

# Chemisches Zentralblatt

1946. I. Halbjahr

Nr. 21/22

Band 4

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

### A, Kernphysik und Kernechemie.

**Samuel R. Cook**, *Plancks universelle Wirkungskonstante*. Vf. berichtet über eine Beziehung zwischen der Elementarladung  $e$  u. dem sogenannten „Wirkungsquant“  $h$ . PLANCK nahm an, daß die beiden Konstanten, obwohl sie für die Entw. seiner Formel über die Strahlungswärme wichtig sind, vollkommen unabhängig voneinander seien. Nach Ansicht des Vf. ist  $e$  nicht als rein formelle Konstante zu betrachten, sondern ist in Wirklichkeit die reale universelle Wirkungskonstante. Das Verhältnis  $e/h$  ist eine definierte Proportionalitätskonstante  $k$ . Seit der Entdeckung der Konstante  $h$  durch PLANCK steht die genaue Erklärung der Natur der Konstante  $h$  noch aus. Vf. hält  $h$  für eine Konstante, die als ein Faktor beim Messen der Energie wirkt, die in dem aus  $e$  stammenden Strahlungsquant entwickelt wird. (Physic. Rev. [2] 66. 161. 1/15. 9. 1944. Sacramento, Calif.)

GOTTFRIED. 80

**Gabriel Kron**, *Elektrisches Stromkreismodell der Schrödingergleichung*. Nachbildungsstromkreise wurden entwickelt, die die SCHRÖDINGERSche Gleichung für ein, zwei u. drei unabhängige Variable im orthogonalen Koordinatensyst. darstellen. Das Netzwerk gestattet die Wahl jeder willkürlichen potentiellen Energie u. kann mit jedem gewünschten Genauigkeitsgrad ausgewertet werden, entweder durch einen Wechselstromanalysator oder durch numer. u. analyt. Methoden. Es wird gezeigt, daß es durch Änderung der Frequenz in einem Netzwerk von Induktivitäten u. Kapazitäten (oder bei Konstanthaltung der Frequenz u. Änderung der Kapazitäten) möglich ist, durch Messung die Eigenwerte, Eigenfunktionen u. das statist. Mittel veränderlicher Operatoren, die zum Syst. gehören, zu ermitteln. Das elektr. Modell kann auch durch ein analoges mechan. Syst. mit bewegten Massen u. Federn ersetzt werden. Zuerst wird das Netzwerk für die eindimensionale Wellenfunktion eines einzigen Teilchens in kartes. Koordinaten im einzelnen u. dann im allg. entwickelt. In einer weiteren Arbeit werden die Ergebnisse einer Unters. des eindimensionalen Problems mit einem Wechselstromanalysator besprochen, wie Potentialschwelle, Doppelbarriere, harmon. Oscillator u. der unveränderliche Rotor. Die Kurven zeigen gute Übereinstimmung innerhalb der Genauigkeitsgrenze der Instrumente mit den bekannten Eigenwerten, Eigenfunktionen u. den „Tunnel“-Effekten. (Physic. Rev. [2] 67. 39—43. 1/15. 1. 1945. Schenectady, N. Y., General Electric Co.)

A. KUNZE. 80

**G. K. Carter und Gabriel Kron**, *Wechselstromanalysatoruntersuchung der Schrödingergleichung*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wurden Messungen der Eigenwerte u. Eigenfunktionen für die speziellen Fälle des linearen Oscillators, der rechtwinkligen Potentialschwelle, der doppelten rechtwinkligen Barriere, der einfachen Barriere u. des starren Rotors gemacht. Dabei wurden Kreisarten, wie sie von KRON (vgl. l. c.) beschrieben wurden, in dem Wechselstrom-Netzwerkanalysator benutzt. Die Erfahrungen mit diesen Experimenten führen zu dem Schluß, daß der äquivalente Kreis zusammen mit der Leitungstheorie eine weitgehende Hilfe für die Vorstellungen über die Charakteristiken, wie sie bei Lsgg. zu erwarten sind, bietet. (Physic. Rev. [2] 67. 44—49. 1/15. 1. 1945. Schenectady, N. Y., General Electric Co.)

A. KUNZE. 80

**F. Bloch und I. I. Rabi**, *Atome in veränderlichen Magnetfeldern*. Für die zeitabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung mit einem zeitlich veränderlichen H-Feld hat MAJORANA einige allg. grundlegende Resultate gegeben. Etwas unklar blieb die physikal. Bedeutung des Syst. mit Spin  $1/2$ . Vf. verwenden das bekannte Vektormodell, wobei der Operator für den Gesamtspin als eine Summe von 2j Spinoperatoren aufgefaßt wird, von denen jeder ein Syst. mit Drehimpuls  $1/2$  u. demselben gyromagnet. Verhältnis wie das Gesamtsyst. darstellt. Dies führt zu einer elementaren Diskussion der Meth. von MAJORANA u. ihrer Begrenzung bei Feldern, die nicht nur von der Zeit, sondern auch vom Ort abhängen. Vf. leiten die allg. explizite Lösung eines Syst. mit Spin  $j$  in einem zeitabhängigen magnet. Feld in Ausdrücken der Lösung für ein Syst. mit Spin  $1/2$  ab. MAJORANAS Ausdruck für die Übergangswahrscheinlichkeit scheint eine besondere Folge dieser allgemeineren Formel zu sein (Rev. mod. Physics 17. 237—44. Apr./Juli 1945. Calif., Stanford Univ., New York, Columbia Univ.)

WEISS. 80

Guido Beck, *Feldbegriffe in der Quantentheorie*. Vf. behandelt die Frage, ob die durch die klass. Elektrodynamik eingeführten Feldbegriffe wesentlich sind, um die Mikrostruktur von Strahlung u. Materie zu beschreiben. Das physikal. Bild der nichtrelativist. Quantenmechanik ist mit den Größen  $m$ ,  $e$ ,  $h$ , die elektrodynam. Strahlungstheorie mit  $c$ ,  $h$ , die relativist. Mechanik einer Punktladung mit  $m$ ,  $c$ ,  $e$  verknüpft. Vf. zeigt, daß die Entw. eines allg. physikal. Bildes wesentlich von der Wahl geeigneter Variablen abhängt. Es zeigt sich, daß die DIRACSche Theorie ein wohldefiniertes kinemat. Schema aufweist, das eine eindeutige Beschreibung des Vakuums liefert, aber auch die notwendigen Elemente für Felder u. Materie besitzt. (Rev. mod. Physics 17. 187—94. Apr./Juli 1945. Buenos Aires, Univ. of Córdoba, Córdoba Observatory.) WEISS. 80

P. S. Gill, *Die azimutalen Intensitätsschwankungen der kosmischen Strahlung in 22° Breite*. Die Intensitätsänderungen für einen Einfallswinkel von  $60^\circ$  in Abhängigkeit vom Azimut werden in  $22^\circ$  geomagnet. Breite gemessen. Die Ergebnisse reichen für endgültige Aussagen nicht aus, zeigen aber schon Abweichungen von der theoret. Erwartung, die bei späteren Messungen nachgeprüft werden sollen. (Physic. Rev. [2] 67. 347—50. 1/15. 6. 1945. Lahore, India, Forman Christian Coll.) STAGE. 85

Foster Evans, *Elektrische und magnetische Wirkungen der kosmischen Strahlen*. Es werden die Wechselwirkungen zwischen der Intensität von Höhenstrahlen, die aus geladenen Teilchen gleichen Vorzeichens entstehen, u. dem Magnetfeld der Erde besprochen, die Änderungen des erdmagnet. Feldes hervorrufen können. (Physic. Rev. [2] 61. 680—83. 1/15. 6. 1942. Boulder, Col., Univ.) KIRSCHSTEIN. 85

S. K. Chakrabarty, *Genaue Berechnung zur Kaskadentheorie von Elektronenschauern ohne Stoßverlust*. Vf. gibt eine strenge Lösung der Gleichung der Kaskadentheorie ohne Berücksichtigung von Stoßverlusten. Die Lösung hat die Form eines Integrals, aus dem sowohl das Energiespektrum der Schauerteilchen als auch die Gesamtzahl der Teilchen in jeder Tiefe für verschied. Energien des Primärstrahles erhalten werden, wenn die Schauer durch Teilchen oder Quanten angeregt werden. Die Zahl  $N(E)$  der erzeugten Teilchen mit einer Energie  $> E$  besitzt als Funktion der Tiefe bei Erzeugung durch ein Teilchen ein früheres u. höheres Maximum als bei Erzeugung durch Quanten, wobei die Kurven im wesentlichen übereinstimmen. Vf. gibt dafür eine physikal. Deutung u. vergleicht seine Ergebnisse mit denen von BHABHA u. HEITLER, CARLSON u. OPPENHEIMER. (Proc. nat. Inst. Sci. India 8. 331—37. 23/12. 1942. Univ. of Calcutta, Dep. of Applied Mathematics.) WEISS. 85

D. Skobeltzyn, *Atmosphärische Schauer und Stöße*. Es wird diskutiert, ob die großen Luftschauer u. die HOFFMANNschen Stöße in einem ursächlichen Zusammenhang miteinander stehen. Die Rechnungen zeigen eine Übereinstimmung mit den in Koinzidenzanordnungen gezählten Luftschauern, während die in Ionisationskammern gemessenen Stöße nur in Seehöhe der erwarteten Zahl entsprechen, in 4000 m Höhe aber ca. 100 mal häufiger als erwartet auftreten. Es wird daher angenommen, daß die meisten in 4000 m Höhe beobachteten Stöße von einzelnen Teilchen stammen, die in der Kammerwand Schauer von Kernteilchen auslösen. — Die Häufigkeit von Schauern mit Teilchen, die 10 bis 12 cm Pb durchsetzen, wird gleich oder größer als die Häufigkeit der AUGERschen Luftschauer gleicher D. gefunden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die durchdringenden Teilchen Elektronen mit hoher Energie ( $10^{10}$ — $10^{11}$  eV) sein können, die durch ein sehr energiereiches Elektron ( $10^{13}$ — $10^{14}$  eV) erzeugt wurden. (Physic. Rev. [2] 70. 441—42. 1/15. 9. 1946. New York, N. Y.) STAGE. 85

P. Auger, A. Rogozinski und Marcel Schein, *Untersuchung an ausgedehnten kosmischen Schauern in der Stratosphäre*. Mit zwei Koinzidenzanordnungen mit einem maximalen horizontalen Abstand der Zählrohre von 7 m bzw. 50 cm wurde der Intensitätsverlauf der großen Schauer bis zu 15 km Höhe aufgenommen. Für Schauer mit einer horizontalen Ausdehnung von mindestens 2 m beträgt die Intensität in 15 km Höhe das 4fache, für Schauer von mindestens 50 cm horizontaler Ausdehnung das 30fache der Intensität in Seehöhe. In größeren Höhen nehmen die Koinzidenzen zwischen den engen u. weiten Schauern stark ab, woraus geschlossen werden muß, daß in 15 km Höhe die Schauer entsprechend der Kaskadentheorie noch im Anfangszustand ihrer Entw. sind. (Physic. Rev. [2] 67. 62. 1/15. 1. 1945. Chicago, Ill., Univ.) STAGE. 85

Lincoln Wolfenstein, *Berechnungen über ausgedehnte kosmische Strahlenschauer*. Die Berechnungen der Häufigkeit der kosm. Strahlenschauer u. deren Abhängigkeit von der Höhe sowie von dem Abstand der beiden Ionisationskammern voneinander, in denen die Stoßkoinzidenzen gemessen werden, geben zum Teil wesentlich von der Beobachtung verschied. Werte, wenn die Schauer als von energiereichen prim. Elektronen in größerer Höhe erzeugt angenommen werden. Es wird geschlossen, daß die Differenz auf Stöße u.



Schauer zurückzuführen ist, die in Kammernähe entstehen. (Physic. Rev. [2] 65. 346—47. 15/6. 1944. Univ. of Chicago.)

STAGE. 85

**Robert A. Millikan, H. Victor Neher und William H. Piekering, Weitere Untersuchungen über den Ursprung der Höhenstrahlen. Heliumvernichtungsstrahlung und der Grund ihrer zeitlichen Veränderlichkeit.** Vff. gehen von der Annahme aus, daß die Höhenstrahlen, bestehend aus Paaren geladener Teilchen, von der Zerstrahlung von Atomen herrühren. Da im interstellaren Raum vornehmlich Si, O, N, C u. He vorkommen u. sich aus ihren Ruhmassen die kinet. Energien berechnen lassen, muß man verschied. Gruppen von Höhenstrahlen unterscheiden können. Durch das Magnetfeld der Erde sind in den verschied. Breitengraden verschied. Mindestenergien notwendig, um die Erde zu erreichen. Hierdurch kann man die Gruppen trennen. Nach einer Erwähnung älterer Unters. an der Si-Gruppe wird auf Messungen an der He-Gruppe eingegangen. Die Ergebnisse u. ihre systemat. Schwankungen werden diskutiert. (Physic. Rev. [2] 66. 295—302. 1/15. 12. 1944. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol.)

E. REUBER. 85

**Robert R. Brown, Eine neue Methode zur Bestimmung des Elektronenanteils in der Höhenstrahlung.** Die Anordnung besteht aus einer Nebelkammer, die durch ein Syst. mit 3 Spezialzählrohren (statt des Cu-Zylinders ein graphitüberzogenes Glasrohr) gesteuert wird. In der Kammer befinden sich 7 Pb-Platten verschied. Dicke. Die Elektronen unterscheiden sich von den Mesonen in bezug auf Durchdringungsfähigkeit, Ionisierungsvermögen u. Schauererzeugung. Der Vorteil dieser Meth. besteht darin, daß sie ohne Magnetfeld arbeitet, so daß keine Störung der einfallenden Teilchen stattfindet. (Physic. Rev. [2] 66. 161. 1/15. 9. 1944. Univ. of California.)

E. REUBER. 85

**Paul B. Weisz und W. F. G. Swann, Das Ionisationsspektrum der Elektronen und Mesonen der kosmischen Strahlung.** Mit einem Proportionalzählrohr wurden die spezif. Ionisation von 800 kosm. Strahlenteilchen gemessen u. die Ergebnisse für Teilchen unter einem 11,5 cm starken Pb-Absorber u. ohne diesen miteinander verglichen. Ohne den Pb-Absorber treten 2 Maxima auf, von denen das zweite bei den Teilchen unter dem Pb-Absorber nicht mehr auftritt, also wohl auf die Elektronenkomponente zurückzuführen ist, während das erste Maximum dann durch die Mesonen verursacht ist. Der Abstand der beiden Maxima ist jedoch größer u. die Maxima sind breiter als der theoret. Erwartung (BETHE-BLOCH-Formel) entspricht, was Vff. auf eine statist. Streuung zurückführen wollen. Die Ergebnisse sprechen für die Existenz von Mesonen mit kleinen Ruhmassen. (Physic. Rev. [2] 69. 690. 1/15. 6. 1946. Swarthmore, Pa., Franklin Inst., Bartol Res. Found.)

STAGE. 85

**W. G. Stroud und Marcel Schein, Die Mehrfacherzeugung von Mesonen in Paraffin in großen Höhen.** Zwischen 13 u. 16,5 km Höhe sind unter 3 bzw. 6 cm dicken Paraffinschichten 10% der durchdringenden Teilchen von Mesonenschauern mit mindestens 3 Teilchen begleitet. Die Winkeldivergenz der Schauer beträgt zwischen 9 u. 20°. Werden unter 6 cm Paraffin noch weitere 8 cm Pb angeordnet, so wächst das Verhältnis der Mesonenschauer auf mehr als 20%, woraus geschlossen werden muß, daß die meisten im Paraffin gebildeten Teilchen 8 cm Pb zu durchsetzen vermögen. (Physic. Rev. [2] 67. 62. 1/15. 1. 1945. Chicago, Ill., Univ.)

