydimethyloldiphenylmethan-I, 2,6-Dimethylol-m-kresol-I, 2,6-Dimethylol-4-chlorphenol-I, 4-Methylol-2,6-xylenol-I, das Reaktionsprod. aus Mono- oder Dimethylolharnstoff u. I ebenso wie die niederen Polymeren aller dieser Methylolverbindungen. (F. P. 899 372 vom 3/11. 1943, ausg. 29/5. 1945. D. Prior. 26/8. 1942.)

PANKOW. 8053

Soc. Rhodiaceta, Frankreich, *Behandlung von Textilgut aus Vinylpolymeren*. Um ein Ausfransen von Geweben aus Vinylpolymeren zu vermeiden, unterwirft man die Randpartien der Gewebe einer therm. u./oder quellenden Behandlung. Man kann die Gewebe auch mittels eines Drahtes oder Messers oberhalb des Erweichungspunktes der Vinylpolymeren, welche den Aufbaustoff der Gewebe bilden, schneiden. (F. P. 902 603 vom 13/3. 1944, ausg. 5/9. 1945.)

PROBST. 8053

Soc. Rhodiaceta (Erfinder: René-Émile-Fernand Stuchlik), Frankreich, *Verfahren zum Entfärben von geformten Gebilden aus Polyvinylchlorid*. Fäden, Fasern, Haare, Filme, Röhrchen, Bänder, auch Rundstuhllware u. Gewebe aus Polyvinylchlorid erfahren durch die Einw. eines Gemisches von HNO₃ u. HCl eine ausgezeichnete Aufhellung. Verwendet werden z. B. Gemische, die 1 Vol. HNO₃ von 38° Bé u. 3 Vol. HCl von 20° Bé enthalten. (F. P. 913 939 vom 10/9. 1943, ausg. 24/9. 1946.)

PROBST. 8053

Voilerie Générale, Frankreich, *Eigenschaftsverbesserung von Filmen hinsichtlich Elastizität und Wärmebildsamkeit durch Infrarotbestrahlung*. Man setzt Filme aus Vinylchlorid oder -chloracetat eine erfahrungsgemäß bestimmte Zeit der Einw. von infraroten Strahlen aus, wobei man durch eine Schutzvorr. dafür Sorge trägt, daß die Hitze den infraroten Strahlen vor Durchgang durch den Film genommen wird. (F. P. 897 661 vom 16/4. 1943, ausg. 28/3. 1945.)

PROBST. 8053

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung hochschmelzender Superpolyester*. Man behandelt Tetramethylenterephthalsäurepolyester (I) in der Hitze (200—240°, 1½—3 Stdn.) mit Diisocyanat (Tetra-, Hexa-, Dekamethylendiisocyanat, 3-Methylhexan-1,6-, p-, m-Phenyl-, m-Toluyldiisocyanat, Cyclohexan-1,4-, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, Diphenylhexamethylenbiscarbamat, Sebacinäurediazid, Isophthalsäurediazid); die I sind nur etwas oder mittelstark kondensiert. Die Mischkondensation mit anderen Glykolen wie Hexandiol-1,6 u. anderen Säuren wie Adipin- oder Sebacinäure, gibt den Endprodd. eine breitere thermoplast. Spanne bzw. setzt den F. herab. — Uran gibt zu einer Lsg. von 4 Mol Terephthalsäurechlorid, das durch Dest. gereinigt ist, in der dreifachen Benzolmenge, tropfenweise 5 Mol Butandiol-1,4 in 12 Mol Pyridin. Abscheidung eines festen Reaktionsproduktes. Die erhaltene Paste wird allmählich auf 150° erwärmt, wobei überschüssiges Bzl. u. Pyridin abdest. werden. Man extrahiert mit W. von 60°. Fast farbloses Prod.; F. 205—206°. Es wird mit 8,25% m-Toluyldiisocyanat 2 Stdn. unter N₂ bei 250° gerührt, die M. wird allmählich stark viscos, F. 201—202°. Sie kann aus der Schmelze zu Fäden versponnen werden, die durch Kaltstrecken orientiert werden. Man verarbeitet die Fäden zusammen mit Wolle zu Gewebe. Sie dienen zur Herst. von Kunstborsten u. elektr. Isolierungen. Isododecylphenol, Bis-β-chloräthylsebacin- oder Ditetrahydrofurfuryl-thiobuttersäureester dienen als Weichmacher. (F. P. 895 812 vom 24/6. 1943, ausg. 5/2. 1945. D. Prior. 1/7. 1942.)

PANKOW. 8053

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Kontinuierliche Polymerisation von Lactamen mit mehr als 6 Ringgliedern* in Ggw. von Reaktionsbeschleunigern, wie ω-Aminocarbonsäuren oder ihren Derivv. (Estern), formylierten Aminosäuren, Urethancarbonsäuren u./oder Diaminen u. Dicarbonsäuren u. ihren Salzen, formylierten Diaminen, Dicarbonsäureestern, Diurethanen usw., zu Polyamiden, dad. gek., daß das monomere Lactam zusammen mit den Beschleunigern kontinuierlich einem auf Reaktionstemp. erhitzten Behälter zugeleitet wird, in dem die M. in sehr kurzer Zeit ohne Anwendung von Über- oder Unterdruck polykondensiert wird, worauf das Prod. durch eine oder mehrere Pumpen oder endlose Förderschnecken kontinuierlich entfernt wird, wenn der hochpolymere Zustand erreicht ist. Man kann den Reaktionsraum senkrecht anordnen u. die Schmelze von unten nach oben fördern. Das geschmolzene Polymerisat läßt sich unmittelbar anschließend auf Folien, Fäden usw. aus der Schmelze verarbeiten. Geeignete Lactame sind

u. a. diejenigen von 6-Aminocapron-, 7-Aminoheptan- u. 9-Aminononansäure. — Beispiele für die Polymerisation von *ε*-Caprolactam in Ggw. von Hexamethylen-diammonium-adipinat. — Vorrichtungen. (F. P. 904 088 vom 5/5. 1944, ausg. 25/10. 1945. D. Prior. 24/11. 1942.) DONLE. 8053

Süddeutsche Zellwolle Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Monoacyl- und Monoalkylderivaten aliphatischer oder aromatischer Diamine* durch therm. Zers. von Biderivv. der Diamine, gegebenenfalls in Ggw. von Katalysatoren u. inerten Gasen bei verminderterem Druck. Die Dissoziation wird dadurch auf der Stufe des prim. Substitutionsprod. angehalten, daß dieses schnell aus dem Dampfraum entfernt wird, z. B. durch rasche Dest. mit Hilfe einer Zirkulationspumpe, durch eine Vergrößerung der akt. Oberfläche während der Dest. u./oder der Geschwindigkeit des Trägergases. — Z. B. erhitzt man *Hexamethylen-diformamid*, F. 103—105°, in N₂-Atmosphäre bei 1 mm Hg auf 270°, wobei fast das gesamte Diamid als farbloses, allmählich kryst. Öl übergeht. Dieses enthält bis zu 60% d. Th. *Hexamethylenmonoformamid* (Phenylureid, F. 89—91°) u. kann in salzsaurer Lsg. durch Extraktion mit organ. Lösungsmitteln leicht abgetrennt werden. — Ausgangsstoffe für die *Herst. von Polyamidfasern*. (F. P. 903 375 vom 14/4. 1944. ausg. 1/10. 1945. D. Prior. 13/5. 1943.) DONLE. 8053