STAGE. 85

**Elihu Fein, Ein Vergleich des Bremsvermögens von Blei und Aluminium für Mesonen kosmischer Strahlen.** Vff. hat ein Experiment durchgeführt, um das Bremsvermögen von Pb u. Al für Mesonen mit Energien zwischen  $2 \cdot 10^6$  eV u.  $4 \cdot 10^6$  eV zu vergleichen. Zwei gleiche Koinzidenzzählvorrichtungen wurden konstruiert, um das Verhältnis der Mesonen, die durch die Absorber bei beiden Vorrichtungen hindurchgehen, simultan bestimmen zu können. Auf diese Weise wurde der Einfl. der Veränderungen in der Mesonenintensität mit der Zeit eliminiert. Der Effekt von Luftschauern konnte weitestgehend durch Antikoinzidenzzähler red. werden. Die Schichtdicken von Pb u. Al wurden so gewählt, daß sie das gleiche Bremsvermögen nach der Ionisationsverlusttheorie von BETHE-BLOCH besaßen. Die für Al bzw. Pb gemessenen Dicken waren: 36,0 cm, 60,6 cm u. 75,7 cm bzw. 13,0 cm, 20,8 cm u. 26,0 cm. (Physic. Rev. [2] 70. 567. 1/15. 10. 1946. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Physics.)

LIERMANN. 85

**David B. Hall, Das Impulsspektrum von Mesonen in 4,35 km Höhe.** Das Impulsspektrum wurde durch die Absorption in Pb gemessen. Die verwendete Anordnung aus 2 unabhängigen Teleskopen aus Zählrohren wird ausführlich beschrieben. Die Diskussion der Resultate wird auf Grund einer Wahrscheinlichkeitsbetrachtung durchgeführt. Es läßt sich aus ihnen u. a. das differentielle Impulsspektr. ableiten. (Physic. Rev. [2] 66. 321—25. 1/15. 12. 1944. Chicago, Ill., Univ., Ryerson Phys. Labor.)

E. REUBER. 85

**W. Heitler und P. Walsh, Theorie der Höhenstrahlungsmesonen.** In einer früheren Arbeit wurde eine Theorie der Mesonenentstehung bei Stößen zwischen Proton u. Kernteilchen gegeben. Die dortigen Berechnungen, die wegen mathemat. Schwierigkeiten nach der

WEIZSÄCKER-WILLIAMS-Näherung durchgeführt worden waren, werden unter verbesserten Annahmen richtiggestellt. Die erhaltenen Energiespektren zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Meßergebnissen, wenn man berücksichtigt, daß Ungenauigkeiten vom Faktor 2 üblich sind. (Rev. mod. Physics 17. 252—62. April/July 1945. Dublin, Ireland, Dublin Inst. for Advanced Studies.) E. REUBER. 85

Chiniro Kikuchi, *Eine Theorie der neutralen Mesonen mit niedrigen Massen*. Nach BOPP u. PODOLSKY genügt das Potential  $\varphi_a$  eines elektromagnet. Feldes folgender Gleichung vierter Ordnung:  $(1 - a^2 \square) \square \varphi_a$  mit der stat. Lösung  $\varphi = (e/r) (1 - e^{-r/a})$ . Vf. weist nun eine mögliche Verwandtschaft dieser neuen Feldtheorie mit den von GROETZINGER, KRUGER u. SMITH (C. 1945. II. 1705) berichteten neutralen Mesonen mit kleinen Massen nach. Für die Konstante  $a$  liegen bereits mehrere Vorschläge vor, so z. B. nach BOPP  $a = r_0/2$ , nach LANDÉ  $a = 2/3 r_0$  ( $r_0 =$  klass. Elektronenradius). Vf. kommt nun unter der Annahme, daß das Potential der Elektron-Proton-Wechselwrkg. im H-Atom durch die obige Gleichung gegeben wird, zu dem Wert:  $a \sim 10 r_0$ , woraus folgt  $m \sim 14 m_0$ , wobei  $m$  die M. des Mesons u.  $m_0$  die M. des Elektrons bedeuten. Der Wert stimmt gut mit dem von GROETZINGER u. SMITH (Physic. Rev. [2] 68. [1945.] 55) berechneten  $m = 16 m_0$  überein. Nach der kürzlich von PAIS (C. 1946. I. 4) veröffentlichten Arbeit ist  $a = 2,5 r_0$  u. demnach  $m = 55 m_0$ . (Physic. Rev. [2] 69. 125. 1/15. 2. 1946. East Lansing, Mich., Michigan State Coll., Dep. of Phys.) LIERMANN. 90

John M. Blatt, *Über die Paartheorie der schweren Elektronen im Bereich der festen Kopplung*. Es wurde die Paartheorie von MARSHAK (C. 1941. II. 448) u. MARSHAK u. WEISSKOPF (C. 1943. I. 1448) für feste Kopplung untersucht. Es zeigte sich, daß das magnet. Moment zu klein war, um für die beobachteten Anomalien verantwortlich zu sein. Das Kräftepotential als wesentlichster Faktor zwischen zwei Kernen ist unabhängig von der Spinorientierung, von den Kopplungskonstanten u. der Kopplungsart. Der Faktor der zweiten Potenz entspricht einer Überlagerung einer Tensorkraft u. einer gewöhnlichen Kraft. Die Faktoren höherer Ordnung sind zu klein, um die experimentellen Ergebnisse zu beeinflussen. (Physic. Rev. [2] 68. 287. 1/15. 12. 1945. Princeton, N. J., Univ., RCA. Labor.) A. KUNZE. 90

J. M. Jauch, *Neutron-Protons-Streuung und die Mesonentheorie der Kernkräfte*. Das berechnete Verhältnis der Streuquerschnitte ( $R = \sigma(\pi)/\sigma(\pi/2)$ ) für 14 MeV-Neutronen an Protonen steht nicht im Einklang mit den Meßergebnissen, woraus geschlossen werden muß, daß die ladungssymm. Mesonentheorie diesen Prozeß nicht adäquat beschreibt. (Physic. Rev. [2] 67. 60. 1/15. 1. 1945. Princeton Univ., Palmer Phys. Labor.) STAGE. 90

J. Leite Lopes, *Neutron-Protonstreuung bei hoher Energie und die Mesonentheorie der Kernkräfte mit fester Bindung*. Vf. hat die Anisotropie der elast. Streuung von 14-MeV-Neutronen durch Protonen in der Mesonenfeldtheorie der Kernkräfte mit dem von MÖLLER u. ROSENFELD vorgeschlagenen Plan des Grenzwertes einer starken Bindung zwischen Mesonenfeld u. den Kernen u. der symm. Form untersucht. Während in der ersten BORNschen Approximation das Verhältnis  $R = \sigma(\pi)/\sigma(\frac{\pi}{2})$  der Wirkungsquerschnitte in der rückwärtigen u. der senkrechten Richtung noch den Wert 8,04 besitzt, nimmt  $R$  in der zweiten BORNschen Approximation ab, bleibt aber noch über 1 im Widerspruch zu den Experimenten von AMALDI u. Mitarbeitern (C. 1943. I. 247), die eine Streuung vorzugsweise in der Vorwärtsrichtung fanden. Vf. hat nun nachgewiesen, daß die Kombination der Effekte der virtuellen Isobaren u. der Tensorkraft Ergebnisse liefern, die mit den Experimenten von AMALDI übereinstimmen. (Vgl. hierzu auch FIERZ u. WENTZEL, Helv. physica Acta 17. [1944.] 215). Im zweiten Teil der Arbeit ist der Wirkungsquerschnitt der unelast. Streuung von 100—200 MeV-Neutronen durch Protonen mit Erzeugung von Isobaren 1. in der MÖLLER-ROSENFELD-Theorie, 2. in der Pseudoskalartheorie u. 3. in der SCHWINGER-Theorie berechnet worden. Das Verhältnis des Gesamtwirkungsquerschnittes der unelast. Streuung zu dem der elast. liegt nach der MÖLLER-ROSENFELD-Theorie bei 0,03, nach der Pseudoskalartheorie bei 0,05 für 100 MeV-Neutronen u. für eine Isobarenenergie von 45 MeV. Wegen der wahrscheinlich kurzen Lebensdauer sind die Isobaren experimentell schwer nachzuweisen. Ihre Entdeckung wäre aber von großer Bedeutung für den behandelten Fragenkomplex. (Physic. Rev. [2] 70. 5—15. 1/15. 7. 1946. Princeton, N. J., Univ., Palmer Phys. Labor.) LIERMANN. 90

J. Leite Lopes, *Neutron-Protonstreuung bei hoher Energie und die Mesonentheorie der Kernkräfte mit fester Bindung*. (Vgl. vorst. Ref.) Kurze Mitt. zu der vorst. referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 69. 252. 1/15. 3. 1946. Princeton, Univ.) LIERMANN. 90

Mu-Hsien Wang, *Die Bindungsenergie des Deuterons und die Neutron-Protonstreuung mit einem neuen Potential*. Vf. führt versuchsweise die beiden Potentiale  $V =$



— A exp (K/r) u.  $V = -B/r \exp (K/r)$  mit  $K = h/mc$  ein u. berechnet die Bindungsenergie des Deuterons u. den Querschnitt für die Streuung von schnellen Neutronen an Protonen. Die Ergebnisse befinden sich in guter Übereinstimmung mit den Experimenten, wenn das Potential für  $r < a$  Null ist. (Physic. Rev. [2] 66. 103—06. 1/15. 9. 1944. Kweichow, China, National Univ. of Chekiang, Dep. of Phys.) WEISS. 90

**A. A. Yalow und M. Goldhaber**, *Die Erscheinung weiter Neutronengruppen*. Die systemat. Suche nach weiten Neutronengruppen mit verschied. Untersuchungsmethoden (Selbstabsorption, Absorption in Bor, Überlappung der Bereiche u. Kombinationen) hat zu Einzelergebnissen geführt. Es wurden die bekannten Gruppen mit großen Weiten, die *Ag* (22 Sek.) B-Gruppe u. die *Br* (18 Min. u. 4,4 Std.)-Gruppe untersucht. Die B-Gruppe wurde durch ein „Doppelfilter“ von *Cd + Au* isoliert, welches C- u. A-Neutronen entfernt. In *Re u. Ir* wurden ziemlich weite Bereiche ermittelt u. mit diesen Elementen als Adsorber wurde eine beträchtliche Verminderung der durch R-Neutronen bewirkten Aktivität in folgenden Detektoren erzielt: Mn (2,59 Stdn.), As (26,8 Stdn.), Br (18 Min.), Pd (13 Stdn.), Ag (22 Sek. [B] u. 2,3 Min.), I (25 Min.), W (24,1 Stdn.). (Physic. Rev. [2] 68. 99—100. 1/15. 8. 1945. Univ. of Illinois.) A. KUNZE. 90

**A. A. Yalow und M. Goldhaber**, *Umfangreiche und scharfe Neutronengruppen*. Vff. haben ihre Studien über breite u. scharfe Neutronengruppen fortgesetzt (vgl. vorst. Rev.). Bei Kernen mit ungerader Ladungs- u. Massenzahl scheint es, daß sich scharfe Niveaus um niedrige Neutronenenergien zusammendrängen. Frühere Unterss. wurden auf weitere Elemente (Rh, In, Ir, Au) ausgedehnt. In 19 Std. *Ir* kann die durch D-Neutronen induzierte Aktivität wirksam durch ein In-Filter zurückgedrängt werden. Die verbleibende Aktivität (30% bei den Verss.) gehört zu einer Gruppe mit einer Energie von nahezu 50 eV. Die Absorption in *B* mit u. ohne Selbstfiltration wurde für mehrere breite Gruppen (Br, J, As) gemessen. Die Absorption nimmt mit der Selbstfiltration ab, wie es von vorhergehenden Experimenten bei *J* bekannt war. Dieser Effekt scheint auf der bevorzugten Beseitigung der schrägen Neutronenstrahlen durch das Filter zu beruhen. (Physic. Rev. [2] 69. 47. 1/15. 1. 1946. Univ. of Illinois.) LIEBMAN. 90

**M. Goldhaber und A. A. Yalow**, *Resonanzstreuung von Neutronengruppen*. Im Verlauf einer Unterss. der Absorption von R-Neutronen in *B* u. *Mn* u. bei Experimenten, wo Mn-Absorber mit verschied. Detektoren benutzt wurden, stießen Vff. auf einige Anomalien, deren Aufklärung möglich zu sein scheint durch die Annahme, daß Mn aktiviert wird durch Neutronen aus zwei Regionen: Eine breite Region niedriger Energie (starke Absorption in *B*, schwache in *Mn*) u. ein Resonanzgebiet mit einer Energie  $> 50$  eV (schwache Absorption in *B*, starke in *Mn*), wo auch starke Resonanzstreuung stattfindet. Diese Annahme wurde durch eine Serie von Verss. geprüft, bei denen die prim. R-Neutronen an Mn, C u. anderen Zerstreuern reflektiert wurden u. die sek. Neutronen durch verschied. Detektoren, entsprechend den verschied. Neutronenenergien, nachgewiesen wurden. Die Absorption derjenigen prim. R-Neutronen, die durch Mn reflektiert werden, wurde an einer Anzahl von Absorbieren studiert u. erwies sich bes. groß bei Mn. Der Resonanzcharakter der Streuung in Mn scheint so gesichert. (Physic. Rev. [2] 69. 47. 1/15. 1. 1946. Univ. of Illinois.) LIEBMAN. 90

**R. F. Bacher, C. P. Baker und B. D. McDaniel**, *Experimentelle Untersuchungen mit einem Geschwindigkeitsspektrometer für langsame Neutronen*. Mit einer Verbesserung des von BAKER u. BACHER (C. 1941. II. 1363) angegebenen Geschwindigkeitsspektrometer für langsame Neutronen werden die Absorptionsverhältnisse verschied. Elemente gegenüber langsamen Neutronen untersucht. Resonanzstellen werden bei 5,8 eV für *Ag* u. 1,9 eV für *In* gefunden. Die Absorption von *B* wird im Bereich 0,038—50 eV Neutronenenergie untersucht u. indirekt proportional der Neutronengeschwindigkeit befunden. (Physic. Rev. [2] 69. 443. 1/15. 5. 1946. Ithaka, N. Y., Cornell Univ.) O. ECKERT. 90

**R. T. Cox**, *Moment und Energie des Photons und Elektrons in der Čerenkov-Strahlung*. Vff. leitet für die Richtung der Emission eine Gleichung ab unter Erhaltung des Moments u. der Energie zwischen einem emittierten Photon u. einem Elektron in der Strahlung. Die Gleichung unterscheidet sich von der von FRANK u. TAMM angegebenen nur durch einen zu vernachlässigenden Term, der das Verhältnis der Wellenlängen des Elektrons u. des Photons enthält. (Physic. Rev. [2] 66. 106—07. 1/15. 9. 1944. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ.) GOTTFRIED. 90

**J. Leite-Lopes**, *Der Einfluß des Rückstoßes der schweren Teilchen auf die Berechnung der Kernenergien*. Die Berechnung des Quadrupolmomentes des Deuterons wurde unter Berücksichtigung des Rückstoßes der Nucleonen u. Absorption der Mesonen nach der gemischten Mesonentheorie vorgenommen. Es konnte gezeigt werden, daß die relativist.

u. Rückstoßbeiträge unwesentlich sind u. somit auch die gemischte Mesonentheorie nicht angewendet zu werden braucht. (Physic. Rev. [2] 67. 60. 1/15. 1. 1945. Princeton Univ.)  
STAGE. 95

—, *Verbesserte Tafeln der radioaktiven Isotope und ihrer Eigenschaften*. Tabellar. zusammengestellt sind 1. die aus U in einer Pile entstehenden radioakt. Isotope, 2. langlebige radioakt. Isotope, die durch (n,  $\gamma$ )-Rkk. in der Pile entstehen, 3. radioakt. Isotope, welche durch Umwandlungs-Rkk. erhältlich sind u. 4. radioakt. Isotope aus (n,  $\gamma$ ) gebildeten Kettenreaktionen. (Rev. sci. Instruments 17. 348—51. Sept. 1946.)  
GOTTFRIED. 103

E. F. Shrader, D. Saxon und A. H. Snell, *Ein Versuch zur Beobachtung der Radioaktivität des Neutrons*. Die radioakt. Umwandlung des Neutrons in ein Proton mit einer Halbwertszeit von ca. 30 Min. sollte 1. durch den sich ansammelnden H, 2. durch die Beobachtung der  $\beta$ -Teilchen u. 3. durch elektr. Zählung der Protonen nachweisbar sein. Hier wird durch ein evakuiertes Vol. ein starker Neutronenstrahl aus dem CLINTON-Uranbrenner geleitet; die sich bildenden Protonen werden durch ein elektr. Feld beschleunigt u. mit einem Elektronenvervielfacher gezählt. Ergebnisse konnten noch nicht mitgeteilt werden. (Physic. Rev. [2] 70. 791. 1/15. 11. 1946. Oak Ridge, Tenn., Clinton Labor.) STAGE. 103