—, *Verfahren zur Herstellung hochkondensierter Polyamide aus Diaminen und Dicarbonsäuren*. Das Verf. ist dad. gek., 1. daß man ein oder mehrere Diamine mit mindestens einem freien H-Atom an jedem Stickstoffatom, welche die Aminogruppe an je ein aliph. C-Atom gebunden enthalten u. eine Radikallänge von mindestens 6 aufweisen, u. eine oder mehrere Dicarbonsäuren u./oder ihre amidbildenden Abkömmlinge mit einer Radikallänge von mindestens 5 oder weniger als 4 in annähernd äquimol. Mengen miteinander auf amidbildende, vorzugsweise 120—290° betragende Temp. erhitzt, u. zwar zum mindesten so lange, bis beim Berühren der Oberfläche einer geschmolzenen Probe mit einem Stabe u. Hinwegziehen desselben eine kleine Menge der M. an dem Stabe haftet u. unter Fadenbdg. in Verb. mit der Hauptmenge der Schmelze bleibt, ohne zu reißen, oder so lange, bis die wahre Viscosität des Erzeugnisses auf mindestens 0,4, vorzugsweise auf mindestens 0,5 gestiegen ist; — 2. daß man Nebenerzeugnisse, wie A., W. oder Chlorwasserstoff, während des Verlaufs der Rk. entfernt; — 3. daß man die Rk. in Ggw. eines indifferenten Lösungsm., vorzugsweise eines einwertigen Phenols, durchführt; — 4. daß man die Rk. unter Ausschluß von Sauerstoff durchführt; — 5. daß man die Rk. zeitweise unter Druck durchführt. (D. R. P. 749 747 Kl. 39c vom 18/5. 1935, ausg. 5/12. 1944. A. Prior. 2/1. 1935.) PROBST. 8053

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von hochmolekularen linearen Polyamiden*. Das Verf. ist dad. gek., 1. daß man am Amino- oder Iminostickstoff formylierte oder acetylierte Abkömmlinge von ω -Aminocarbonsäuren mit einer Kette von mindestens 5 Atomen zwischen der Amino- u. der Carboxylgruppe bzw. deren in der Carboxylgruppe abgewandelte Derivv., ausschließlich der Lactame, genügend lange auf polyamidbildende Temp. erhitzt, wobei acylierbare Stoffe, wie W., A., NH₃, Amine, anwesend sein können bzw. beim Erhitzen der Acyllactame anwesend sein müssen; — 2. daß Dämpfe eines hydroxylhaltigen Stoffes, wie W. oder A., durch die Reaktionsmischung hindurchgeleitet werden; — 3. daß zunächst unter Überdruck in Ggw. von Stoffen erhitzt wird, welche die acylierbaren Stoffe, wie W. oder A., aus Zusatzstoffen während des Erhitzens entstehen lassen. — 1 Mol Acetylaminocapronsäure (F. 102°) wird z. B. in einem flachen Gefäß in Ggw. von $\frac{1}{400}$ Mol Hexamethylen-diamin erst 1 Stde. auf 200°, dann 8 Stdn. auf 240° erhitzt. Das Polyamid bildet sich unter Essigsäure-Abspaltung, es läßt sich zu sehr guten Fäden verspinnen. (D. R. P. 745 388 Kl. 39c vom 9/12. 1938, ausg. 7/12. 1944.) PROBST. 8053

Thüringische Zellwolle Akt.-Ges. und Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung fadenbildender Hochmolekularer* durch Rk. von Stoffen mit Aminogruppen mit mehr als 5% Überschuß an Stoffen mit COOH-Gruppen, die durch längere aliph. Ketten verbunden sind, u. Zusatz von substituierten Carbamin- oder Thiocarbaminsäurederivv. in einer den noch freien COOH-Gruppen äquivalenten Menge. — Man kondensiert 75 Mol.-% *Hexamethylen-diamin* mit 100 Mol.-% *Adipin-* u./oder *Pimelin-* u./oder *Kork-* u./oder *Azelain-* u./oder *Sebacinsäure* 1—2 Stdn. bei 180—240°, bis sich kein W. mehr abscheidet. Man gibt zu dem Polyamid 25—30 Mol.-% *Tetramethylen-* oder *Hexamethylen-diurethyl-* oder *-diurethan* u. erhitzt weiter 1 Stunde. Aus der geschmolzenen Superpolyamidmasse kann man Fäden ziehen. — Andre Diurethane u. Diurethylane, Tetramethylen-, Pentamethylen- u. Hexamethylen-diharnstoffe oder -dithioharnstoffe können angewandt werden. Da diese Stoffe leichter als Diamine mit COOH-Gruppen reagieren, wird hierdurch die Superpolyamidherst. erleichtert. (F. P. 889 795 vom 12/1. 1943, ausg. 19/1. 1944. D. Prior. 5/1. 1942.) PANKOW. 8053

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Antikristallisationsmittel für lineare Polyurethane*, die aus dem Schmelzbad heraus geformt werden, bestehend aus Stoffen, die in Bzn., Bzl., A. u. W. lösl. sind u. deren Kp. über der Behandlungstemp. des Polyurethans (I) liegt; genannt sind *Caprolactam*, *Pyrrolidon*, *Butyrolacton*, *Pentaerythrit-diformaldehydacetal* (II), *Di-* bzw. *Triglykoldicyanäthyläther*, die in Mengen von ca. 4 bis 10% angewandt u. nach der Formgebung durch Behandlung mit W. oder Wasserdampf wieder ausgewaschen werden können. — Man mischt 100 (Gewichtsteile) eines pulverförmigen Polymeren aus 1.6-Hexandiisocyanat u. 1.4-Butandiol mit 10 II, schm. unter O₂-freiem N₂ u. spinn. Durch den genannten Zusatz wird die Kristallisation von I beim Lagern dadurch zugleich ein Sprödwerden des Harzes vermieden. (F. P. 899 198 vom 27/10. 1943, ausg. 23/5. 1945. D. Prior. 29/7. 1942.) PANKOW. 8053

Rudolf Signer, Schweiz, *Konservierung von Eiweißlösungen*. Es wurde gefunden, daß die geringe Haltbarkeit von alkal. Eiweißlsgg., die zu Fäden versponnen werden sollen, nur durch eine Infektion durch Lösungsreste verursacht wird, die an den Wänden der Röhrenleitungen u. sonstigen App. hängenbleiben, weil sie dort infolge der durch größere Reibung verursachten langsameren Durchflußgeschwindigkeit länger zurückgehalten werden. Es ist deshalb nötig, nicht nur nach jeder Arbeitsperiode, sondern auch während des Verspinnens diese Lösungsreste öfters zu entfernen. Die App. muß deshalb so eingerichtet werden, daß alle Teile von innen leicht zugänglich sind. (F. P. 904 962 vom 9/6. 1944, ausg. 21/11. 1945. D. Prior. 21/6. 1943.) KALIX. 8053

Rudolf Signer, Schweiz, *Steigerung der Trocken- und Naßfestigkeit von Eiweißfasern*. Aus alkal. Lsg. trocken gesponnene Eiweißfasern, die in Säurebädern alkalifrei gemacht worden sind, behandelt man zunächst mit einer Chromlsg. u. hierauf mit Chromlacke bildenden Farbstoffen, z. B. mit Azo- oder Oxazinfarbstoffen, wobei man dem Färbegrad etwas HCHO zugeben kann. (F. P. 905 010 vom 13/6. 1944, ausg. 22/11. 1945. D. Prior. 16/3. 1946.) PROBST. 8053

Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung von geformten Gebilden, wie Fäden, Fasern, Borsten, Filme und Blätter, aus Kartoffeleiweiß*, das entweder ausschließlich oder nur teilweise als Aufbaustoff dient, gegebenenfalls nachdem zuvor mit Säuren nicht fällbare Bestandteile abgetrennt worden sind. (F. P. 901 030 vom 7/1. 1944, ausg. 16/7. 1945. D. Prior. 9/1. 1943.) PROBST. 8053

* **Sarah N. McGeoch und Imperial Chemical Industries Ltd.**, *Erdnußeiweiß*. Viscose Alkalislsg. von beträchtlicher Globulinkonz., wie sie zur Herst. von künstlichen Eiweißfasern durch Naßspinnen verwendet werden, gewinnt man aus Erdnußglobulin durch Ausziehen der Globuline aus zerkleinertem Erdnußgut, das keine wesentlichen Mengen von Schalenbruchstücken enthält, mit einer verd. alkal. Lsg. von einer Konz., die während des Ausziehens der Globuline einem p_H-Wert von mindestens 11,0 entspricht. Der alkal. Auszug wird alsdann von den ungelösten Bestandteilen abgetrennt u. einer zur Fällung der Globuline geeigneten Behandlung unterworfen. (E. P. 570 908, ausg. 27/7. 1945.) RAETZ. 8053

Armstrong Cork Co., Lancaster, übert. von: **Paul O. Powers**, Manheim Township, Pa., V. St. A., *Linoleumherstellung*. Die Linoleummasse wird zur Verkürzung ihrer Härtezeit von 20—24 auf 11—12 Tage mit 1—10% eines Kondensationsprod. aus Aldehyden (I) u. Dioxybenzophenon oder Di-(oxyaryl)-methan mit der allg. Formel HO·C₆H₄·CRR₁·C₆H₄·OH gemischt. Hierin bedeuten R u. R₁ H-Atome, Halogenatome oder Alkylgruppen; R u. R₁ können auch gleich sein oder zusammen eine alicycl. Gruppe bilden, ferner können die Kerne durch Halogenatome, Alkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder OH-Gruppen so substituiert sein, daß 2 H-Atome an jedem Kern unsubstituiert bleiben. Die Kondensation wird mit 3—4 Mol Form-, Acet-, Benz- oder Furfuraldehyd ausgeführt oder mit aldehydabgebenden Verb. wie Hexamethylentetramin. — Statt dieser Kondensationsprod. können auch solche aus I u. einem Aminotriazin mit prim. Aminogruppe, z. B. Melamin, 2.4.6-Triäthyl-, 2.4.6-Triphenyl- oder 2.4.6-Trihydrazinotriamino-1.3.5-triazin, ferner mit Melam, Melem, Ammelin, Ammelid, Formoguanamin, schließlich mit kernsubstituierten Triazinen wie 2-Chlor-4.6-diamino- u. 2-Phenyl-4-amino-6-oxy-1.3.5-triazin verwendet werden. (A. PP. 2389 078 vom 20/8. 1942 u. 2389 079 vom 16/11. 1943, beide ausg. 13/11. 1945.) KALIX. 8063

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

J. Howard Thompson, *Aufbereitung von Hochofenkoks bei der Kaiser-Steel Co.*, Fontana, California. (Blast Furnace Steel Plant 34. 229—30. Febr.; 350—54. März; 475—79. April 1946.) HABEL. 8144

Karl Begrich, *Gasnachreinigung mit Wasserverschluß in der Brennzonen von Tunnelöfen*. Die keram. Industrie benutzt für ihre Vor- u. Gutbrände vorwiegend Tunnelöfen,

welche vielfach mit Steinkohlen- oder Braunkohlengeneratorgas betrieben werden. Das bedingt neben der besonderen Reinigung des Gases von Teerbestandteilen u. Schwelwasser am Generator noch eine Gasnachreinigung von Staub u. ähnlichen Verunreinigungen kurz vor Eintritt in die Brennerdüsen am Tunnelofen. Vf. beschreibt einen prakt. erprobten App. an Hand von 3 Figuren. (Arbeitsschutz 1944. 39—40. 25/3. Döbeln.)

GRIMME. 8164

Léon Jacque, Jean Givaudon, Paul Schmitt und Robert Delion, Darstellung reiner paraffinischer Kohlenwasserstoffe durch Feinstdestillation synthetischer Benzine. Vff. stellten aus einem hydrierten FISCHER-Bzn. (Siedebereich 40—170°, D. = 0,688) durch Feinstfraktionierung ein Destillat her, das zu 8—9 (%) aus n-Pentan, 22—23 aus n-Hexan, 20—25 aus n-Heptan, 20—22 aus n-Octan u. 10—15 aus n-Nonan bestand. Durch anschließende Behandlung der einzelnen Fraktionen mit H₂SO₄ u. Redest. erhalten sie die KW-stoffe in großer Reinheit (Analysentafel). Hexan kann als Füllungsmittel (auch analyt.) für Asphalt in Ölen verwandt werden, wobei es dem bisher benutzten PAe. überlegen ist. Heptan wird als Mischkomponente bei der Octanzahlbest. empfohlen. — Das Verf. soll von der Ges. COURRIÈRES-KUHLMANN in Harnes großtechn. ausgewertet werden. (Rev. Inst. franç. Pétrole Ann. Combustibles liquides 1. 137—40. Dez. 1946.) ECKSTEIN. 8200

Jaroslav Ludmila, Herstellung von Motortreibstoffen aus Produkten der Fischer-Tropsch-Synthese. Vortrag. (Chem. Listy Vědu Průmysl 37. 262—68. 10/11. 1943.) ROTTER. 8204