Richard J. Watts und Dudley Williams,  *$\beta$ -Strahlen des  $^3\text{H}$* . Die obere Energiegrenze des  $\beta$ -Spektr. des  $^3\text{H}$  wird derart bestimmt, daß die Teilchen durch eine beschleunigende Spannung gerade so viel Energie erhalten, um ein Fenster eines GEIGER-MÜLLER-Zählrohrs zu durchsetzen. Die wirksame Dichte des Fensters, das aus einer 0,07 mg/cm<sup>2</sup> dicken Kollodiumfolie besteht, wird mit Hilfe von beschleunigten Glühelktronen zu 12 MeV bestimmt. Der Grenzwert der  $\beta$ -Energie des  $^3\text{H}$  wird zu  $11 \pm 2$  MeV gemessen. (Physic. Rev. [2] 70. 640—42. 1/15. 11. 1946. Los Alamos, New Mexico, Los Alamos Sci. Labor.) STAGE. 103

H. Maier-Leibnitz, *Koinzidenzmessungen an radioaktiven Natriumisotopen*. Die zeitliche Koppelung von  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Strahlen aus Atomkernen wird bei  $^{22}\text{Na}$  u.  $^{24}\text{Na}$  untersucht. Wenn beim  $\beta$ -Zerfall  $\gamma$ -Strahlung beobachtet wird, läßt sich die Energietönung des Übergangs meist nur durch Koinzidenzmessungen feststellen. Die Koinzidenzmeth. ermöglicht eine unabhängige Prüfung durch Messung der Abhängigkeit der Koinzidenzhäufigkeit von der  $\beta$ -Energie oder dem Auftreten gleichzeitiger  $\gamma$ -Strahlen.  $^{24}\text{Na}$  sendet neben Elektronen mit der maximalen Energie von 1,4 MeV  $\gamma$ -Strahlen mit 3,0; 2,04; 1,01 MeV aus. Die Messungen ergaben, daß alle  $\beta$ -Strahlen mit  $\gamma$ -Strahlen gekoppelt sind u. das  $\beta$ -Spektrum einfach ist. Es werden bei jedem Zerfall mindestens zwei  $\gamma$ -Quanten gleichzeitig ausgesandt. Aus der großen Zahl der gleichzeitig ausgesandten  $\gamma$ -Strahlen ergibt sich, daß beim Zerfall von  $^{24}\text{Na}$  mindestens drei Anregungszustände des entstehenden  $^{24}\text{Mg}$  vorkommen. Die Energietönung der Umwandlung von  $^{24}\text{Na}$  muß mindestens 5,4 MeV betragen. —  $^{22}\text{Na}$  (Halbwertszeit 3 Jahre) sendet Positronen mit einer maximalen Energie von 1,3 MeV aus. Die Frage ist, ob die  $\gamma$ -Strahlung zu dem Positronenübergang gehört oder ob sie in Verb. mit einem möglichen K.-Einfang ausgesandt wird. Die Messungen ergaben, daß alle  $\beta$ -Strahlen gleichmäßig mit  $\gamma$ -Strahlen gekoppelt sind, das Spektr. also einfach ist. Die Zahl der  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Strahlen ist prakt. gleich. Die Energietönung der Umwandlung von  $^{22}\text{Na}$  in  $^{22}\text{Ne}$  ist 1,9 MeV, woraus die M. von  $^{22}\text{Na}$  zu 22,00 172 berechnet wird. Sollte K.-Einfang wirklich häufig sein, so ist er nicht merklich mit  $\gamma$ -Strahlung gekoppelt. — Bei einem Teil der Messungen befanden sich die Zählrohre in einem Magnetfeld von 500 Gauß. Das Entstehen falscher Koinzidenzen durch Vernichtungsstrahlung wurde so weitgehend vermieden. (Z. Physik 122. 233—47. 1944.) GRAUE. 103

L. C. Miller und L. F. Curtiss,  *$\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlenergien verschiedener radioaktiver Isotope*. Durch Bestrahlung mit langsamen Neutronen der Elemente oder ihrer Verb. in der Clinton Pile wurden hergestellt:  $^{76}\text{As}$ ,  $^{72}\text{Ga}$ ,  $^{71}\text{Ge}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{99}\text{Mo}$ ,  $^{140}\text{La}$ ,  $^{122}\text{Sb}$ ,  $^{124}\text{Sb}$ ,  $^{183}\text{Dy}$ ,  $^{187}\text{W}$ ,  $^{188}\text{Re}$ ,  $^{203(204)}\text{Hg}$  u. 46 Std.-Sm u. in einer Tabelle die mit einem Spektrometer mit dünnen magnet. Linsen gemessenen  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Strahlenergien der spektroskop. reinen Substanzen gegeben. (Physic. Rev. [2] 70. 983. 1/15. 12. 1946. Oak Ridge, Clinton Labor.) STEIL. 103

M. L. Pool und J. E. Edwards, *Radioaktives Zirkonium und Niob*. Die charakterist. Daten des Zerfalls von  $^{93}\text{Zr}$  sind: Halbwertszeit 67,8 Tage;  $\gamma$ -Strahlung 0,85 MeV;  $\beta$ -Strahlungen 0,29 MeV u. 0,8 MeV im Intensitätsverhältnis 8 : 1.  $^{93}\text{Nb}$  zerfällt mit: Halbwertszeit 38,7 Tage;  $\gamma$ -Strahlung 0,78 MeV;  $\beta$ -Strahlung 0,140 MeV. Die  $\gamma$ -Strahlung des  $^{93}\text{Zr}$  wird nach der chem. Abtrennung des  $^{93}\text{Nb}$  stärker; die  $\beta$ -Strahlung nimmt ab. Nb-Röntgenstrahlung wurde beobachtet. Eine neue Rk.  $^{89}\text{Y}$  ( $\alpha$ , n)  $^{92}\text{Nb}$  wird gefunden:  $^{92}\text{Nb}$ : Halbwertszeit 10,1 Tage;  $\gamma$ -Strahlung 1,1 MeV; Röntgenstrahlung. (Physic. Rev. [2] 67. 60. 1/15. 1. 1945. Ohio State Univ.) STAGE. 103



**Tsien San-Tsiang, M. Bachelet und G. Bouissières, Feinstruktur der  $\alpha$ -Strahlen des Protactiniums.** Voneinander abweichende Angaben gaben Veranlassung zur Nachprüfung der Reichweite der Pa- $\alpha$ -Strahlen mit Hilfe einer Differential-Ionisationskammer u. eines Proportionalverstärkers. Das Pa wurde (mit La gemischt) elektrolyt. auf eine Ni-Unterlage aufgebracht. Es werden 2 Präpp. mit einer Emission von 3000 bzw. 14000 Teilchen je Sek. hergestellt. Die Ergebnisse zeigen eine Intensitäts-Häufigigkeitskurve mit einem Hauptmaximum bei  $3,511 \pm 0,010$  cm Reichweite in Luft von  $15^{\circ}$  u. 760 mm Hg mit einer Halbwertsbreite von 2,5 mm u. 2 Nebenmaxima von je  $\frac{1}{2}$  der Hauptintensität bei 3,23 cm u. 3,20 cm Reichweite mit je 2,8 mm Halbwertsbreite. Diesen  $\alpha$ -Strahlungen sollten 2  $\gamma$ -Gruppen mit den Energien von 287 bzw. 323 keV entsprechen, die innerhalb der Fehlergrenzen aus dem von den  $\gamma$ -Strahlen erzeugten  $\beta$ -Spektr. erschlossen werden können. (Physic. Rev. [2] 69. 39. 1/15. 1. 1946. Paris, Coll. de France, Lab. de Chim. Nucl., u. Inst. de Radium, Labor. Curie.) STAGE. 103.

**Owen Chamberlain, Dudley Williams und Philip Yuster, Halbwertszeit des Uran 234.** Die Halbwertszeit des  $^{234}\text{U}$  wird auf 2 verschied. Weisen bestimmt: Mit einem Massenspektrographen (NIEB-Type) wird die relative Häufigkeit des  $^{238}\text{U}$ : $^{234}\text{U}$  zu 19700 bestimmt u. daraus unter Voraussetzung des radioakt. Gleichgewichts des Ausgangsurans eine Halbwertszeit von  $(2,29 \pm 0,14) \cdot 10^5$  Jahren errechnet. — Mit einer Ionisationskammer wird die spezif.  $\alpha$ -Aktivität des  $^{234}\text{U}$  zu  $2,407 \cdot 10^8$  Teilchen je Sek. u. g gemessen; die resultierende Halbwertszeit ist  $(2,35 \pm 0,14) \cdot 10^5$  Jahre. Diese befriedigend übereinstimmenden Werte stehen nicht im Einklang mit dem bisher angenommenen Wert von  $(2,69 \pm 0,27) \cdot 10^5$  Jahren. (Physic. Rev. [2] 70. 580—82. 1/15. 11. 1946. Los Alamos, New Mexico, Univ. of California, Los Alamos Sci. Labor.) STAGE. 103

**Edward C. Creutz und Robert R. Wilson, Monoenergetische Protonen von einem Cyclotron.** Für genaue Verss., die einen engen Energiebereich u. gute Bündelung erfordern, ist der gewöhnliche Cyclotronstrahl wegen der Energiestreuung (einige %) u. Winkelabweichung (einige Grade) ungeeignet. Der für p-p-Streuung gewünschte monoenerget. Strahl mit einer Winkelabweichung von maximal  $0,1^{\circ}$  wurde mit der von Vff. beschriebenen 3-Schlitzanordnung durch Ausblenden erzeugt. Wegen der schwierigen Berechnung aus den Werten des Wechselfeldes des Cyclotrons u. den geometr. Daten der Schlitze erfolgt die Best. der Energie mittels eines unmittelbar hinter der Streukammer angebrachten magnet. Analysators, dessen Ablenkung des Protonenstrahles auf einem Fluoreszenzschirm gemessen wird. Die Ableitung der Ablenkformel aus der Bewegungsgleichung mit den nötigen Korrekturgliedern wird gegeben; Übereinstimmung mit den Versuchswerten auf 0,25%. Daraus folgt die Energie der Protonen W in erg mit einer Fehlergrenze von 1%. Die Inhomogenität der Energie des durch das 3-Schlitzsyst. ausgeblenden Strahles, bestimmt aus den Ablenkungen auf dem Schirm, beträgt 1%. — Abbildungen. (Rev. sci. Instruments 17. 385—88. Okt. 1946. Princeton, N. J., Princeton Univ.) KÖHN. 112

**Luis W. Alvarez, Der Entwurf eines Protonenlinearbeschleunigers.** Es werden die Einzelaten eines Entwurfes für einen Protonenlinearbeschleuniger referiert, in welchem die auf 4 MeV vorbeschleunigten Protonen durch eine Radiofrequenz von 1,5 m Wellenlänge beschleunigt werden. Die Stabilisierung des Protonenstrahls geschieht durch Einschalten von Be-Folien vor jeder Elektrode. (Physic. Rev. [2] 70. 799—800. 1/15. 11. 1946. Univ. of California.) STAGE. 112

**R. O. Haxby, E. S. Akeley, A. Ginzburg, R. N. Smith, H. W. Welch und R. M. Whaley, Vorläufige Untersuchungen am Purdue-Mikrowellen-Elektronen-Beschleuniger.** Kurzer Bericht über Vorunters. an einem PURDUE-Mikrowellen-Elektronen-Beschleuniger mit 18 Zellen, vor allem hinsichtlich der auftretenden Überschwingungen in der Eintrittsgeschwindigkeit der Elektronen; keine näheren Angaben. (Physic. Rev. [2] 70. 797—98. 1/15. 11. 1946. Purdue Univ.) STAGE. 112

**L. E. Dodd, Spirotrossysteme zur Beschleunigung von Ionen und Elektronen ohne Wechselfeld.** Im „Spirotrotron“ sind die Methoden des Cyclotrons u. des magnet. Elektronenmikroskopes kombiniert. Die Teilchen laufen in kon. Spiralen mit wachsendem Durchmesser durch ein konstantes Magnetfeld. Der Vorteil der Anordnung besteht in der Verwendung konstanten Potentials, das an zwei geraden, dem Magnetfeld parallelen Elektroden liegt; die Teilchen durchlaufen immer einen ganzen Kreis (statt eines halben im Cyclotron) bis zur nächsten Beschleunigung. (Physic. Rev. [2] 67. 65. 1/15. 1. 1945. Los Angeles, Univ. of California.) STAGE. 112

**L. J. Haworth, J. H. Manley und E. A. Luebke, Ein Apparat zur direkten Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung langsamer Neutronen.** Es wird ein App. beschrieben, mit dem eine modulierte Quelle von langsamen Neutronen erzeugt u. ihre Intensität in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt wird. Der Deuteronenstrom einer Hochspannungsröhre wird durch ein moduliertes elektrostat. Feld so abgelenkt, daß quadrat. Schauer von schnellen Neu-

tronen von jeder gewünschten Länge erzeugt werden können. Nach Abbremsen durch H-haltiges Material fällt ein ausgewählter Strahl von Neutronen auf einen Detektor, u. zwar in einer gemessenen Entfernung von der Quelle. Die Impulse des Detektors werden zusammen mit einer Zeitskala auf einen Oscilloskopschirm übertragen u. photograph. registriert. Die Zeitanalyse der Neutronenverteilung wird durch numer. Auszählen der Neutronenimpulse in Abhängigkeit von der Zeit, in der sie auftreten, durchgeführt. (Rev. sci. Instruments 12. 591—97. Dez. 1941. Urbana, Ill., Univ., Dep. of Phys.)

GOTTFRIED. 112

**Wayne E. Hazen**, *Einige Betriebseigenschaften der Wilsonschen Nebelkammer*. Folgende Erscheinungen werden theoret. berechnet u. experimentell untersucht: 1. Bei einer langsamen Expansion ist zum Ausgleich der Wärmezufuhr von den Wänden eine zusätzliche Druckerniedrigung  $\delta p$  in at erforderlich, die sich bei den vorliegenden Bedingungen zu  $\delta p = 0,008 \sqrt{t_0}$  ergab ( $t_0$  = Expansionszeit in Sekunden). Die Registrierung des Druckes erfolgte mit einem Anaeroidmanometer. 2. Die Empfindlichkeitsdauer einer Nebelkammer nimmt mit steigendem Expansionsverhältnis erst zu, erreicht ein Maximum da, wo die spontane Nebelbildg. einsetzt, u. nimmt dann rasch gegen Null ab, da die spontan sich bildenden Tröpfchen eine Verarmung an verfügbarem Dampf bewirken u. das Kammergas aufheizen. Messung der Empfindlichkeitsdauer mit einem period. beleuchteten, rotierenden  $\beta$ -Strahlenpräparat. 3. Die Geschwindigkeit des Tröpfchenwachstums nach der Expansion ergibt sich aus  $R_0^2 = k t$ , wobei  $R_0$  der Tröpfchenradius,  $t$  die Zeit von der Beendigung der Expansion aus gerechnet u.  $k = 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$  (für die vorliegenden Bedingungen) ist. Messung des Tröpfchenwachstums durch photograph. Registrierung der fallenden Tröpfchen bei period. Beleuchtung u. Anwendung des STOKESschen Gesetzes. (Rev. sci. Instruments 13. 247—57. Juni 1942. Berkeley, Calif., Univ.)

POLLERMANN. 112

**D. Harold Copp** und **David M. Greenberg**, *Geigerzählrohr mit Glimmerfenster zur Messung weicher Strahlen*. Das von Vff. konstruierte GEIGER-MÜLLER-Zählrohr ermöglicht die Messung sehr weicher Strahlen von induziert radioakt. Atomen wie  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{45}\text{Ca}$ ,  $^{38}\text{S}$  u.  $^{56}\text{Fe}$ . Um die Einbringung der Proben in den Innenraum der Zähler zu vermeiden, haben Vff. einen massiv metall. Zähler mit einem Strahleneintrittsfenster aus 0,02 mm starkem Glimmer entwickelt, dessen Konstruktion beschrieben wird. Besondere Sorgfalt wird der Präparierung des Kathodenzylinders gewidmet, der aus Cu hergestellt u. einer besonderen Behandlung mit  $\text{HNO}_3$  unterzogen wird. (Rev. sci. Instruments 14. 205—06. Juli 1943. Berkeley, Calif., Univ., Med. School, Div. of Biochem.)