Walter Reuschle, Die Emulsionsschmierung mit Maschinenöl-Emulsionen, Hochdruckcompressorenöl-Emulsionen, Zylinderöl-Emulsionen und Emulsionsfetten. Bei den Emulsionsschmierstoffen handelt es sich um W.-in-Öl-Emulsionen, hergestellt aus 50 Teilen W. u. 50 Teilen Öl unter Verwendung eines Emulgators. Die Öl-Emulsionen sind zähfl. u. haben Filmbildungsvermögen wie Mineralöle, die Emulsionsfette zeigen die gleichen Eigg. wie verfeinertes mineral. Fett. Die Herst. von Emulsionen bestimmter Zähigkeitslage ist schwierig. Diese ist bedingt durch Art u. Verteilung des Emulgators, der Emulgierintensität u. der Herstellungstemperatur. Genaue Einhaltung der Herstellungsbedingungen u. Überwachung der Viscosität während der Herst. sind deshalb erforderlich. Die hergestellten drei Typen Maschinenöl-Emulsionen werden nach ihrer Zähigkeit gegen entsprechende Maschinenöle ausgetauscht. Sie werden eingesetzt für allg. Maschinenschmierung (Lagertemp. bis 50°) bis zur Verwendung in Großgasmaschinen u. Kolbencompressoren mit erhöhter Endtemperatur. Hochdruckcompressorenöl-Emulsion wird überall bei stark erhöhter therm. Beanspruchung verwandt. Zylinderöl-Emulsionen werden für Satt- u. Heißdampftrieb gebraucht bei Temp. bis 250° bzw. 300°. Emulsionsfette sind an Stelle von STAUFFER-Fett bei nicht höherer Lagertemp. als 60° zu verwenden. Es wird auf die umfangreiche Verwendung dieser Fette bereits vor dem Kriege im Bergbau hingewiesen. Eine Mischung aus Emulsionsfett u. Sattdampf-Zylinderöl-Emulsion eignet sich zur Schmierung langsam laufender, schwerer Getriebe. Bei der Regenerierung von Altemulsionen müssen grob beigemisches W. u. Fremdstoffe abgeschieden werden. Bei ihrer Wiederverwendung werden sie entweder mit Frischemulsion vermischt für den ursprünglichen Zweck oder aber allein für geringere Zwecke als ursprünglich zum Einsatz gebracht. Die Emulsionsschmierung ist überall dort angebracht, wo der Schmierstoff verloren geht; bei Kreislaufschmierung ist ihr Einsatz nur unter besonderen Bedingungen angebracht. Auch in einigen anderen Fällen ist an eine Verwendung der Emulsionsschmieröle nicht zu denken. Bei sinngemäßem Einsatz lassen sich Ersparnisse bis zu 50% an Mineralöl erzielen. (Stahl u. Eisen 65. 14—19. 3/1. 1945. Gleiwitz.) EDLER. 8220

E. Vellinger, Die Bestimmung leichter Kohlenwasserstoffe im Bohrschlamm. Das Verbuert auf der Entgasung des Schlammes durch Evakuieren, Verdünnen der gasförmigen KW-stoffe mit Luft, Verbrennen an einer auf Rotglut erhitzten Pt-Spirale u. Messung der Kontraktion. Eine automat. Registriervorr., die auf dem gleichen Prinzip aufgebaut ist, besteht aus 2 erhitzten Pt-Spiralen, von denen die eine als Verbrennungsspirale, die andere als Vergleichsspirale dient. Beide sind mit einer WHEATSTONEschen Brücke verbunden. Die durch die Verbrennung hervorgerufene Temperaturerhöhung bewirkt eine Steigerung des elektr. Widerstandes des Drahtes, die leicht an der Brücke zu messen ist. Eine andere Vorr. mit selbsttätiger Aufzeichnung benutzt die Änderung der elektr. Leitfähigkeit einer Ba(OH)₂-Lsg. durch Einleiten der CO₂-haltigen Verbrennungsgase. — 4 Abbildungen. (Rev. Inst. franç. Pétrole Ann. Combustibles liquides 1. 141—44. Dez. 1946.) ECKSTEIN. 8252

W. T. Ziegenhain, Leistungsfähigkeit gegen Octanzahl. Die Reklame mit hohen Octanzahlen des angebotenen Bzn. ist irreführend, da diese kein Maß für die vom Fahrer auf der Straße feststellbare Leistungsfähigkeit sind. Große Firmen gehen daher dazu über, Benzine nach ihrer Leistung im Wagen einzustellen u. die Octanzahl nur zur Betriebskontrolle zu benutzen. — Die steigende Kompression stellt wachsende Anforderungen ans Bzn.;

bei einem Kompressionsverhältnis 4,2 : 1 macht eine Ölkohleschicht von $\frac{1}{16}$ in. nur 5% des Vol. im oberen Totpunkt aus; bei 7,0 : 1 dagegen schon 9%, was eine um 15 Punkte höhere Octanzahl erfordert. (Oil Gas J. 38. Nr. 40. 26. 15/2. 1940.) LECKE. 8254

M. W. Kellogg Co., Jersey City, N. J., und Process Management Co., Inc., Wilmington, Del., übert. von: **Robert F. Ruthruff, Chicago, Ill., V. St. A., Cracken von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen**, bes. von Gasöl in Dampfform mit einem $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator, welcher hergestellt wird aus einer Na-Silicat-Lsg. durch Zusatz von einem hydrolysierbaren Al-Salz u. einer Säure, in einer solchen Menge, daß das Na-Silicat dabei neutralisiert wird. Der entstandene Nd. wird frei von lösl. Substanzen gewaschen. Das Molverhältnis von SiO_2 : Al_2O_3 liegt bei ca. 10—12 : 1. — 250 cm³ einer Na-Silicat-Lsg. (D. 1,413) mit 30% SiO_2 -Geh. wird mit 315 cm³ W. verd. u. danach mit einer Lsg. von 55 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in 500 ccm W. bei 50° verrührt. Der entstandene Nd. wird abfiltriert u. mit W. mehrfach gewaschen u. bei 212° F (106° C) getrocknet. — Mit dem erhaltenen Katalysator wird Gasöl (Kp. 482—748° F [250—398° C]) bei 850° F (454° C) gerackct. Man gewinnt dabei ein Gasolin, welches als *Motortreibmittel* dient. (A. P. 2 391 481 vom 21/11. 1939, ausg. 25/12. 1945.) F. MÜLLER. 8201

Standard Oil Development Co., übert. von: **Henry J. Ogorzaly, V. St. A., Katalytische Umwandlung von Kohlenwasserstoffölen in Gw.** eines festen u. fein verteilten Katalysators, bes. zur Durchführung von Rkk., wie Cracken, Reformieren, Dehydrieren, Polymerisieren, Isomerisieren, bei hohen Temp., wobei der fein verteilte Katalysator sich mit einem kohligen Nd. belädt, welcher in der Regenerierzone abgebrannt werden muß. Es ist vorgesehen, die Höhe der Schicht des fein verteilten Katalysators in Abhängigkeit von der Wirksamkeit des Katalysators zu regeln derart, daß mit dem Nachlassen der Aktivität die Schichthöhe des von dem Öl durchströmten Katalysators vergrößert wird. Das Verf. arbeitet ununterbrochen, wobei der fein verteilte Katalysator abwechselnd die Reaktions- u. anschließend die Regenerierzone durchwandert. Das Verf. ist bes. für das Cracken von KW-stoff Ölen geeignet. — Zeichnung. (F. P. 913 792 vom 29/8. 1945, ausg. 19/9. 1946. A. Prior. 18/6. 1943.) F. MÜLLER. 8201

Standard Oil Development Co. und Lloyd D. Wier, V. St. A., Katalytische Umwandlung, z. B. Spaltung, von Kohlenwasserstoffen mit einem fein verteilten Katalysator (mit Säure behandeltem Bentonit u. dgl.), wobei aus den gasförmigen Reaktionsprodd. in einer Waschzone nur die hochsd. KW-stoffe derart abgeschieden werden, daß die Katalysator-Teilchen gereinigt werden u. einen Brei bilden; daß die Katalysator-Teilchen dann isoliert werden, z. B. in einer DORR-Eindickungsvorr., u. wieder in das Verf. zurückgelangen. Die dabei nicht kondensierten Dämpfe werden in Bzn. u. ein Öl, das man in die Reaktionszone zurückschickt, fraktioniert. Die D. des Katalysators beträgt z. B. 160—480 kg/m³; das Verf. arbeitet unter Anwendung der Fluidifikationstechnik. Die Regenerierung erfolgt in kontinuierlicher Form bei Temp. von 537—648°. — Vorrichtungen. (F. P. 914 124 vom 7/9. 1945, ausg. 30/9. 1946. A. Prior. 21/3. 1944.) DONLE. 8201

Standard Oil Development Co., übert. von: **Charles E. Hemminger und Charles W. Tyson, V. St. A., Katalytische Umwandlung von Kohlenwasserstoffen**, bes. von Schwerölen u. Rückstandsölen, welche von den leichter sd. Anteilen beim Fraktionieren befreit worden sind. Z. B. wird Gasöl (Kp. 230—450° C) mit einem Katalysator gerackct, welcher aus säurebehandelten Bentonitonen oder aus synthet. Gelen von SiO_2 u. Al_2O_3 oder aus Gelen von SiO_2 u. MgO besteht. Der Katalysator hat eine Maschenfeinheit von 200—400. Die Umsetzung geschieht bei ca. 480° unter Ausnutzung der beim Regenerieren des Katalysators frei werdenden Wärme, welche gleichzeitig das Gasöl verdampft u. in der Reaktionszone auf 470—480° bringt. — Zeichnung. (F. P. 915 064 vom 25/9. 1945, ausg. 25/10. 1946. A. Prior. 22/11. 1940 u. 25/3. 1943.) F. MÜLLER. 8201

Louis Albert Terrier, Frankreich, Herstellung von synthetischen Kohlenwasserstoffen, wie Motortreibmitteln oder Schmiermitteln, durch katalyt. Hydrierung bzw. Red. von Kohle, Kohlendgasen, Kohlenoxyden oder Kalkofengasen unter Zuhilfenahme von Strahlen aller Art. Hierfür kommen z. B. in Betracht Lichtstrahlen u. elektr. Strahlen, welche von einer Metaldampfröhre (z. B. K oder Se) ausgesendet werden, ferner elektr. Strahlen, die von einem elektromagnet. Oscillator ausgehen, oder elast. elektromagnet. Schwingungen, welche von einem Vibrator ausgehen, der durch einen Oscillator betrieben wird. Diese verschied. Strahlungsarten können gegebenenfalls kombiniert oder auch abwechselnd angewandt werden. Der bei der Rk. verwendete H_2 wird durch die Einw. eines Atom- oder Molekülvibrators aktiviert, z. B. mittels eines piezoelektr. Quarzkrystals, welcher durch einen elektr. Oscillator erregt wird. — Als Katalysatoren kommen Metalle oder Verbb. derselben in Betracht. Bei Verwendung von Pt, Pd, Ni, Co oder ihren Derivv. entstehen bes. acycl. u. alicycl. KW-stoffe, u. bei Verwendung von V u. Al sowie von AlCl_3 ent-

stehen cycl. u. alicycl. KW-stoffe. — Bei der thermoelekt. Behandlung von CaCO₃ entsteht zunächst CO₂, welches in CO u. durch weitere Hydrierung in KW-stoffe übergeführt wird. Das CO wird dabei mit elektrolyt. gewonnenem u. akt. H₂ in Ggw. von Ni, Co oder Pd unter der Wrkg. einer elektr. Entladungsröhre umgesetzt. (F. P. 906 388 vom 10/9. 1942, ausg. 4/1. 1946.)

F. MÜLLER. 8201

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: **Raphael Rosen**, Elizabeth, und **Ober C. Slotterbeck**, Rahway, N. J., V. St. A., *Polymerisation von Isobutylene*. Man leitet eine an *Isobutylene* reiche C₃-Fraktion unterhalb 0° durch 75% ig. H₂SO₄, fügt etwas Diisobutylene hinzu, erwärmt 90—120 Min. auf 60—80°, trennt die Säure von dem entstandenen Polymeren, führt die Säure in den Arbeitsgang zurück u. dest. das Polymere. Man erhält *Triisobutylene* u. unverändertes Diisobutylene, das wieder verwendet wird. Die an Triisobutylene reichen KW-stoff-Gemische sind geeignet als Motortreibmittel u. bes. als sogenannte Sicherheitstreibmittel für Flugzeuge, da sie einen geringen Dampfdruck besitzen. Die trimere Fraktion kann auch außerdem mit einem akt. Nickelkatalysator hydriert werden, um das KW-stoff-Gemisch bes. als Sicherheitstreibstoff geeignet zu machen. Die Octanzahl des trimeren Prod. beträgt 99,4. — Zeichnung. (A. P. 2 396 753 vom 1/10. 1940, ausg. 19/3. 1946.)

F. MÜLLER. 8201

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Katalytische Polymerisation von Olefinen*, bes. in Gasform unter Gewinnung von fl. *Gasolin-KW-stoffen* bei möglichst tiefen Temperaturen. — Ein Gemisch von *Propylen* u. *Butylen*, welches gegebenenfalls noch gesätt. KW-stoffe enthält, wird in Ggw. von H₃PO₄ als Katalysator bei einer Anfangstemp. von 150—170° u. später bei 180—190° polymerisiert. Nachdem eine beträchtliche Menge polymerisiert ist, steigt die Temp. allmählich auf die übliche Polymerisationstemp. von 220—230°, bei welcher die Polymerisation zu Ende geführt wird. — Bei der Polymerisation von *Isobutylene* wird mit 70—90° begonnen, während die Anfangstemp. bei der Polymerisation von Äthylen bei 250—300° liegt. — Durch die Einhaltung einer tieferen Anfangstemp. wird eine Übersteigerung der Polymerisationstemp. u. ein vorzeitiges Unwirksamwerden des Katalysators vermieden. (F. P. 897 850 vom 7/9. 1943, ausg. 3/4. 1945. D. Prior. 23/9. 1942.)

F. MÜLLER. 8201

M. W. Kellogg Co., Jersey City, übert. von: **Edwin T. Layng**, Jersey City, und **Seymore Goldwasser**, East Orange, N. J., V. St. A., *Katalysator zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffen*, bes. zum Hydrieren, Dehydrieren, Reformieren u. Aromatisieren, bestehend zum größeren Teil aus dehydratisiertem Tonerdegel-Trägermaterial in Verb. mit einer kleinen Menge Cr₂O₃ u. Al₂O₃, welche auf der Katalysatoroberfläche als Rückstand eines therm. zers. Al-Salzes niedergeschlagen werden. — 400 (g) CrO₃ werden in dest. W. gelöst, so daß 1500 cm³ Lsg. erhalten werden. Mit dieser Lsg. werden 1500 einer akt. Tonerde von 8—14 Maschengröße bei 35 mm Druck getränkt. Dieses Verf. wird noch zweimal bei vermindertem Druck von 20 u. 10 mm ausgeführt. Nach Entfernung der überschüssigen Lsg. wird das Tonerdeprod. mehrere Tage an der Luft getrocknet u. danach 1 Stde. bei 1200° F in einem Muffelofen erhitzt. Dabei wird CrO₃ in Cr₂O₃ übergeführt. Der Katalysator enthält Cr₂O₃ : Al₂O₃ im Verhältnis 1 : 9. — In einem weiteren Beispiel wird das getrocknete Tonerdegel mit einer Lsg. von (NH₄)₂Cr₂O₇ getränkt u. nach dem Trocknen u. Zersetzen des Dichromats mit einer Lsg. von Al(NO₃)₃ getränkt u. getrocknet. Mit diesem Katalysator wird *East Texas Schwernaphtha* (Kp. 247—396° F) in Dampfform bei 932° F dehydriert u. aromatisiert. Das fl. Prod. enthält 56,6% aromat. KW-stoffe. — Aliphat. KW-stoffe mit 6 C-Atomen im Mol. werden dabei unter Ringschluß in aromat. KW-stoffe übergeführt. *n-Heptan* liefert *Hepten* u. *Toluol*. — Butan gibt *Buten*, oder Buten wird zu *Butadien* dehydriert. (A. P. 2 392 248 vom 8/8. 1942, ausg. 1/1. 1946.)