REUSSE. 112

**Hans Weltin**, *Geigerzähler für weiche Strahlung*. Der von COPP u. GREENBERG (vgl. vorst. Ref.) angegebene GEIGER-MÜLLER-Zähler für weiche Strahlung wurde vom Vf. vereinfacht, indem er ihn aus Glas statt aus Metall fertigt. Der Glaskörper wird innen mit Aquadag bestrichen u. dient als Kathode. Ein zentraler Pt-Draht ist die Anode. Das Anbringen des Glimmerfensters für den Strahleneintritt wird bes. beschrieben. Die Füllung besteht aus dem üblichen Gemisch von Alkohol u. Ar, der konstante Zählbereich umfaßt ca. 180 V. (Rev. sci. Instruments 14. 278. Sept. 1943. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Phys.)

REUSSE. 112

**W. M. Good**, **A. Kip** und **S. Brown**, *Geiger-Müller-Zählrohre für die Messung von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen*. Für Spezialunters. im Labor. haben Vff. drei verschied. besondere GEIGER-MÜLLER-Zählrohre entwickelt, die eingehend beschrieben werden: 1. Ein Zählrohr mit Glimmerfenster (Stärke kleiner als  $10 \mu$ ), das infolge der besonderen Ausbildung des zentralen Drahtes nur auf  $\beta$ -Strahlen anspricht, ohne etwaige  $\gamma$ -Strahlen mitzuzählen. Die Gasfüllung besteht aus 99% He u. 1% Wasserdampf, der Druck beträgt nahezu 1 at, die Betriebsspannung liegt bei 1700 V. 2. Der unter 1. beschriebene Zähler kann mit gewissen Abwandlungen auch für die Registrierung von Röntgenstrahlen verwendet werden. Das Strahleneintrittsfenster besteht z. B. für die charakterist. Strahlung des Mn aus einer Be-Scheibe von 1,25 in. Stärke. Die Gasfüllung besteht hier aus 10 mm Alkohol, Rest Ar; Gesamtdruck ca. 1 at. Die Betriebsspannung beträgt ca. 1900 Volt. 3. Es wird ein Zählrohr für die Messung von  $\gamma$ -Strahlen verschiedenster Wellenlängen mit einer Kathode aus Bi eingehend beschrieben. (Rev. sci. Instruments 17. 262—65. Juli 1946. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Dep. of Physics.)

REUSSE. 112

**E. C. Pollard**, *Verwendung eines Proportionalzählers für Messungen an Mesonen*. Mit einem kleinen Proportionalzählrohr, das mit Ar (20 cm Hg) gefüllt war, konnten zufriedenstellend die Ionisation der Ra E- $\beta$ -Teilchen u. die Ionisation der Po- $\alpha$ -Strahlen bestimmt werden. Die Verwendung des gleichen Zählers in Koinzidenzschaltung mit gewöhnlichen GEIGER-MÜLLER-Zählern für Messungen an Protonen, Elektronen u. Mesonen wird vorgeschlagen. Der Zähler arbeitet auch einwandfrei in einem Magnetfeld von einigen Tausend Gauß. (Physic. Rev. [2] 69. 689. 1/15. 6. 1946. Yale Univ.)

STAGE. 112



**Bruce B. Benson**, *Plan eines Proportionalzählers für  $\gamma$ -Strahlen*. Vf. gibt Plan u. Einzelheiten der Konstruktion eines Proportionalzählers für  $\gamma$ -Strahlen im hohen Proportionalitätsbereich: zentrierbarer Pt-Draht in einem Cu-Rohr, das durch einen Amphenolring konzentrisch zum äußeren Glaszylinder gehalten wird. Ein Ende des Rohres trägt das Al-Folienfenster. Gasfüllung: reines Ar oder Ar + wenig Luft (dadurch variiert der Gasverstärkungsfaktor weniger rasch mit der Spannung u. wird die Stetigkeit der Wrkg. verbessert). Schaltungen des Vor- u. Hauptverstärkers sowie der Stromversorgung sind angegeben. Durch das ganze Syst. erreicht ein Impuls  $\frac{2}{3}$  seines Maximalwertes in weniger als  $\frac{1}{10}$   $\mu$  Sekunden. Eigg. des Zählers: Bei reinem Ar u. niedrigem Druck Proportionalitätsgebiet klein; bei 50 cm Druck reicht es von 1500—1800 V. Angewendet wurden 1750 V. Die Leistungsfähigkeit betrug ca.  $\frac{1}{3}$  der eines guten 5 in.-GEIGER-Zählers. Während nach POLLARD (vgl. vorst. Rev.) mit kleineren Zählern eine Auflösezeit von 1,4  $\mu$  Sek. erreicht wurde, beträgt sie mit dem beschriebenen großen Zähler unter Verwendung eines Koinzidenzkreises u. eines Oscillators zur Impulsverstärkung ca.  $4 \cdot 10^{-8}$  Sekunden (Rev. sci. Instruments 17. 533—36. Dez. 1946. New Haven, Conn., Yale Univ., Sloane Physic. Labor.)

KÖHN. 112

**S. H. Neddermeyer**, *Ultraschnelle Zähler*. Vf. hatte früher (Physic. Rev. [2] 69. [1946.] 702) eine Anordnung beschrieben, mit welcher es möglich war, das Zeitintervall zwischen zwei Impulsen mit einer Genauigkeit von ca.  $3 \cdot 10^{-11}$  Sek. zu messen. Einige Verwendungsmöglichkeiten werden kurz angeführt. (Physic. Rev. [2] 72. 741. 15/10. 1941. Univ. of Washington.)

GOTTFRIED. 112

**J. A. Simpson jr.**, *Geiger-Müller-Zählrohre zur Ausmessung von Aktivitäten über den gesamten Raumwinkel  $4\pi$* . Vf. gibt eine eingehende Beschreibung der Konstruktion eines GEIGER-MÜLLER-Zählrohres, das die Best. der Radioaktivität eines punktförmigen Präp. ermöglicht. Erfasst wird dabei nahezu der gesamte Raumwinkel  $4\pi$ . Da die Zähler dünne Folien als Strahleneintrittsfenster enthalten (1—3  $\mu$  Folienstärke), können auch die weichen Komponenten künstlich radioakt. Präpp. registriert werden. Eine Spezialkonstruktion erlaubt die Aktivitätsmessung an fl. Oberflächen, wobei der ausgemessene Raumwinkel nahezu  $2\pi$  beträgt. (Rev. sci. Instruments 15. 119—22. Mai 1944. New York, Heights Univ., Dep. of Phys.)

REUSSE. 112

**Wendell C. Peacock** und **Wilfred M. Good**, *Automatische Apparatur zur Aktivitätsmessung einer größeren Zahl radioaktiver Präparate*. Zur automat. u. laufenden Aktivitätsbest. von 48 Proben radioakt. Substanzen haben die Vff. ein Spezialgerät konstruiert. Die Proben sind auf der Peripherie eines Drehtisches in besonderen, einseitig offenen Röhren untergebracht, die durch einen motor. betätigten Drehmechanismus an den Eintrittsflächen zweier GEIGER-MÜLLER-Zählrohre vorbeigeführt werden. Im einzelnen wird beschrieben, in welcher zeitlichen Folge u. mit welchen Verweilzeiten die Präpp. in die Meßposition geführt werden, die auf 0,1 mm genau definiert ist. Ferner wird die Schaltung der Automatik, die Vorbereitung der Präpp. für die Messung u. die Konstruktion der verwendeten Zählrohre erläutert. (Rev. sci. Instruments 17. 255—61. Juli 1946. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Dep. of Physics.)

REUSSE. 112

**Lucien Mallet** und **Robert Maurin**, *Bewegliche Ionisationskammern zur Ermittlung von schädlichen Röntgen- und radioaktiven Strahlungsintensitäten in den Laboratorien*. Mittels handlicher, transportabler Ionisationskammern werden Laboratorien auf ihre Strahlung hin untersucht, um so festzustellen, wann ein bestimmtes, für das Personal zulässiges Maß überschritten ist. Es wurden Ionisationskammern (Länge 5—10 cm, Durchmesser 2 cm) entwickelt, die innen eine bestimmte isolierte Ladung tragen. Durch die Einstrahlung findet eine Entladung statt, deren Zeit auer ein Maß für die Strahlungsintensität darstellt. Als Nulleffekt ohne Fremdstrahler wurde eine Entladungszeit von 24 Std. festgestellt. Die Kammervoll. sind variabel, ihre Füllung beliebig, doch ist sie meist Luft. Die Empfindlichkeiten sind in weiten Grenzen regelbar. Die Aufladung erfolgt über einen Netzgleichrichter einheitlich für alle in Betrieb befindlichen Kammern. Diese sind zum Teil fest aufgestellt u. werden zum Teil vom Personal bei sich getragen. Zur Messung von Neutronen werden die Kammern außen mit einer H-reichen Substanz umgeben, um die Ionisation durch Protonen zu begünstigen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 223. 238—40. 29/7. 1946.)

REICHARDT. 112

**Jørgen Koch** und **Børge Bendt-Nielsen**, *Ein Massenspektrograph hoher Intensität für Experimente zur Isotopentrennung*. Vff. beschreiben einen großen Massenspektrographen mit einem Auflösungsvermögen  $\Delta A/A = 1/238$  bei einem Ionenstrom von  $10 \mu A$  u. einer Beschleunigungsspannung von 50 kV. Zum Beweis der großen Intensität u. des hohen Auflösungsvermögens werden Massenspektrogramme von B, Ne, Br, Kr u. Xe gezeigt. Die Massendispersion u. Linienbreite werden berechnet u. mit den experimentellen Werten verglichen. (Kgl. danske Vidensk Selsk., math.-fysiske Medd. 21. Nr. 8. 1—27. 1944. Kopenhagen, Univ., Inst. for Theor. Phys.)

O. ECKERT. 112

John A. Hipple, Don J. Grove und W. M. Hickam, *Elektronische Probleme bei der praktischen Anwendung des Massenspektrographen*. Zusammenfassender Bericht über die Beziehungen zwischen den elektr. Größen bei dem Massenspektrographen unter besonderer Berücksichtigung der Vorrichtungen zur Wiedergabe des vom Gerät gelieferten Massenspektrums. (Rev. sci. Instruments 16. 69—75. April 1945. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Res. Labor.) REUSSE. 112

R. E. Fox, J. A. Hipple und T. W. Williams, *Massenspektrometer mit kleinem Magneten*. Es wurde ein Massenspektrometer vom 60°-Typ, einem Radius von 5 in. u. mit einem Magneten konstruiert. Die Polschuhe sind in die Analysatorröhre mittels eines Kovarzylinders gekittet. Der magnet. Fluß wird von der äußeren Quelle (Permanent- oder Elektromagnet) auf die Polschuhe durch den Kovarzylinder übertragen. Gleichmäßige Magnetfelder von ca. 1500 Gauß je sq. in. wurden mit einem Instrument erhalten, bei dem die vollständige Analysatorröhre u. der Magnet weniger als 25 lbs. wogen. Die Konstruktion des Magneten erlaubt eine Einstellung der ebenen Polschuhfläche mit einer Genauigkeit von weniger als 0,001 in. Mit einem größeren Magneten kann man größere Feldstärken erhalten, da dessen Größe nicht begrenzt ist. 2 an dem 60°-Magneten angebrachte Metallzylinder dienen als Schirm für den Ionenstrahl u. zum Befestigen der Quelle u. des Auffängers. Diese sind so gebaut, daß bei Verriegelung am Magneten Ionenquelle u. Auffängerschlitze automat. mit dem Magnetschlitz justiert sind. (Physic. Rev. [2] 65. 353. 15/6. 1944. Westinghouse Res. Labor.) STEIL. 112

N. D. Coggeshall und E. B. Jordan, *Ein Massenspektrometer*. Das von den Vff. angegebene Massenspektrometer besteht vollständig aus Metall u. läßt sich daher ohne größere Justierungsschwierigkeiten exakt zusammensetzen, alle seine Teile sind auswechselbar, ohne daß dabei die Justierung gestört wird. Die Ionenquelle mit Oxydkathode sowie der Magnet, der aus Armco-Eisen besteht, werden eingehend beschrieben. Als Beispiel für die Wirkungsweise des App. wird das Massenspektr. des Ne mit seinen Isotopen dargestellt. (Rev. sci. Instruments 14. 125—29. Mai 1943. Urbana, Ill., Univ.) REUSSE. 112

W. Walcher, *Über die Verwendungsmöglichkeiten von Glühnoden zur massenspektroskopischen Isotopentrennung*. Aus der Kenntnis des Emissionsvorganges der KUNSMAN-KOCH-Anode (vgl. Z. Physik 100. [1936.] 679) wird geschlossen, daß Elemente mit einer Ionisierungsarbeit, die kleiner als die Austrittsarbeit der Trägersubstanz (W mit adsorbiertem O<sub>2</sub>, maximal ca. 9 eV) ist, in einer solchen Anode in Ionenform erzeugt werden können. Es zeigt sich jedoch, daß diese Möglichkeit außer bei den Alkalimetallen nur bei der In-, Ga-, Tl-Gruppe besteht, während z. B. die Erdalkalimetalle für eine Ionisierung nach dieser Meth. ungeeignet sind. Gründe hierfür werden angegeben. — Die Ausbeute der Alkalianoden wird zu fast 100% des auf der inneren Oberfläche des W-Pulvers adsorbierten Alkalimetalls gefunden, u. zwar ist die in Ampèrestunden gemessene Kapazität konstant u. weitgehend unabhängig vom Emissionsstrom, der bei einer Rubidiumanode bis zu 0,7 mAmp/cm<sup>2</sup> dauernd gesteigert werden kann. Die Ausbeute einer Indiumanode hingegen beträgt nur ca. 5%. — Es wird gezeigt, daß sich die Anoden regenerieren lassen (Z. Physik 121. 604—13. 1943. Göttingen.) SCHOENBECK. 112

### A<sub>2</sub>. Optisches Verhalten der Materie.

Andrew Mc Kellar, *Intensitätsmessungen an den Emissionsbanden in Kometspektren*. Diskutiert werden die Intensitätsmessungen an den Spektren des Kometen JURLOF-ACHMAROF-HASSEL (1939 d) u. des Kometen CUNNINGHAM (1940 e). Es handelt sich vor allem um die Banden  $\lambda$  3883 0,0-Sequens von CN,  $\lambda$  4315 CH-Bande u.  $\lambda$  4737 1,0-Sequens des SWANSyst. von C<sub>2</sub>. (Rev. mod. Physics 14. 179—89. April/Juli 1942. Victoria, B. C., Dominion Astrophys. Observatory.) GOTTFRIED 113

P. Swings, *Molekülbanden in Kometspektren. Identifizierungen*. Inhaltlich zum größten Teil ident. mit der C. 1945. II. 456 referierten Arbeit. (Rev. mod. Physics 14. 190—94. April/Juli 1942. Williams Bay, Wis., Yerkes Observatory.) GOTTFRIED. 113

L. Springal, *Über die dunklen Nebel*. Bericht über den Stand der Unterss. der dunklen Sternnebel u. Angabe einer neuen Näherungsmeth. zur Auswertung der Beobachtungsdaten. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belg'que [5] 30. 226—38. 1944. Obersv. Royal de Belg.) MICHELSEN. 113

William F. Meggers, *Spektroskopische Methoden*. 1. Mitt. *Der primäre Wellenlängenstandard*. Diskussion über die Verwendung der roten Cd-Linie als Wellenlängenstandard. Als Mittel aus einer größeren Anzahl von Messungen wurde als Wellenlänge für die rote Cd-Linie  $6438,4699 \pm 0,00002$  Å gefunden. (Rev. mod. Physics 14. 59—63. April/Juli 1942. Washington, D. C., Nat. Bur. of Standards.) GOTTFRIED. 114



**Walter F. Edgell**, *Zur Produktregel*. Es wird gezeigt, daß man stets, auch wenn die Symmetrie eines Mol. durch Ersatz eines oder mehrerer Atome durch ihre Isotopen geändert wird, die Produktregel nicht nur auf das Prod. sämtlicher mol. Schwingungsfrequenzen, sondern auch gesondert auf bestimmte Frequenzgruppen eines solchen Mol. anwenden kann. Die allg. Form der Produktregel wird angegeben u. an dem Beispiel der Moll.  $CH_4$  u.  $CH_3D$  erprobt. Die Verallgemeinerung der Produktregel ist von Nutzen bei der Deutung der Spektren isotop. Moleküle (vgl. auch nachst. Ref.). (J. chem. Physics 13. 377—78. Sept. 1945. Iowa City, Univ. of Iowa, Dep. of Chem.) SCHOENECK. 114

**Frederick Halverson**, *Anwendungen der Produktregel*. Vf. führt eine ganze Reihe von Anwendungen der Produktregel beim Studium isotop. Moll. von verschied. Symmetrie an, die älter als die von EDGELL (vgl. vorst. Ref.) angeführten sind. Ein Grund, daß solche Anwendungen nicht häufiger sind, ist seiner Ansicht nach vielleicht das chem. Problem der Herst. von Isotopenmolekülen. (J. chem. Physics 13. 533—34. Nov. 1945. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ., Dep. of Chem.) SCHOENECK. 114

**Walter F. Edgell**, *Der Isotopeneffekt und die Verhältnisregel*. (Vgl. vorst. Ref.) Der Isotopeneffekt wird als Störungsproblem behandelt; dabei erhält man sowohl die Änderung der N-Koordinaten als auch die der Schwingungsfrequenzen. Die Rechnung liefert die Verhältnisregel, u. die Vorbedingungen für ihre Anwendung werden vollständig angegeben. Im Augenblick wird die Brauchbarkeit dieser Regel durch den Mangel an den nötigen experimentellen Daten etwas eingeschränkt. Eine nützlichere, aber im allg. weniger genaue Form der Regel wird daher abgeleitet, deren Gültigkeit von der Fähigkeit abhängt, Symmetriekoordinaten zu bilden, welche die entsprechenden N-Koordinaten annähern. Die modifizierte Verhältnisregel wird an den Moll.  $CD_4$ ,  $CH_3D$ ,  $CHD_3$ ,  $CDCl_3$ ,  $CD_3Cl$ ,  $ND_3$ ,  $^{10}BF_3$ ,  $C_2D_4$  u.  $C_2D_6$  geprüft u. liefert im allg. gute Ergebnisse. (J. chem. Physics 13. 539—46. Dez. 1945. Iowa City, Univ. of Iowa, Dep. of Chem.) SCHOENECK. 114

**J. H. Van Vleck und V. F. Weisskopf**, *Über die Gestalt von stoßverbreiterten Spektrallinien*. Die Stoßverbreiterung von Atom- oder Molekülspektrallinien kann angenähert durch 2 Theorien beschrieben werden: Die von DEBYE gilt unter der Voraussetzung, daß die Absorptions- oder Emissionsfrequenz verschwindend klein sei, während sie bei der zweiten Theorie nach LORENTZ groß gegenüber der natürlichen Linienbreite sein soll. Vf. zeigen, daß diese beiden Theorien sich nicht als Grenzfälle einer gemeinsamen Theorie auffassen lassen, was darin begründet ist, daß nach LORENTZ die mittlere Verteilung der Teilchen nach dem Stoß als unorientiert angesehen wird. Vf. geben diese Annahme auf u. modifizieren durch quantentheoret. Behandlung die LORENTZ-Theorie so, daß sie u. die DEBYE-Theorie Grenzfälle einer einheitlichen Theorie werden. Explizite Ausdrücke für die Formfaktoren der stoßverbreiterten Banden werden angegeben. Die Theorie der Vf. bleibt auch im Ultrakurzwellengebiet gültig, sofern keine Dispersion der Relaxationszeiten auftritt. Bei der Ableitung unterscheiden Vf. zwischen starken u. schwachen Zusammenstößen; durch starke wird die alte Teilchenordnung völlig verändert, während bei schwachen das angestoßene Mol. wieder in die alte Lage zurückpendelt. (Rev. mod. Physics 17. 227—36. April/Juli 1945. Cambridge, Mass., Harvard Univ., u. Rochester, N. Y., Univ.) A. REUTER. 114

**S. Mrozowski**, *Verbotene Linien im Laboratorium*. Darst. der neueren Entw. auf dem Gebiet der verbotenen Strahlungen. Der Bericht beschränkt sich auf im Laboratorium erhaltene Resultate u. ihre theoret. Deutung, u. hier speziell auf die Spektren von Atomen u. zweiatomigen Molekülen. Die Bedeutung der verbotenen Linien für die Unters. fester u. fl. Stoffe wird hervorgehoben. Die Methoden zur Identifizierung verbotener Linien werden angeführt u. schließlich die verbotenen Übergänge bei Röntgen- u.  $\gamma$ -Strahlen gestreift. (Rev. mod. Physics 16. 153—74. Juli/Okt. 1944. Chicago, Ill., Univ. of Chicago, Dep. of Phys.) SCHOENECK. 114

**Eugene Rabinowitsch**, *Elektronenübergangsspektren und ihre photochemische Wirkung*. Die zusammenfassende Übersicht bezieht sich auf die unter dem Namen Elektronenaffinitätsspektren bekannten Spektren u. deren Wirkungen. In einzelnen Abschnitten werden behandelt: *Elektronenübergangsspektren gasförmiger Moll.* (Alkalihalogenide), *Elektronenübergangsspektren in Kristallen* (Alkalihalogenidkristalle), *Spektren von Anionen in Lsg.* (anorgan. u. organ. Anionen), *Spektren von Kationen in Lsg. u. Spektren von Kationen-Anionen-Komplexen*. (Rev. mod. Physics 14. 112—31. April/Juli 1942. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) STEEL. 114

**Karl Wilh. Meissner**, *Atomstrahlenspektren*. 2. Mitt. *Anwendung der Atomstrahlen in der Spektroskopie*. Zusammenfassender Überblick. (Rev. mod. Physics 14. 63—78. April/Juli 1942. Lafayette, Ind., Purdue Univ.) GOTTFRIED. 114

**Vola P. Barton und Geo A. Lindsay**, *Die K-Röntgenabsorptionskante von Silicium*. Da es schwierig ist, für Röntgenstrahlen größerer Wellenlänge genügend dünne Absorberschichten herzustellen, die gleichzeitig auch noch leicht zu handhaben sind, wurden in der

vorliegenden Arbeit Krystalle aus Quarz u. 4 verschied. Glimmern benutzt, die zugleich als Spektrometerkrystalle u. als absorbierende Substanzen dienten. Si u. Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> wurden fein gepulvert auf der Oberfläche eines Gipskrystalls untersucht. Da als Referenzlinien Linien höherer Ordnung dienten, mußte eine Korrektur für die Brechung angebracht werden. Bei Anbringung dieser Korrektur ergibt sich die Wellenlänge der Si-Absorptionskante für alle untersuchten Verbb. zu 6700 X, während ohne sie größere Unterschiede für die verschied. Verbb. gefunden werden. Für metall. Si ergibt sich eine Wellenlänge von 6716 X (Physic. Rev. [2] 69. 48. 1/15. 1. 1946. Michigan, Univ., Goucher Coll.)

FAESSLER. 116

B. B. Ray und B. Bhowmik, *K-Spektrum der Elemente Na—P und Leitungs-elektronen*. 1. Mitt. Unter Verwendung eines Hochvakuum-spektrographen mit konkav gebogenem Gipskrystall (JOHANN-Typ) wurden die weichen K $\alpha$ - u. K $\beta$ -Spektren der Elemente Na—P für die reinen Elemente, die Oxyde u. einige Legierungen untersucht. Die Ergebnisse sind in Form von Photometerkurven u. von Tabellen mit den gemessenen Wellenlängenwerten wiedergegeben. Die Deutung der Spektrogramme ist häufig dadurch erschwert, daß dem Spekt. des reinen Elements infolge der Oxydation während des Kathodenstrahlbombardements das Spekt. des Oxyds überlagert ist. Die  $\beta$ -Linien, die durch Übergänge von Leitungselektronen in das K-Niveau entstehen, zeigen eine stärkere Abhängigkeit von der chem. Bindung als die Linien der  $\alpha$ -Gruppe u. weisen eine bemerkenswerte Breite auf. Bei den metall. Elementen Mg u. Al zeigen die Bänder eine scharfe Kante auf der kurzwelligen Seite in Übereinstimmung mit der statist. Elektronentheorie, während die Bänder von Nichtleitern wie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO u. Glimmer eine symm. Struktur ohne scharfe Kante zeigen. Vff. sind der Ansicht, daß der Einfl. der Absorption in der Antikathode auf die Struktur der  $\beta$ -Bänder bei früheren Unters. nicht genügend berücksichtigt worden ist. (Proc. nat. Inst. Sci. India 7. 419—51. 22/12. 1941. Calcutta, Univ., Coll. of Sci., Dep. of Phys.)

FAESSLER. 116

B. B. Ray und S. Sen, *Sekundärstruktur der K-Absorptionskanten von Eisen und seinen Verbindungen im festen Zustand und in Lösung*. Es wird die über ca. 200 eV ausgedehnte Feinstruktur des K-Absorptionskante des Fe im reinen Metall, in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O untersucht, bei den drei letztgenannten Verbb. nicht nur im festen Zustand, sondern auch in wss. Lsgg. verschied. Konzentration. Metall. Fe zeigt eine ausgeprägte Feinstruktur innerhalb der Hauptkante selbst. In den Verbb. ist die Hauptkante nach kürzeren Wellenlängen verschoben. Für K<sub>2</sub>(FeCN)<sub>6</sub> u. K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> sind die Feinstrukturen weitgehend ähnlich. Bei Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. FeCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O sind die Feinstrukturen jedoch verschieden, obgleich sie nach der KRONIGSchen Theorie ähnlich sein sollten, da beide Substanzen hexagonal kristallisieren. Solche Abweichungen sind auch bei anderen polaren Krystallen gefunden worden. In den Lsgg. bleibt die ausgedehnte Feinstruktur der festen Stoffe erhalten, wobei die Ähnlichkeit bes. bei konz. Lsgg. sehr ausgeprägt ist. Dies wird auf die Tatsache zurückgeführt, daß in den konz. Lsgg. die Moll. zum großen Teil undissoziiert bleiben u. zwischenmol. Kräfte nicht vernachlässigt werden können. Bei kleineren Konz. verschiebt sich die Lage der Hauptkante gegenüber der festen Substanz nach längeren Wellen, zugleich ändert sich die Feinstruktur u. verschwindet in größerer Entfernung von der Hauptkante fast ganz. Dieses Verh. wird im Zusammenhang mit der DEBYE-HÜCKELschen Theorie diskutiert. (Proc. nat. Inst. Sci. India 7. 453—70. 22/12. 1941. Calcutta, Univ.)

FAESSLER. 116

John N. Cooper, *Breite der Röntgenenergieniveaus von Wolfram*. (Vgl. C. 1946. I. 149.) Nimmt man an, daß die Linienbreite die Summe der Breiten der Niveaus ist, durch deren Kombination die Linie entsteht, so lassen sich aus den gemessenen Breiten der K-, L- u. M-Serienlinien des W die Breiten gewisser Energieniveaus dieses Elementes berechnen. Dabei ergeben sich für N<sub>II</sub> u. N<sub>III</sub> sehr große Differenzen, die nicht mehr durch experimentelle Fehler erklärt werden können, so daß es den Anschein hat, daß die Theorie der Linienbreiten von WEISSKOPF-WIGNER nicht ausreicht, die beobachteten Breiten in allen Fällen zu erklären. (Physic. Rev. [2] 69. 48. 1/15. 1. 1946. Oklahoma, Univ.)

FAESSLER. 116

G. Herzberg, *Über die Elektronenstruktur der N<sub>2</sub>-Molekel*. Es wird eine neue Auslegung der LYMAN-BIRGE-HOPFIELD-Energiebänder von N<sub>2</sub> gegeben auf Grund der kürzlich gefundenen neuen Einzelbandssysteme von N<sub>2</sub> durch HERMAN (C. 1945. I. 1340), GAYDON (C. 1944. II. 926) u. WORLEY (C. 1945. II. 1138). Ein verbessertes elektron. Energieband-Diagramm von N<sub>2</sub> wird angegeben. (Physic. Rev. [2] 69. 362—65. 1/15. 4. 1946. Willams Bay, Wis., Yerkes Observatory.)

A. KUNZE. 118

J. B. Green und J. T. Lynn, *Der Zeemaneffekt im Spektrum von Chlor I*. Die ZEEMAN-Effekte von ca. 200 Linien im Spekt. Cl I wurden ausgemessen. Sie führten auf die Entdeckung von 12 neuen Linien u. rund 50 neuen Einordnungen. Es wurden 17 neue Terme



gefunden, die eine Vervollständigung der von KIESS (Bur. Stand. Journ. Res. 10. [1933.] 827) darstellen. Es wird ein Beispiel für die Kreuzung von g-Werten bei zwei Konfigurationen besprochen. (Physic. Rev. [2] 69. 165—69. 1/15. 3. 1946. Columbus, O., Ohio State Univ.)

RITZSCHL. 118

H. R. Kratz und J. E. Mack, *Die Absorptionsspektren von Kalium, Rubidium und Cäsium*. Mit Hilfe einer von Vff. früher beschriebenen Anordnung (Physic. Rev. [2] 57. [1940.] 1059), die einen langen opt. Weg innerhalb des absorbierenden Dampfes ermöglichte, wurden die Absorptionsspektren von K, Rb u. Cs aufgenommen. Die Hauptseriendoublets konnten so bis zum 14. Glied für K, dem 22. Glied für Rb u. dem 15. Glied für Cs aufgelöst werden. Darüber hinaus wurden die nichtaufgelösten höheren Glieder der Serie beobachtet, u. zwar bis zum 76. Glied für K, dem 73. Glied für Rb u. dem 66. Glied für Cs. Trägt man den log der Doubletabstände in Wellenzahlen graph. gegen die effektiven Hauptquantenzahlen auf, so erhält man für K u. Rb sehr angenähert gerade Linien mit negativen Neigungen von nahezu 3 (in Übereinstimmung mit dem inversen Kubikgesetz). Die Formel von RITZ gab für die Hauptserien von K keine genaue Wiedergabe innerhalb der Meßgenauigkeit. (Rev. mod. Physics 14. 104. April/Juli 1942. Princeton, N. J., Univ. u. Madison, Wis., Univ.)

GOTTFRIED. 118

J. B. M. Kellogg und S. Millman, *Die magnetische Molekularstrahl-Resonanzmethode. Die Radiofrequenzspektren von Atomen und Molekülen*. Zusammenfassender Bericht über die von RABI u. Mitarbeitern ausgearbeitete magnet. Molekularstrahl-Resonanzmeth. zur Best. des Kernspins u. der Hyperfeinstrukturaufspaltung des Grundzustandes von Atomen. Beschreibung apparativer Einzelheiten. Erweiterung der Meth. auf die Ermittlung magnet. Kern-, Atom- u. Molekülmomente, elektr. Quadrupolmomente u. mol. Wechselwirkungsenergien. Diskussion der bis 1942 erhaltenen Ergebnisse an H, D, Li, Be, B, C, N, F, Na, Al, Cl, K, Kr, Rb, In, Cs, Ba. (Rev. mod. Physics 18. 323—52. Juli 1946. New York, Columbia Univ.)

W. MAIER. 121

R. L. Kyhl, R. H. Dicke und Robert Beringer, *Die Absorption von elektromagnetischen Wellen von 1 cm durch den atmosphärischen Wasserdampf*. Messungen der Temperaturstrahlung der Atmosphäre bei 1, 1,25 u. 1,50 cm Wellenlänge mit dem Strahlungsmesser von DICKÉ (Physic. Rev. [2] 69. [1946.] 694) ergeben Dämpfungswerte von (gleiche Reihenfolge) 0,011; 0,026 u. 0,014 db/km pro g H<sub>2</sub>O/m<sup>3</sup>. Hieraus ergibt sich die Lage der Wasserdampfabsorptionslinie zu 1,34 cm mit einer Breite von 0,11 cm<sup>-1</sup>. (Physic. Rev. [2] 69. 694. 1/15. 6. 1946. Massachusetts Inst. of Technol., Radiation Labor.)