F. MÜLLER. 8201

Shell Development Co., V. St. A., *Katalysatoren für die Spaltung, Reformierung, Hydrierung, Dehydrierung, Cyclisierung, Aromatisierung, Alkylierung, Isoformierung, Polymerisierung, Desulfurierung von Erdöl-, Teerprodukten usw. nach dem Fluidifikationsverfahren (Rieselfließverfahren)*. Man verhindert den Zerfall der Katalysatorteilchen unter den optimalen Dimensionsbereich (100—200 μ), wenn man ihnen die Form von Kugeln gibt. Dies erreicht man dadurch, daß man eine koll. Suspension der akt. Katalysatorstoffe derart dispergiert, daß sie in der Suspension feine Tröpfchen bilden u. diese in einer geeigneten, z. B. auf 93—815° geheizten Atmosphäre stabilisiert. Die koll. Suspensionen können Hydrogele, Hydrosole, Gele oder Sole in anderen als wss. Medien sowie gelatinöse Ndd. u. dgl. sein. Die Katalysatoren können aus Oxyden, Sulfiden, Oxysulfiden von Fe, Cr, Bi, B, Al, Ga, Cu, Ni, Be, Ti, In, Zr, Th, Ce, Sc, V, Mn, Mg, Si, La, Ge, Sn, Ta, Mo, W usw. u. ihren Gemischen bereitet werden. Z. B. kann man das fl. oder gelatinöse Prod. als feinen Regen zerstäuben u. die Tröpfchen trocknen; in manchen Fällen ist es möglich, von einem Gel zu einem Sol oder von einem Sol zu einem Gel durch Zufügung eines geeigneten Peptisierungs- oder Koagulierungsmittels zu gelangen. Auch kann man

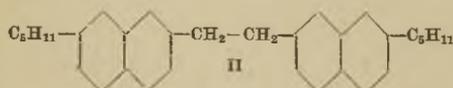
ein Sol in einer ein Koagulierungsmitel enthaltenden Atmosphäre zerstäuben u. dabei die Gelbildg. u. Trocknung in Kugelform in einem Arbeitsgang vornehmen usw. — Beispiele für die Herst. von Gelen von Al₂O₃, Silicagel, von Silicahydrosol usw. u. die Zerstäubung zu Kugelform. — Vorrichtungen. (F. P. 916 925 vom 5/11. 1945, ausg. 19/12. 1946.) DONLE. 8201

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Katalysator zum Cracken von Kohlenwasserstoffölen und zur Druckhydrierung von Kohle, Teerölen oder Mineralölen*, bestehend aus SiO₂ oder akt. Silicaten, welche auch als Trägermaterial für Katalysatoren dienen können. Die als Katalysatoren dienenden SiO₂- oder akt. Silicatprod. sollen eine solche Porengröße besitzen, daß mindestens 25%, gewöhnlich 30—60 Vol.-%, der Poren einen Durchmesser unterhalb 1 μm besitzen. — Ein homogenes SiO₂-Sol mit einem p_H von 3—4,5 wird mit W. gewaschen, wonach der p_H-Wert 3—5 beträgt, u. dann bei 200—300° getrocknet. Das erhaltene Kieselsäuregel enthält ca. 35% Poren mit einem Durchmesser von 0—1 μm, 35% Poren von 1—2 μm Durchmesser u. 30% von 2—43 μm Durchmesser. Dieses Prod. wird allmählich mit einer Lsg. von 2 g Al-Nitrat in 50 W. getränkt u. dann bei 120—180° getrocknet. Das trockne Gel wird in ein Reaktionsrohr gefüllt, welches unter Zuleiten von Stickstoff auf 450° erhitzt wird. Über den Katalysator leitet man dann bei 425° die Dämpfe eines *Mittelöles* vom Kp. 200—370°. Man erhält dabei 35—40% eines nichtklopfenden *Gasolins*. (F. P. 897 772 vom 2/9. 1943, ausg. 30/3. 1945. D. Prior. 1/12. 1938.) F. MÜLLER. 8201

Phillips Petroleum Co., Del., übert. von: **George R. Reading**, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Herstellung von porösen Aluminiumchloridkatalysatoren für die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen*, bes. zum Alkylieren, Isomerisieren, Cracken, Reformieren, Polymerisieren. AlCl₃ wird in einer inerten Gasatmosphäre bei Drucken bis zu 300 lbs./sq. in. geschmolzen u. darauf im Verlauf von 30 Min. auf Raumtemp. abgekühlt. Man erhält eine weiche plast. M., die sich leicht verformen läßt u. beim Stehen erhärtet. — 3 Blatt Zeichnungen. (A. P. 2 398 557 vom 23/2. 1942, ausg. 16/4. 1946.) F. MÜLLER. 8201

Standard Oil of Indiana, Chicago, Ill., übert. von: **Don R. Carmody**, Newton, Ia., *Klopffestes Motortreibmittel*, bes. für Flugzeuge, aus KW-stoff-Gasen u. Methanol durch die Kombination einer Alkylierung in fl. Phase u. einer Ätherifizierung. Dabei entsteht ein Treibstoff, welcher alkylierte KW-stoffe u. *Methyl-tert.-butyläther* enthält. (A. P. 2 391 084 vom 19/6. 1943, ausg. 18/12. 1945.) F. MÜLLER. 8205

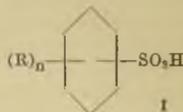
Standard Oil Development Co., übert. von: **Eugène Lieber** und **Aloysius F. Cashman**, V. St. A., *Herstellung von die Farbe von Schmierölen verbessernden Zusatzmitteln*, welche in den Schmierölen lösl. sind. Die Zusatzmittel geben den Schmierölen in der Durchsicht eine rötliche Farbe u. in der Aufsicht im reflektierenden Licht einen grünlichen Ton. — Die Zusatzstoffe bestehen aus einem Gemisch von gesätt. Monohalogeniden u. den entsprechenden ungesätt. Verbindungen. Man verwendet z. B. ein Gemisch aus äquimol. Mengen *Naphthalin* u. *Äthylendichlorid* (I), welchem man ca. 20 Gew.-% AlCl₃ berechnet auf die Menge von I, zusetzt, u. erwärmt das Gemisch auf 29,5°, wobei keine wesentliche Rk. zu bemerken ist. Darauf wird *Amylchlorid* zugesetzt, u. zur Fortsetzung der Umsetzung wird die Temp. allmählich bis zur Siedetemp. gesteigert u. durch 2—12std. Kochen die Kondensation beendet. Dabei bildet sich im wesentlichen das *Di-(amyl-naphthyl)-äthan* von der Formel II. Davon werden einem Pennsylvan. Petroleumschmieröl 0,15% zugesetzt. — In einem weiteren Beispiel werden u. a. zur Herst. der Kondensationsprod. verwendet: 280