W. MAIER. 121

Stanley H. Autler, Gordon E. Becker und J. B. M. Kellogg, *Absorption von Mikrowellen durch Wasserdampf*. Messungen der Absorption der Mikrowellen zwischen 0,7 u. 1,69 cm Wellenlänge durch Wasserdampf mittels eines kub. Hohlraumresonators, dessen Inneres mit Thermoelementen (Lötstellen mit absorbierendem Überzug) besetzt ist, ergeben das Absorptionsmaximum bei 1,33 cm mit einem Maximalwert von 0,044 db/mile pro g H<sub>2</sub>O/m<sup>3</sup>. (Physic. Rev. [2] 69. 694. 1/15. 6. 1946. Columbia Univ., Radiation Labor.)

W. MAIER. 121

W. D. Hershberger, *Thermische und akustische Effekte bei der Absorption von Mikrowellen durch Gase*. Ein therm. Empfänger für Mikrowellen wird beschrieben, bei dem der absorbierende Gasinhalt eines Hohlraumresonators pro Watt einfallender Mikrowellenleistung eine Temperaturzunahme von 1/2° erfährt. Eine unterste Nachweisbarkeitsgrenze von 10 mW tonfrequent modulierter Mikrowellen wird erreicht mit einem gasgefüllten Hohlraumresonator, der elektr. auf die Mikrowellenfrequenz, akust. auf deren Modulationsfrequenz abgestimmt ist. Ein Piezokristall zeigt die akust. Schwingungen des Gases an, die durch die Absorption der modulierten Mikrowellen angeregt werden. (Physic. Rev. [2] 69. 695. 1/15. 6. 1946. Princeton, N. J., RCA Labor.)

W. MAIER. 121

Earl Ingerson und George W. Morey, *Darstellung und Eigenschaften einiger Verbindungen in dem System H<sub>2</sub>O—Na<sub>2</sub>O—P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*. Berichtet wird über die opt. Eigg. aller Verb. von Na<sub>2</sub>O u. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, u. zwar sowohl der wasserhaltigen wie die der wasserfreien Verbindungen. Von fünf der untersuchten Verb. waren die opt. Eigg. bisher nicht bekannt. Die folgenden Verb. werden aufgeführt: Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O; Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O ω = 1,497, ε = 1,522; Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O (α =) 1,462, (β =) 1,470, (γ =) 1,478, (2V =) 85°, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O; Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O; Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O, 1,450; 1,461; 1,477; ca. 80°; Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 1,483; 1,499; 1,525; 78°; Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 1,475; 1,477; 1,496; 40°; Na<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O; Na<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> I 1,477; 1,478; 1,504; 21°; Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> II 1,470; 1,477; 1,502; 57°; Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> · 6H<sub>2</sub>O 1,449; 1,450; 1,482; 20°; NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O; NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O; NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 1,481; 1,507; 1,517; 64°; NaPO<sub>3</sub> I 1,474; 1,478; 1,480; 80°; NaPO<sub>3</sub> II 1,498; 1,510; 1,529; 78°; NaPO<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O 1,432; —; 1,441; —; Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 1,510; —; 1,517; — u. Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> · 6H<sub>2</sub>O. Von den folgenden Verb. wurden die kristallograph. Eigg. bestimmt: Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O,

monoklin,  $a:b:c = 1,732:1:1,416$ ,  $\beta = 58^{\circ}36'$ ,  $D. = 1,531$ ;  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , monoklin,  $a:b:c = 2,871:1:1,859$ ,  $\beta = 83^{\circ}3'$ ,  $D. = 1,679$ ;  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , monoklin,  $a:b:c = 1,287:1:1,895$ ,  $\beta = 81^{\circ}44'$ ,  $D. = 1,815$ ;  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , orthorhomb.,  $a:b:c = 0,915:1:1,569$ ,  $D. = 1,910$ ;  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , rhomb.,  $a:b:c = 0,934:1:0,962$ ,  $D. = 2,055$  u.  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , monoklin,  $a:b:c = 2,026:1:2,049$ ,  $\beta = 56^{\circ}41'$ . — Außerdem wurden die Brechungsindices für eine Reihe von Gläsern aus dem bin. Syst.  $\text{NaPO}_3\text{-Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$  in Na-Licht bestimmt. Die folgenden Werte wurden gefunden 0 (Gewichtsteile  $\text{NaPO}_3$ ), 1,4847; 0,15, 1,4846; 0,33, 1,4845; 0,40, 1,4843; 0,45, 1,4836; 0,475, 1,4834; 0,50, 1,4831; 0,5659, 1,4825; 0,57, 1,4823; 0,60, 1,4820 u. 0,72, 1,4814. (Amer. Mineralogist 28. 448—55. Juli/Aug. 1943. Washington, Carnegie Inst., Geophys. Labor.) GOTTFRIED. 122

L. S. Birks und H. Friedman, *Dickenmessung an dünnen Schichten durch Absorption von Röntgenstrahlen*. Für die Messung der Dicke dünner Schichten auf einer kristallinen oder polykristallinen Unterlage wurde eine Meth. entwickelt, die die Absorption von Röntgenstrahlen benutzt. Mit einem GEIGER-Zähler wird eine von dem Grundmaterial unter einem bestimmten BRAGG'schen Winkel reflektierte charakteristische Röntgenstrahlung gemessen. Wenn das Grundmaterial mit einem dünnen Überzug versehen ist, wird die reflektierte Intensität wegen der Absorption in der Schicht kleiner. Aus dem Intensitätsverhältnis mit u. ohne Schicht, der Geometrie der Anordnung u. dem Absorptionskoeff. der Schicht läßt sich die Dicke des Überzuges berechnen. Es wurde die Dicke metall. Überzüge zwischen  $10^{-5}$  u.  $10^{-3}$  cm bestimmt. Die Meth. ist auf alle Stoffe anwendbar, deren Absorptionskoeffizienten bekannt sind. (Physic. Rev. [2] 69. 49. 1/15. 1. 1946. U. S. Naval Res. Labor.) FAESSLER. 122

R. B. Gray, *Dickenmessung von Silberschichten mittels Röntgenstrahlen*. Die Dicke einer metall. Deckschicht läßt sich durch Vgl. der Intensitäten der Rückstrahlreflexe des Grundmetalls u. des Deckmetalls bestimmen. Im Falle von versilbertem Messing wurde  $\text{FeK}\alpha$ -Strahlung benutzt; für den Vgl. erwiesen sich die (311)-Ebenen am geeignetsten. Die Röntgenmeth. ergab eine Dicke von  $2,2 \mu$ , während die chem. Best. nach Ablsg. der Schicht eine Dicke von  $3,3 \mu$  ergab. Der Unterschied wird auf die besonderen Verhältnisse an den Ecken der versilberten Stücke zurückgeführt. (Physic. Rev. [2] 69. 49. 1/15. 1. 1946. Erie Resistor Corp.) FAESSLER. 122

M. Bonnemay und E.-T. Verdier, *Bemerkungen über die optische Absorption der Lösungen im ultravioletten Gebiet*. Zur Messung der opt. Absorption von Lsgg. sind 2 Verf. bekannt: das spektrograph. Verf., bei dem die Küvette mit zusammengesetztem Licht bestrahlt wird, u. das Verf., bei dem eine photoelektr. Zelle benutzt wird. Die bei der Unters. der  $\text{N}_3\text{H}$  u. ihrer Salze nach beiden Verf. erhaltenen Ergebnisse weichen voneinander ab. Das für das 2. Verf. dienende Gerät wird durch Einschaltung eines Monochromators zwischen Küvette u. photoelektr. Zelle abgeändert, wodurch zuverlässigere Ergebnisse erzielt werden. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 41. 43. 1944.) WESLY. 122

M. Bonnemay und E.-T. Verdier, *Optische Absorption der wäßrigen Lösungen und der Dämpfe der Stickstoffwasserstoffsäure*. Es werden untersucht: a) für die Absorption der Azidlgg.: die Einflüsse der Konz. u. des einfallenden Lichtes; b) für die Absorption der  $\text{N}_3\text{H}$ -Dämpfe: die Einflüsse des Druckes u. verschied. Gase. Es zeigt sich, daß nur die Messungen eine wirkliche physikal. Bedeutung haben, die mit einem 2 Monochromatoren enthaltenden Gerät ausgeführt werden. Sowohl das in die Küvette wie das in den Zähler einfallende Licht muß einfarbig sein. Diese Versuchsanordnung eignet sich für alle Fälle, in denen die untersuchten Stoffe eine photochem. Sensibilität im Gebiet der angewandten Wellenlänge aufweisen. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 41. 113—24. 1944.) WESLY. 122

W. M. Kudrjawzewa, *Charakteristische Lumineszenz der Kristallgitter*. Nach einer Literaturübersicht gibt Vf. unter Benutzung der Frequenzformeln von EWLES (C. 1939. I. 889) tabellar. u. in Kurven einen Vgl. der Absorptions- ( $18 \text{ u. } 900^{\circ}$ ) u. UV-Lumineszenzspektren von  $\text{ZnO}$  u.  $\text{ZnS}$  u. bestätigt die Ergebnisse von KRÜGER an  $\text{CdS}$  (C. 1940. II. 986), wonach die UV-Lumineszenz dem reinen, ungestörten Kristallgitter  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CaO}$  usw. zukommt. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 52. 495—98. 1946.) AMBERGER. 125

### A<sub>3</sub>. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

Charles Hard Townes, *Theorie des „Spratzens“ von Kathoden in Niederspannungsgasenladungen*. Das durch Ionenbombardement bedingte Kathodensprätzen, d. h. die Materialwanderung von der Kathodenoberfläche zu irgendwelchen Teilen des Entladungsgefäßes wird für eine  $\text{G}^+$ -mentladung durch Berechnung der wegwandernden Materialmenge theoret. erfaßt. Zu diesem Zweck wird elementar berechnet: die Zahl der Ionen



bestimmter Energie, die die Kathode streifen; die Materialmenge, die jedes Ion aus der Kathode herauslösen kann; die herausgelöste Materialmenge, die nicht zur Kathode zurückdiffundiert. Für Gasentladungen sehr niedriger Spannung bei hohem Druck ergibt sich quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment. (Physic. Rev. [2] 65. 319—27. 15/6. 1944. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Labors.)  
PIELOW. 131

Charles G. Smith, *Kathodendunkelraum und negatives Glimmlicht beim Hg-Dampfbogen*. In einer dünnen, waagerechten u. zur Hälfte mit Hg gefüllten Röhre wird an einem Ende ein Niederdruckbogen gezogen; mit Hilfe eines hinreichend kleinen transversalen Magnetfeldes wandert der Bogen längs der Röhre in „verkehrter“ Richtung, d. h. umgekehrt zu der, in der Ionen, Elektronen u. Hg-Dampf abgetrieben werden. Auf diese Art wird eine Mikrophotographie des Dunkelraumes u. des negativen Glimmlichtes an der Kathode möglich, deren Breite bei 1 Amp Bogenstrom zu 0,001 bzw. 0,004 cm ausgemessen wird. Vf. schließt daraus auf Feldstärken an der Kathode von ca. 10000 V/cm u. folgert, daß der Niederdruckbogen deshalb nicht durch Feldemission aufrechterhalten wird. Vielmehr wird das Elektronenbombardement der Hg-Oberfläche aus dem negativen Glimmlicht heraus für den Ladungsträgernachschub verantwortlich gemacht. (Physic. Rev. [2] 69. 96—100. 1/15. 2. 1946. Newton, Mass., Raytheon Mfg. Co.)  
PIELOW. 131

J. B. Johnson, *Sekundäremission von Oxyd-Glühkathoden*. Unters. der Sekundäremission von Oxydschichten bei Bombardement mit kurzen Primärelektronenimpulsen von  $\mu$  Sek.-Dauer zeigte, daß die Anzahl  $\delta$  der je Primärelektronen emittierten Sekundärelektronen im allg. mehr der von Isolatoren als der von Metallen ähnelt. Bei 30 V Primärenergie erreicht sie den Wert 1 u. bei 1200—1500 V ein Maximum von 4—10. Das kalte Oxyd zeigt die höheren  $\delta$ -Werte, wirkt aber als Isolator u. nimmt rasch eine Oberflächenladung an, welche den Austritt von Sekundärelektronen begrenzt. Bei Steigerung der Temp. nimmt  $\delta$ , ca. vom Wert 8 an, ab u. bleibt zwischen 500 u. 850° nahezu konstant in der Nähe von 5. Der Wert bei hoher Temp. ist leidlich reproduzierbar, hingegen der bei niedriger Temp. veränderlicher, da er offensichtlich empfindlich ist gegen die aus der Primärelektronenquelle verdampften Stoffe. Die exponentielle Zunahme von  $\delta$  mit der Temp., wie sie von MORGULIS u. NAGORSKY (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 5, [1938.] 848) berichtet wurde, ist nicht durch eine wahre Sekundäremission verursacht, sondern durch einen vorübergehenden Anstieg der Glühemissionstätigkeit infolge des Bombardements. (Vgl. C. 1946. I. 1532.) (Physic. Rev. [2] 69. 693. 1/15. 6. 1946. Bell Telephone Labor., Inc.)  
KLEIN. 131

Jerome Rothstein, *Die Vergiftung von Oxydkathoden durch Gold*. Als Versuchsobjekt diente eine zylindr., indirekt erhitze (BaSrCa)-Oxydkathode mit Überzug im mittleren Drittel, die durch 5 mil breite Schlitzte im Hauptteil des Ni-Trägermetalls in zwei gleiche Hälften geteilt war. Eine gespaltene Ta-Anode erlaubte die Messung des Stromes von jeder Hälfte der Kathode. Die eine Hälfte der Kathode wurde, nachdem sie Au-Dämpfen aus einem Pd-Au-Draht (80% Au) ausgesetzt worden war, beim Erkalten grau, während die andere weiß blieb. Die Emission nahm dann mit der Zeit ab, zuerst bei der bedampften, dann bei beiden Kathodenhälften, wonach beide gleichartig hellgrau geworden waren. Ließ man die Elektroden ca. 1 Sek. lang hellgelb werden, so setzte plötzlich Reaktivierung ein, wonach die Emission wieder abnahm, u. zwar um so schneller, je höher die Kathodentemp. war. Man schließt aus diesen Beobachtungen, daß Au leicht über (BaSrCa)O u. Ni hinwandert (diffundiert), daß Au die Emission hindert u. daß geeignete Temperaturgradienten die Au-Konz. ändern können u. die Emission wieder herstellen. Es erscheint wahrscheinlich, daß Au seinen stärksten hindernden Einfl. ausübt, wenn es an der äußeren Oberfläche des Oxyds auftritt. (Physic. Rev. [2] 69. 693. 1/15. 6. 1946. Belmar, N. J., Evans Signal Labor.)  
KLEIN. 131

Walter Kauzmann, *Dielektrische Relaxation als kinetischer chemischer Prozeß*. Die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Dipolabsorptionsstelle eines polaren, fl. oder festen Dielektrikums beweist, daß es sich bei der Orientierung der Dipole in einem solchen Medium um einen Vorgang handelt, bei dem eine bestimmte „Aktivierungsenergie“  $E$  eine entscheidende Rolle spielt: Die Dipolmoll. liegen in bestimmten, durch die Nachbarmoll. festgelegten Gleichgewichtslagen.  $E$  ist diejenige Mindestenergie, die einem Mol. zugeführt werden muß, damit es aus einer Orientierung 1 in eine neue Orientierung 2 umspringen kann, ist also die Höhe der die beiden Stellungen trennenden Potentialschranke. Auf Grund dieser Vorstellungen wird eine sehr allg. Differentialgleichung der Orientierungspolarisation abgeleitet, in der die Übergangswahrscheinlichkeit  $\Gamma$  des Umspringens eines Mol. in eine neue Lage die entscheidende, gegebenenfalls zu spezialisierende Größe bildet. Für den Fall, daß  $\Gamma$  für alle Ausgangs- u. beliebige Endlagen denselben Wert hat, kann das Verh. des Dielektrikums durch eine einzige Größe, die Relaxationsgeschwindigkeit  $\tau_0$ ,

charakterisiert werden. Es wird gezeigt, daß man dann mit dem LORENTZschen inneren Feld die von der einfachen DEBYE-Theorie der anomalen Dispersion her bekannten Beziehungen für  $\epsilon'$  u.  $\epsilon''$  mit der Relaxationszeit  $\tau = 1/\tau_0$  bekommt. Indem man  $\tau$  ganz entsprechend der Reaktionskonstanten einer monomol. chem. Rk. nach der EYRINGschen Theorie der Rk. in kondensierten Phasen (C. 1935. I. 3243) behandelt, erhält man  $\tau = \kappa(kT/h)e^{\Delta S/R} \cdot e^{-\Delta E/RT}$ , wobei  $\Delta S$  bzw.  $\Delta E$  die mol. Entropie- bzw. Energieänderung beim Übergang der Dipolmoll. aus einer Gleichgewichtslage in den „aktivierten“ Zustand maximaler potentieller Energie zwischen den beiden Gleichgewichtslagen sind. Das Verh. realer Dielektrika kann allerdings nicht durch eine einzige Übergangswahrscheinlichkeit beschrieben werden, sondern entspricht einer um einen wahrscheinlichsten Wert gehäuften prakt. kontinuierlichen Verteilung derselben. Für die bisher untersuchten Substanzen bestimmt Vf. aus den vorliegenden dielektr. Daten die  $\tau$ ,  $\Delta S$ -u.  $\Delta E$ -Werte. Bes. auffallend sind die verhältnismäßig häufigen hohen Werte der Aktivierungsentropie, im Mittel ca. 50 cal/Mol pro Grad, was einer Zunahme der Zahl der für die aktivierte Einheit möglichen Konfigurationen auf das  $10^{11}$ -fache entspricht. Das beweist, daß die Aktivierung nicht ein einzelnes Mol., sondern umfangreiche Mol.-Komplexe umfaßt u. daß der Orientierungsvorgang darin besteht, daß die zu einem großen Komplex verkoppelten Moll. sich momentan völlig voneinander losreißen u. in eine neue Konfiguration mit Vorzugsrichtung der Dipole umspringen. Der Komplex benimmt sich also nicht etwa wie ein Räderwerk, die Drehung eines Mol. zieht nicht etwa automat. gleichzeitig eine solche aller anderen Moll. des Komplexes nach sich. Elektrostat. Dipolwechselwirkungen geben nur kleine Entropiewerte von der Größenordnung 1, wie sie bei polaren Fl. niederen Mol.-Gew. gefunden werden. Vf. diskutiert zum Schluß im einzelnen die Relaxationsgeschwindigkeiten von *Eis*, *Methyl-Chlorbenzolen* u. *Hochpolymeren*. (Rev. mod. Physics 14. 12—44. Jan. 1942. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Res. Labor.) W. MAIER. 132

A. de Bretteville jr., *Oscillographische Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften von Bariumtitanat*. Nach der von SAWYER u. TOWER (Physic. Rev. [2] 35. [1930.] 260) entwickelten oscillograph. Meth. wurde BaTiO<sub>3</sub> in dem Temperaturbereich von -175 bis +135° u. bei den Feldstärken 59, 134, 234, 580 u. 4800 V/cm untersucht. Maxima der DK. wurden beobachtet nahe -70, +10 u. 120°. Bei Erhöhung der Feldstärke nahmen die beiden Maxima bei -70 u. +10° an Größe zu, u. gleichzeitig verschoben sich alle Maxima etwas nach tieferen Temperaturen. (Physic. Rev. [2] 69. 687. 1/15. 6. 1946. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Labor. for Insulation Res.) GOTTFRIED. 132

Alexander de Bretteville jr., *Oscillographische Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften von Bariumtitanat*. Kurze Berichtigung zu der vorst. referierten Arbeit. (J. Amer. ceram. Soc. 29. 370. 1/12. 1946.) GOTTFRIED. 132

Ed. Grillot, *Diamagnetismus anorganischer Verbindungen. Magnetochemische Untersuchung einiger Verbindungen des zweiwertigen Bleis*. Das Gesetz der Additivität der magnet. Suszeptibilität, die Grundlage der magnetochem. Unterss. organ. Verb., wird oft auf diamagnet. anorgan. Verb. angewandt. Man kommt dabei infolge des Fehlens langer, homologer Reihen zu irrigen Deutungen. Vielmehr sind die Einflüsse zu berücksichtigen, die sich aus der Umwandlung einer Verb. in eine andere, der Zahl, den Abmessungen u. der Ordnungszahl der verschied. Atome eines Mol., aus ihrem Abstand voneinander, ihrer Anordnung im Krystallgitter, ihrer gegenseitigen „Zertrümmerung“ u. ihrer Bindungsart ergeben. Die Ergebnisse der Messungen der magnet. Suszeptibilität zahlreicher Pb(II)-Verb. sind in mehreren Zahlentafeln zusammengestellt. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 43. 169—83. 1946. Paris, Fac. des Sci., Labor. de Chim. Générale.) WESLY. 137

Roger G. Bates, Gerda L. Siegel und S. F. Acree, *Dissoziationskonstanten und p<sub>H</sub>-Titrationskurven bei konstanter Ionenstärke aus elektrometrischen Titrationskurven in Zellen ohne Brückenflüssigkeitsverbindung: Titrationskurven von Ameisensäure und Essigsäure*. Vf. beschreiben eine Meth., mit der Titrationskurven von schwachen, einbas. Säuren erhalten werden. Dabei werden 0,005 mol des Na-Salzes der schwachen Säure in 100 cm<sup>3</sup> einer 0,05 mol NaCl-Lsg. aufgelöst u. elektrometr. in einer H<sub>2</sub>-AgCl-Zelle ohne Brückenflüssigkeitsverb. mit einer Säure-Salz-Mischung der Zus.: 0,1 mol HNO<sub>3</sub>, 0,05 mol NaNO<sub>3</sub> u. 0,05 mol NaCl titriert. Auf diese Weise wird die Titration in einem Medium konstanter Cl-Konz. u. bei prakt. unveränderlicher Ionenstärke ( $\mu = 0,1$ ) durchgeführt. Die Berechnung der p<sub>H</sub>-Werte u. der Dissoziationskonstanten aus den EMK-Werten wird beschrieben. Mittels dieser Meth., die bei geeigneter Umformung auch für mehrwertige Säuren geeignet erscheint, werden die Titrationskurven von HCOOH u. CH<sub>3</sub>COOH erhalten u. ihre p<sub>K</sub>-Werte (neg. Log. der Dissoziationskonstanten) zu 3,742 bzw. 4,754 gefunden. (J. Res. nat. Bur. Standards 30. 347—59. Mai 1943. Washington.) NIEMITZ. 139



H. Lecoq, *Das p<sub>H</sub> von Kaliumferrocyanidlösungen und seine Veränderungen*. Der zeitliche Verlauf des p<sub>H</sub> von 1%lg. Lsgg. von Kaliumferrocyanid (I) in W. wurde mittels einer Glaselektrode u. eines Elektrometers im Dunkeln, bei natürlichem Licht u. bei UV-Licht bestimmt; gleichzeitig wurde mit red. Phenolphthalein auf die Anwesenheit von Ferricyanid-Ion (II) geprüft. Im Dunkeln steigt das p<sub>H</sub> während 1½ Std. nur von 6,74 auf 6,83. II wurde nicht nachgewiesen. Unter dem Einfl. des Tageslichts ändert sich das p<sub>H</sub> in den ersten 10 Min. sehr stark, bei Einw. von UV-Licht ist der Anstieg noch steiler, die Endwerte nach 1½ Std. betragen 8,91 u. 9,10. II wurde bereits nach 10 bzw. 5 Min. gefunden. Im Dunkeln sinkt das p<sub>H</sub> wieder auf 8,09 bzw. auf 8,21. Die Rk. auf II bleibt positiv. Vf. führt die p<sub>H</sub>-Änderung u. das Auftreten von II auf eine photochem. Rk. zurück, die infolge des Entweichens der gebildeten HCN nicht völlig reversibel ist. Bull. Soc. roy. Sci. Liège 14. 268—72. Mai 1945. Liège, Univ., Inst. de Pharmacie, Labor. de Chimie analytique et toxicologique.) WIEDEMANN. 139

A. Hickling und J. C. Speakman, *Einige Tatsachen der Elektrolyse, vom modernen Standpunkt aus gesehen*. Vff. behandeln die Entladung der Ionen u. die irreversiblen Elektrodenvorgänge an der Kathode: H<sub>2</sub>-Überspannung, an der Anode: Passivität, Überspannung, Entladung der Halogen- u. der Hydroxylionen. (Ann. Guébard. Séverine 20. 329—47. 1944. Liverpool, Univ., Glasgow, Univ.) J. FISCHER. 141

J. Bernal Nievas, *Beitrag zur Kenntnis der elektrolytischen Zinkniederschläge*. Von dem Einfl. der Anionen bzw. der „Leitsalze“ auf die Natur der elektrolyt. Zn-Ndd. ausgehend, untersucht Vf. die Abscheidungsform des Zn aus 1n Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Lsgg. in 0,1n HClO<sub>4</sub> bei zunehmenden Zusatzmengen an NaClO<sub>4</sub>. Der Zusatz von NaClO<sub>4</sub> bewirkt einen „Salzeffekt“, der zu einem Minimum der kathod. Stromausbeute bei einer Konz. von 1 Mol/Liter führt. Bei diesen Bedingungen werden die besten glänzenden Ndd. aus zahlreichen, kleinen, unregelmäßig verteilten Kristallen erzielt. Es wird angenommen, daß bei niedrigen p<sub>H</sub>-Werten (nicht über 3) das Wachsen der Kristalle durch die teilweise Entladung von H<sup>+</sup> verhindert wird. (An. Física Quím. 37 ([5]3). 54—57. Jan./Febr. 1941.) R. K. MÜLLER. 141

#### A<sub>4</sub>. Thermodynamik. Thermochemie.

Dwight A. Hutchison, *Dichte von Kaliumchlorid*. Es wurde eine Präzisionsdichtebest. von KCl nach der Meth. der „Krystalsuspension“ in einem Gemisch von Bromoform, n-Hexanol u. n-Pentanol durchgeführt. Die D. des Flüssigkeitgemisches bei der mittleren Suspensionstemp. von 53 verschied. Krystallen wurde als die D. des KCl angenommen. Korrigiert auf 25° ergab sich eine D. von  $1,98715 \pm 0,00002$  g/cm<sup>3</sup>. Um konstante Werte zu erreichen, waren sechs Fällungen von KCl aus wss. Lsg. mit HCl notwendig. Zweistd. Aufbewahren der Krystalle an freier Luft erzeugte eine Art Oberflächenverunreinigung, wodurch die D. um ca.  $7 \cdot 10^{-4}$  geändert wurde. Dieser Effekt wurde durch Aufbewahren der Krystalle über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Vakuum au geschaltet. Um bei verschied. Krystallen übereinstimmende Resultate zu erhalten, waren vierst. Erhitzen auf eine Temp. 50° unterhalb des Schmelzpunktes u. langsames Abkühlen erforderlich. Aus der D. von KCl u. der röntgenograph. erhaltenen D. von LiF bzw. Calcit, ergaben sich die At.-Geww. von F ( $18,9967 \pm 0,0010$ ) u. von Ca ( $40,0851 \pm 0,0011$ ). (Physic. Rev. [2] 66. 144—148. 1. 15/9. 1944. Atlanta, Ga., School of Technol.) GOTTFRIED. 148

C. Howard Shomate, *Spezifische Wärmen von α-Mangan und γ-Mangan bei tiefer Temperatur*. Gemessen wurden die spezif. Wärmen von α- u. γ-Mn bei Temp. zwischen 52 u. 298° K. Die Kurve der spezif. Wärme von α-Mn zeigt zwischen 63 u. 103° K eine geringe Anomalie mit einem Maximum bei ca. 95° K. Diese Anomalie trat auf der gleichen Kurve des γ-Mn nicht auf. Eine Abschätzung der Werte für die Wärmeinhalte u. die Entropien pro g-Atom ergab für α-Mn:  $H_{298,16}^0 - H_0^0 = 1193 \pm 4$  cal u.  $S_{298,16}^0 = 7,59 \pm 0,04$  E.-Ü. u. für γ-Mn:  $H_{298,16}^0 - H_0^0 = 1221 \pm 4$  cal u.  $S_{298,16}^0 = 7,72 \pm 0,04$  E.-Ü. (J. chem. Physics 13. 326—28. Aug. 1945. Berkeley, Calif. U. S. Dep. of the Interior, Bureau of Mines, Pacific Experiment Station.) GOTTFRIED. 151

W. A. Kirejew, *Die Entropien der Sulfide des Berylliums, Magnesiums, Strontiums, Bariums und Zinns sowie des Calciumtellurids*. Durch Vgl. mit den entsprechenden Oxiden werden für die Entropie S<sub>298</sub> u. (in Klammern gesetzt) die Bildungsentropie nachst. Werte errechnet: BeS  $7,4 \pm 1,0$  (—2,6), MgS  $10,6 \pm 0,6$  (—4,8), CaSe  $15,7 \pm 2,0$  (—4,2), CaTe  $19,3 \pm 2,0$  (—2,6), SrS  $17,0 \pm 0,6$  (—3,2), BaS  $20,8 \pm 1,0$  (—3,0), ZnSe  $15,7 \pm 2,0$  (—4,2), CdSe  $19,2 \pm 2,0$  (—3,1), SnS  $18,2 \pm 1,5$  (—1,7), SnSe  $20,6 \pm 2,0$  (—1,7), PbSe  $23,4 \pm 2,0$  (—2,1). (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 16. (78.) 1569—71. 1946.)

R. K. MÜLLER. 154

W. H. Stockmayer, G. M. Kavanagh und H. S. Mickley, *Die thermodynamischen Eigenschaften von gasförmigem Schwefeltrioxyd*. Berechnet wurden die thermodynam. Eig. von

SO<sub>3</sub> im idealen Gaszustand aus den bekannten Molekulardaten. Um eine befriedigende Übereinstimmung mit den Gleichgewichtsdaten für die Rk.  $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{SO}_3$  zu erhalten, muß man Schwingungsanharmonizitäten einschließen, die wegen einer zufälligen Entartung, die bei zweier n. Frequenzen auftritt, etwas größer sind als gewöhnlich. Die Standardentropie von SO<sub>3</sub>(Gas) bei 25° ist  $61,2 \pm 0,2$  E.U. u. ihre Standardwärme u. freie Bildungsenergie aus den Elementen  $\Delta H_{298,17}^0 = -94,43 \pm 0,15$  u.  $\Delta F_{298,16}^0 = -88,48 \pm 0,20$  kcal/Mol. (J. chem. Physics 12. 408—12. Okt. 1944. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Res. Labor. of Phys. Chem.)