(g) *Naphthalin*, 220 *Äthylendichlorid*, 44 AlCl₃, 236 Gemisch von *Amylchloriden* u. *chloriertes Paraffin* mit 11,8% Cl-Gehalt. (F. P. 914 576 vom 18/9. 1945, ausg. 11/10. 1946. A. Prior. 4/10. 1939.) F. MÜLLER. 8223

Standard Oil Development Co., übert. von: **John C. Zimmer** und **George M. Mc Nulty**, V. St. A., *Schwefeln von Mineralölen*, bes. Schmierölen, zwecks Gewinnung von *Hochdruckschmierölen* in ununterbrochenem Arbeitsgang. Als Schwefelungsmittel dienen *siedender Schwefel*, gegebenenfalls im Gemisch mit *Schwefelhalogenen*. Die Schwefelung wird bei 149—205° ausgeführt. Z. B. läßt man den Schwefel 10—200 Sek. bei 177—205° einwirken u. kühlt darauf sofort ab, um eine längere u. weitere Einw. des Schwefels zu vermeiden. — Ein Gemisch aus 98,25(%) *Mineralöl* (SAYBOLT-Viscosität 100 bei 37°), welches 1,5 Schwefel u. 0,5 Ölsäure enthält, u. 1,25 Gew.-% elementarem Schwefel, wird 8,5 Min. in einer Reaktionschlange bei 190° erhitzt u. danach auf 27° sofort abgekühlt. Das geschwefelte Öl hat einen Schwefelgeh. von 2,49%. (F. P. 914 524 vom 15/9. 1945, ausg. 10/10. 1946. A. Prior. 27/12. 1941.) F. MÜLLER. 8223

Standard Oil Development Co., übert. von: John C. Zimmer, Ejnar W. Carlson und Gordon W. Duncan, V. St. A., *Herstellung von nichtkorrodierenden Schmierölen*, bes. für Brennkraftmaschinen aus Mineralölen durch Zusatz von Salzen zweiwertiger Metalle mit öllösl. KW-stoffsulfonaten, z. B. Mineralölsulfonaten, bes. durch Zusatz von 0,1—2,5% des wasserlösl. Ca-Salzes der öllösl. Mineralölsulfonsäuren, u. durch Zusatz eines weiteren Metallsalzes, bes. eines Alkali- oder Erdalkalisalzes von solchen Säuren, welche wasserlösl. Ca-Salze bilden, z. B. CaCl₂, oder Ca(OH)₂. Die Herst. der Ca-Salze von öllösl. Sulfonsäuren aus naphthenhaltigem Mineralöldestillat ist eingehend beschrieben. Die in erster Linie in Betracht kommenden öllösl. Petroleumulfonate werden in der Patentschrift als „acajou“ bezeichnet. Sie werden erhalten bei der Raffination von Mineralöldestillaten mit rauchender H₂SO₄, wo sie sich als Schlamm absetzen. Ihre chem. Natur ist eingehend beschrieben. Sie werden dargestellt durch die allg. Formel I, worin R eine Alkyl-, Alkylaryl- oder Aralkylgruppe ist; n bedeutet eine ganze Zahl. Der arom. Ring ist ein einfacher oder kondensierter Ring, der auch teilweise hydriert sein kann. (F. P. 914 579 vom 18/9. 1945, ausg. 11/10. 1946. A. Prior. 21/11. 1944.)



F. MÜLLER. 8223

Philip Carey Mfg. Co., übert. von: George Arthur Fasold, Mount Healthy, und Harold W. Greider, Wyoming, O., V. St. A., *Bedachung mit bituminösem Material als wasserabweisendes, gegen Blasenbildung immun und feuerwiderstandsfähiges Mittel*. Die einfachste Form der Bedachung bildet ein bituminöser Dachziegel, die vollendetste Art erstreckt sich auf einen Aufbau bis zu 10 verschied. Schichten, von denen ein großer Teil aus einem Spezialasphalt besteht. Diese Spezialasphaltnasse besteht aus einem Spezialbitumen, dem als Füllstoff Asbestmehl eingemischt ist, wodurch die M. immun gegen Blasenbildung u. widerstandsfähig gegen Feuereinwirkung wird. Verwendung findet dazu ein geblasenes Rückstandsbitumen mit einem Erweichungspunkt nach Ring u. Kugel von 220—240° F (104—116° C). Das Bitumen wird geschmolzen u. ca. 40% feinst gemahlene Asbestmehl eingerührt. Dadurch erhält das Asphaltprod. eine gewisse physikal. Stabilität u. neigt nicht zum Fließen. Das so erhaltene thermoplast. Material hat nun einen Erweichungspunkt über 300° F (149° C), eine Viscosität von mindestens $4 \cdot 10^7$ P bei 170° F (77° C) (bis zu $26,5 \cdot 10^7$ P), eine Zugfestigkeit von mindestens 150 g je cm² bei 170° F. Dadurch ist das Material geeignet, auch den strengsten Wetterbedingungen von Sommer-sonnenhitze u. Feuchtigkeit Widerstand zu leisten, ohne Blasen zu werfen. Es ist völlig wasserabweisend u. hält im Gegensatz zu sonstigen Asphaltmassen infolge seiner reichlichen Asbestfüllmasse in größerem Maße Feuer ab. Beim einfachen Dachziegel wird auf mit Bitumen getränkter Dachpappe oben u. unten heiß eine Schicht des geschilderten Spezialasphaltes aufgetragen. Die obere Seite des Dachschindels erhält dann einen Belag von Schieferkörnern, die untere Seite einen solchen von Asbestmehl. Der besondere Aufbau der vollendeten Form der Bedachung wird etwa folgendermaßen vorgenommen. Über die Holzschicht des Daches wird zunächst eine Schicht mit Bitumen oder Teer imprägnierter Dachpappe gelegt. Darüber bringt man eine Schicht von mit Bitumen imprägniertem Filz, die noch eine bes. bitumenreiche Deckschicht aufweist. Es folgt nun eine Schicht Spezialasphalt, darüber wiederum eine Schicht von mit Bitumen getränkter Dachpappe. In stetigem Wechsel legt man so bis zu 10 Schichten auf, indem jeweils zwischen den Dachpappenschichten eine Schicht Spezialasphalt zu liegen kommt. (A. P. 2 326 724 vom 20/6. 1941, ausg. 10/8. 1943.)

BEWERSDORF. 8225

Naftolen Ges. m. b. H., Österreich, *Herstellung von synthetischen Asphaltpräparaten und öligen Produkten* aus den sauren Nebenprodd. der Raffination von Mineralölen mit Schwefelsäure, welche Gemische von mehr oder weniger gesätt. KW-stoffen darstellen, die in H₂SO₄ ganz oder teilweise lösl. sind. Man kann auch von den Fraktionen derselben oder von Destillationsprodd. davon sowie von synthet. Asphalt ausgehen. Allegenannten Ausgangsstoffe werden in der Wärme mit HNO₃, N₂O₃ oder anderen Stickoxyden behandelt. Die dabei entstandenen Umsetzungsprodd. werden danach bei noch höheren Temp., z. B. bei 120—400°, einer Wärmebehandlung in Form einer Dest. unterworfen, bis man ein synthet. Asphaltprod. von gewünschtem F. erhält. Zur Gewinnung von trocknenden Ölen werden die nach vorst. Verf. gewonnenen öligen Prodd. einer nochmaligen Warmbehandlung mit HNO₃, N₂O₃ oder anderen Stickoxyden unterworfen, dabei werden Reaktionsprodd. erhalten, welche Firnisseigg. haben. — Saurer Goudron aus Schmieröl wird mit einer Suspension von MgO in W. erhitzt, bis die Rk. beendet ist. Nach Entfernung der gebildeten Salze wird das Prod. mit HNO₃ bei 80—90° unter allmählicher Zugabe versetzt u. so lange gerührt, bis die Schaumbildg. beendet ist. Dabei nimmt die Viscosität zu bei 10% Gewichtszunahme. Das Prod. wird danach erhitzt, wobei ein Teil davon abdestilliert. Beim Erhitzen bis 300° sind ca. 18% eines öligen Prod. abdest.,

als Rückstand hinterbleibt ein synthet. Asphaltprod. mit einem Erweichungspunkt nach KÄRMB-SARNOW von ca. 120°. Dieses Prod. liefert mit Lösungsmitteln eine in wenigen Min. schnell auftrocknende Lsg. ohne Zusatz eines Siccativs u. trotz des Zusatzes von Trikresylphosphat. (F. P. 905 689 vom 6/7. 1944, ausg. 11/12. 1945. D. Prior. 4/5. 1943.) F. MÜLLER. 8229

Geo Kent Ltd., übert. von: Geo A. Perley und James B. Godshalk, *Gasanalyse*. Gemische aus O₂, CO, CO₂ u. CH₄ erhalten zunächst einen Zusatz von H₂ oder einem anderen, leicht brennbaren Gas im Überschuß in einem Reaktionsraum, der keinerlei katalyt. Wrkg. auf Rkk. mit O₂ oder H₂ ausübt. Dann erfolgt in diesem Raum die Verbrennung. Die Menge des vorhandenen O₂ wird durch Messung der bei der Verbrennung entstehenden Wärme gemessen. Das Verf. ist bes. zur Unters. von Abgasen aus Zement-u. Hochöfen geeignet. Zu seiner Durchführung wurde ein besonderer App. konstruiert. (E. P. 567 974, ausg. 12/5. 1945.) KALEX. 8251

XXIV. Photographie.

T. H. James, *Einige Faktoren, die auf die Reduktion des Silberoxalates einwirken*. Vf. untersucht in einer ausführlichen Arbeit die Faktoren, die bei der Red. des Ag₂C₂O₄ (I) eine Rolle spielen. Er stellt hauptsächlich nachst. Tatsachen fest: I-Ndd. altern schnell; dieser Vorgang wird durch Adsorption an Farbstoffen, wie *Wollviolett* oder *3.3'-Diäthyl-9-methylthiocarbazol* (II) nicht wesentlich verzögert. Gelatine verhindert auffällig die Rk. zwischen I u. Hydroxylamin (III) in schwach saurer Lösung. Dieser Vorgang hängt von der Dicke der Gelatineschicht ab; es zeigt sich, daß sie für I, AgCl (IV) u. AgSCN (V) gleich ist. II hat eine viel kleinere Wrkg. auf die Reaktionsgeschwindigkeit als die Gelatine. Weiterhin wird der Einfl. des Br-Ions auf die gasförmigen Prodd. der Rk. zwischen I u. III in alkal. Lsg. untersucht u. festgestellt, daß dieser beträchtlich kleiner ist als bei der entsprechenden Rk. mit IV u. V. Ausführliche Versuchsergebnisse im Original. (J. chem. Physics 10. 744—46. Dez. 1942. Rochester, N. Y., Kodak Res. Laborr.) ZIMMER. 8592

L. N. Liebermann und H. H. Barschall, *Verhinderung der Bildung von Entwicklungsschleiern auf photographischen Platten für atomphysikalische Untersuchungen*. Auch auf den Spezialplatten für Strahlungsunters., wie z. B. „EASTMANS Fine Grain α -Particle Plate“ ist der Entwicklungsschleier trotz der üblichen Vorsichtsmaßnahmen noch so stark, daß er die Auswertung der Spuren von α -Teilchen u. Protonen erschwert. Die Bldg. eines solchen Schleiers kann vollständig vermieden werden, wenn die Platte unmittelbar vor Gebrauch in unbelichtetem Zustande längere Zeit entwickelt u. der entstandene Schleier mit einer Lsg. entfernt wird, die 2 Vol. 0,2% ig. KMnO₄ u. 1 Vol. 10% ig. H₂SO₄ enthält. Nach 30 Min. langer Einw. wird die Platte gewaschen, mit Sulfitslg. MnO₂ entfernt, nochmals gewaschen, bei 60—70° F (16—21° C) getrocknet u. möglichst bald benutzt. (Rev. sci. Instruments 14. 89—90. April 1943. Kan., Lawrence, V. St. A., Univ. of Kansas.) KALEX. 8610

H. Gordon, *Äquivalenzfilter für Dreifarbenaufnahmen*. (Vgl. C. 1943. II. 294.) Bei den üblichen farbphotograph. Verff. sind im allg. die Belichtungszeiten für die 3 Farbauszüge hinter den roten, grünen u. blauen Filtern sehr verschieden. Man kann nun durch Zuzumischen von Neutralgrau zu den Farbgelatinen bzw. den Farbbädern die Durchlässigkeit der Filter einander angleichen. Die so erhaltenen „Äquivalenzfilter“ sind jeweils nur für eine Lichtquelle festgelegter Farbtemp., nur für ein bestimmtes Negativmaterial festgelegter Sensibilität u. nur für festgelegte Entwicklungsbedingungen (gleicher Entwickler, gleiche Entwicklungszeit u. -temp. bei allen 3 Farbaufnahmen) richtig. Man geht aus von käuflichen Dreifarbenfiltern oder stellt sich solche her. Schmale Streifen dieser Filter ordnet man hinter einem Stufengrau keil mit ca. 10 Stufen an u. belichtet durch diese hindurch das gewählte Negativmaterial in ca. 5—6 m Abstand von der gewählten Lichtquelle. Nach der Entw. werden die Stellen gleicher Schwärzung in den 3 Streifen festgestellt. Dann kennt man die zu hellen Filter u. den ungefähren Bedarf an Schwarz. Man stellt dann neue Filter mit Schwarzzusatz her u. wiederholt die Kopierprobe, bis hinter allen 3 Filtern gleiche Schwärzung auftritt. Ein für Agfa-Isopan-F-Film u. Nitraphot-Beleuchtung durchprobirtes Rezept betrifft einen Satz Badfilter: 1. Rotfilter Ponceau 6 R Ciba 1,0 g, Eisessig 3 cm³, Nigrosin 0,1% 15 cm³, W. 80 cm³, Badzeit 5 Minuten. 2. Grünfilter Naphtholgrün 1,0 g, Tartrazin 2,5 g, Patentblau 0,7 g, W. 140 cm³, Badzeit 3 Minuten. 3. Blaufilter Säurerhodamin 1,5 g, Patentblau 0,5 g, W. 100 cm³, Badzeit 8 Minuten. Das angewandte Folienmaterial war ausfixierter Agfa Phototechn. Film A, die Temp. des Farbbades war 18°. (Durchlässigkeitskurven für den Filtersatz im Original.) — Gekaufte Farbfilter werden korr. durch Zusatz eines Neutralgraufilters passender Dichte. (Nord. Tidskr. Fotogr. 28. 52—53. Febr. 1944. Stockholm.) V. DECHEND. 8616