GOTTFRIED. 155

**Gösta Phragmén**, *Über den Zusammenhang zwischen dem Wasserstoffgehalt in Eisen, der Temperatur und dem Wasserstoffgas-Gleichgewichtsdruck*. Vf. entwickelt aus der allg. thermodynam. Gleichung für den H-Gas-Gleichgewichtsdruck p als Funktion der Temp. T bei unverändertem H-Geh. x in der festen Lsg. die Gleichung für die „differentielle oder letzte Lösungswärme“ L. Aus den experimentellen Löslichkeitswerten in  $\alpha$ -Fe ergibt sich  $L = 6810$  cal/g bei 1 at u. 600—900°. Bei niedrigeren Temp. wäre mit einem erheblich größeren positiven Wert zu rechnen, wenn die Löslichkeit eine lineare Temperaturfunktion wäre, was jedoch unsicher ist. Der vermutete Übergang zu negativer Lösungswärme des H<sub>2</sub> in Fe müßte bei niedrigerer Temp. erfolgen als bei Fe-V u. Ni. Die Änderung der Lösungswärme mit der Temp. kann gegenüber der Änderung nach dem Druck vernachlässigt werden. Der Zusammenhang zwischen H-Geh., Temp. u. H<sub>2</sub>-Gleichgewichtsdruck entspricht wahrscheinlich der Gleichung  $T = (3000 - 0,062 \cdot p) / (\log p - 2 \log x - 4,50)$ . Aus der graph. Darst. dieser Beziehung wird ein Vgl. mit experimentellen Daten abgeleitet, der für H-Gehh. von 0,0005—0,003% bei 0 bzw. 20° Gleichgewichtsdrucke von 22300 bzw. 27000 at liefert. (Jernkontorets Ann. 128. 537—52. 1944.) R. K. MÜLLER. 155

**Bruno H. Zimm und Joseph E. Mayer**, *Dampfdrucke, Verdampfungswärmen und Entropien einiger Alkalihalogenide*. Gemessen wurden zunächst nach einer Oberflächenionisationsmeth. die Dampfdrucke von KCl, KBr, KJ u. NaCl zwischen 10<sup>-1</sup> u. 10<sup>-7</sup> mm. Die Ergebnisse sind tabellar. zusammengestellt. Aus den erhaltenen Daten wurden die Verdampfungswärmen bei 800° K u. 0° K sowie die Verdampfungsentropien bei 298° K berechnet. Es ergaben sich folgende Verdampfungswärmen (in kcal) bei 800° K: KCl 51,15 ± 0,25, KBr 49,61 ± 0,22, KJ 48,33 ± 0,27, NaCl 53,02 ± 0,47 u. bei 0° K: KCl 53,50 ± 0,4, KBr 52,40 ± 0,4, KJ 51,41 ± 0,5, NaCl 55,32 ± 0,5. Die Verdampfungsentropien bei 298° K (in cal/Grad) ergaben sich zu: KCl 19,35 ± 0,5, KBr 20,87 ± 0,5, KJ 22,2 ± 0,7 u. NaCl 17,0 ± 0,8. Aus den erhaltenen Werten folgt, daß gesätt. KCl-Dampf bei 800° K zu weniger als 2% assoziiert ist u. daß die Dissoziationswärme von (KCl)<sub>2</sub> geringer als 47 kcal ist. (J. chem. Physics 12. 362—69. Sept. 1944. New York, N. Y., Columbia Univ., Dep. of Chem.)

GOTTFRIED. 155

**Bernard Lewis und Guenther von Elbe**, *Stabilität und Struktur von Brennerflammen*. Gemische aus Luft u. Erdgas (81,8% CH<sub>4</sub>, 17,7% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 0,5% N<sub>2</sub>) werden in laminarer Strömung durch Pyrexrohre geleitet; dann wird der stationäre, auf dem Umfang des Rohr-endes basierende Flammenkegel bzw. der bei Anbringung eines axialen Stabes entstehende inverse Flammenkegel in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis u. vom Rohr- bzw. Stabdurchmesser untersucht. Die Geschwindigkeitsverteilung der Gasströmung in u. außerhalb der Flamme wird durch MgO-Staub, der mit dem Frischgas eingeführt u. stroboskop. mit Unterbrechungen im Abstand von einigen m/sec hell beleuchtet wird, photograph. festgehalten unter Verwendung rechteckiger Brennerrohre von 0,755 × 2,19 cm Querschnitt. Die Grenzbeziehungsverhältnisse zwischen dem stabilen Brennbereich u. dem Gebiet des Zurückschlagens einerseits, des „Ausblasens“ andererseits lassen sich übersichtlich als Funktion der Geschwindigkeitsgradienten am äußeren Umfang des Gasstroms bzw. am Rand des Brennerrohres darstellen, da sich diese Funktionen als unabhängig von den Lineardimensionen des Rohres erweisen. Das die Flamme umgebende Gas ist von Einfl. auf diese Grenzen, die Beschaffenheit des Rohrmaterials („Wand“) nicht. Die Verbrennungsgeschwindigkeit in der Brennzone ist zahlenmäßig gleich der Komponente der Strömungsgeschwindigkeit in derselben Richtung u. konstant mit Ausnahme der spitzen- bzw. randnahen Anteile, deren Werte höher bzw. tiefer liegen. Die Temperaturverteilung wird durch Anfärben mit Na u. Anwendung des Linienumkehrverf. bestimmt für Erdgas-Luft-Gemische mit 7,50 bzw. 8,70 bzw. 10,96% Erdgas. Das Temperaturmaximum wird erst in einem gewissen Abstand oberhalb der Spitze der ca. 0,2 mm starken leuchtenden Verbrennungszone erreicht u. stimmt mit dem theoret. zu erwartenden Wert überein. C—C (SWAN)- u. C—H-Banden werden beobachtet. Letztere treten hingegen bei Erdgas-Sauerstoff-Flammen (z. B. mit 7,06% Erdgas) nicht auf. Der Unterschied wird auf eine Nachverbrennung, vermutlich von CO, im ersten Falle zurückgeführt, während bei Zumischung von O<sub>2</sub> eine vollkommene Umsetzung in der Leuchtzone stattfindet. Die Maximaltemp. wird dabei unmittelbar oberhalb der Spitze des leuchtenden Kegels erreicht



u. liegt höher als der theoret. Wert. (J. chem. Physics 11, 75—97. Febr. 1943. Pittsburgh, Pa., Bureau of Mines, u. Carnegie Inst. of Technol.) AHRENS. 157

Guenther von Elbe und Morris Mentser, *Weitere Untersuchungen über die Struktur und Stabilität von Brennerflammen*. (Vgl. vorst. Ref.) 1. Diskussion der Stabilität u. Struktur von Brennerflammen: Es wird gezeigt, daß entgegen dem MACHESchen Modell der fortschreitenden Auslöschung der Flamme vom Brennerand her eine Verbrennungszone innerhalb eines Stromes von brennbaren Gasen nicht verschwinden kann. Für die früher untersuchten Naturgas-Luft-Gemische variierender Zus. wird die Eindringtiefe der Auslöschung der Explosionsrkr. durch die Brennerwand aus der Verbrennungsgeschwindigkeit u. dem krit. Grenzgeschwindigkeitsgradienten für Rückschlagen der Flamme berechnet u. mit dem gemessenen Grenzabstand zwischen planparallelen Platten einerseits u. dem Grenzrohrdurchmesser andererseits für abwärtsgerichtete Flammenausbreitung verglichen. Die therm. Ausdehnung des Gases senkrecht u. parallel zur Verbrennungszone wird diskutiert. Es wird eine experimentelle Analyse einer unsymm. Flammenform gegeben, die sich bei Strömungsgeschwindigkeiten gerade oberhalb der krit. Geschwindigkeit für Rückschlagen ausbildet. Die Verbrennungszone ist dabei teilweise in das Innere des Verbrennungsrohres zurückgezogen („gekippte“ Flamme) u. haftet nur noch teilweise am Brennerand. Diese Form ist nur bei gekühlten Brennerrohren stabil. Durch die einseitig bereits im Rohrinern verbrennenden Anteile ergibt sich eine Druckkomponente senkrecht zur Strömungsrichtung auf die noch unverbrannten Anteile u. damit ein Änderung der Geschwindigkeitsverteilung, wodurch der Grenzgeschwindigkeitsgradient unter den krit. Wert für Zurückschlagen herabgesetzt wird. — 2. Messungen an Wasserstoff-O<sub>2</sub>- u. Acetylen-O<sub>2</sub>-Flammen: Die Grenzgeschwindigkeitsgradienten für sofortiges Rückschlagen nach Zündung der Flamme erweisen sich wie erwartet als unabhängig vom Rohrdurchmesser; diese Gradienten sind kein befriedigendes Kriterium für Flammenstabilität, weil späteres Rückschlagen leicht durch eine „gekippte“ Flamme induziert werden kann. Die Grenze des Bereiches der „gekippten“ Flamme läßt sich durch die halbempir. Gleichung  $g/(1-4 S_w/g R)^{1/2} = \text{Const.}$  darstellen ( $g = 4 V/\pi R^3 =$  Grenzgeschwindigkeitsgradient,  $S_w =$  Brenngeschwindigkeit,  $R =$  Rohrdurchmesser). Die  $g$ -Werte für Ausblasen der Flamme werden im Bereich laminarer Strömung ebenfalls konstant gefunden. Die Kompression des C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Stromes durch die Verbrennungszone wird aus der Verlangsamung des Gasstromes im Augenblick der Zündung ermittelt; sie kann bis zu 5,5 cm Wassersäule betragen. Die hieraus u. aus zusätzlichen thermodynam. Daten berechneten Brenngeschwindigkeiten stimmen gut überein mit den aus Gasströmung u. Oberfläche des Brennerkegels erhaltenen Werten. Bei Naturgas-Luft-Gemischen ist der Flammendruck, wie sich aus der Brenngeschwindigkeit abschätzen läßt, höchstens 0,01 cm Wassersäule u. entzieht sich damit der direkten Beobachtung. (J. chem. Physics 13, 89—100. Febr. 1945. Pittsburgh, Pa., Bur. of Mines, Centr. Exper. Stat.) REITZ. 157

A. P. Wanitschew, *Eine Näherungsmethode zur Lösung von Problemen der Wärmeübertragung mit wechselnden Konstanten*. Der zu untersuchende Körper wird in eine Reihe von Parallelepipeden zerlegt, für die die Temperaturänderung mit hinreichendem Genauigkeitsgrad als linear angesehen werden kann. Es werden die Temp. hinsichtlich des Raumes ( $t_{x+\Delta x}$ ,  $t_{y+\Delta y}$ ,  $t_{z+\Delta z}$ ) u. der Zeit ( $t_{\tau+\Delta \tau}$ ) festgelegt. Die Wärmeausbreitung im einheitlichen Körper wird bestimmt durch Wärmeleitfähigkeit, spezif. Wärme u. spezif. Gewicht, wovon erstere als lineare Temperaturfunktionen angenommen werden, letzteres als temperaturunabhängig. Die Rechnung wird dann unter folgenden Annahmen durchgeführt: 1. Die Isothermenflächen innerhalb eines Elements verlaufen parallel in gleichem Abstand; 2. die Größe des zeitlich mittleren Wärmeflusses durch eine Oberfläche ist proportional dem innerhalb  $\Delta \tau$  anfänglichen Wert der Komponenten des Temperaturgradienten; 3. die Zunahme des Wärmehalts des Elements ist proportional dem Temperaturanstieg im Mittelpunkt seines Raumes. Man erhält für  $t_{\tau+\Delta \tau}$  Polynome ersten Grades mit Koeff.  $A_x$ , die von den physikal. Konstanten, den Koordinatenschnitten u.  $\Delta \tau$  abhängen. Vf. erörtert die Grenzen der Anwendbarkeit des Verf. u. gibt ein Anwendungsbeispiel. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Технических Наук Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.) 1946. 1767—74. Dez.) R. K. MÜLLER. 158

### A<sub>5</sub>. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

Jean Salvinien, *Über einige Probleme der Diffusion und ihre Anwendung auf die allgemeine Theorie der Liesegangschen Ringe*. Ein genaues Studium der Entstehung der LIESEGANGSchen Ringe führt im Gegensatz zur früheren Auffassung, daß es sich dabei um ein zwar interessantes Kuriosum handelt, dessen nähere Unters. aber keine weiteren

prakt. Folgerungen erlaube, dazu, eine allg. Theorie der period. Niederschlagsbildg. zu entwickeln, die genügend beweglich ist, um sie auf die Mehrzahl der vorkommenden Fälle anwenden zu können, u. die einige interessante Probleme der Diffusion in Gelen der Aufklärung näher bringt. Als eigentliche Ursache der period. Niederschlagsbildg. wird die sogenannte geschützte Dispersion angenommen, die über ihre Bedeutung für die Entstehung der LIESEGANGSchen Ringe hinaus wichtige Schlüsse auf die Struktur stabiler Kolloide zu ziehen erlaubt. Die geschützte Dispersion entsteht dadurch, daß bei genügend großer Verdünnung der Reaktionspartner eine Niederschlagsschwelle besteht, die dadurch bedingt ist, daß die Moll. des Nd. durch die Kolloide des Gels am Zusammenschluß gehindert werden u. in einem Dispersionszustand gehalten werden, der häufig dem der mol. Dispersion gleichkommt. Das Phänomen der LIESEGANGSchen Ringe ist also bestimmt durch die Existenz der Niederschlagsschwelle, während die Verteilung der Niederschlagstellen durch die Gesetze der Diffusion bestimmt werden. Das Studium der Niederschlagsbildg. oberhalb der Schwelle führt zu neuen Ansichten über die Form, Oberflächenausbldg. u. den kristallinen Netzbau unlösl. Körner, die in Ggw. eines Schutzkoll. wachsen, u. damit zu fruchtbareren Anschauungen für die Biologie u. vor allem für die Photographie. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 43. 340—56. Dez. 1946. Lycée d'Angoulême.)

NIEMITZ. 160

George Antonoff, *Über die Trennung von Öl von der Wasseroberfläche*. Da Öl sich auf W. infolge des nur geringen Unterschiedes in den Oberflächenspannungen in einer dünnen Schicht ausbreitet, ist seine Trennung schwierig, was jedoch im Hinblick auf die ungeheuren Mengen Öl, die auf der Oberfläche der See ausgebreitet sind, von Wichtigkeit ist. Vf. gibt ein Verf. an, das auf Erhöhung der Oberflächenspannung beruht u. wonach durch Rühren das Öl einen planetaren Körper bildet u. sich so durch Abpipetieren leicht entfernen läßt. Die Rotation verursacht also eine Erhöhung des inneren Druckes u. der Oberflächenspannung, so daß das Öl je nach der Geschwindigkeit des Rührens einen planetenartigen Körper wie den Mond, manchmal mit der Neigung zur Bldg. eines Saturnringes, bildet, bis sich schließlich das Syst. ganz zerteilt. Das Experiment wurde auch mit verschied. Leichtölen u. namentlich mit Motorengasolin ausgeführt. (J. phys. Chem. 48. 173—74. Juli 1944. New York, N. Y., Fordham Univ., Dep. of Chem.)

JÄGER. 166

W. P. Mason, *Änderungen der Viscosität von polyatomaren Gasen mit der Frequenz*. Vf. beschreibt eine Meth. zur Messung der Viscosität von Gasen u. Fl. nach dem Prinzip der schwingenden Kristalle, mit Torsionsschwingungen. He, trockene Luft, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub> haben frequenzunabhängige, CO<sub>2</sub>, Methan u. Nitrose-Gase frequenzabhängige Viscosität. Bei CO<sub>2</sub> variiert die Viscosität zwischen 100 u. 1, was mit angeregten Zuständen erklärt wird. (Physic. Rev. [2] 70. 110. 1/15. 7. 1946. Bell Telephone Labors.)

UMSTÄTTER. 172

M. S. Telang, *Beziehung zwischen Viscositäten und Temperaturen von Flüssigkeiten*. Es wird gezeigt, daß eine Viscositätstemperaturfunktion, die sich aus einer älteren Viscositätsgleichung von BATSCHINSKY u. der Dichtetemperaturfunktion SUDGEN'S herleiten läßt, folgende Form annimmt:  $1/\eta = m/(1 - T_r)^{3/10} - k$ , worin m u. k, Konstanten Tr die red. Temp. bedeuten. Die Gleichung ergibt nicht für alle Fl. die gleichen m- u. k-Werte. Man kann daher keine Bezugskurve für alle Fl. finden. (J. phys. Chem. 49. 579—82. Nov. 1945. Nagpur, Indian, Univ., Laxminarayan Inst. of Techn.)

UMSTÄTTER. 172

M. S. Telang, *Über die Anwendung und Ableitung der neuen Viscositätstemperaturbeziehung von Flüssigkeiten*. Es wird die früher vom Vf. (vgl. vorst. Ref.) gegebene Beziehung experimentell geprüft u. gefunden, daß nicht bei allen Fl. Geraden gefunden werden, wenn man  $1/\eta$  als Funktion von  $1/(T_c - T)^{3/10}$  aufträgt. Darin bedeuten T<sub>c</sub> krit., T Meßtemp. u.  $1/\eta$  die Fluidität. Anschließend werden Formeln von GUZMAN-ANDRADE-SHEPPARD, ferner von EYRINK u. a. diskutiert, die alle die Grundform der bekannten ARRHENIUS-Gleichung haben:  $K = Z \cdot C^{-E/RT}$ , worin K = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, Z = die Stoßzahl, E = Aktivierungsenergie u. T = Meß-Temp. bedeuten. Die Schwierigkeit besteht in der richtigen Interpretation des Begriffes der Aktivierungsenergie. EYRINK deutet das viscosc Fließen als einen Ausgleichsvorgang (rate process); diese Auffassung verträgt sich jedoch nicht mit der BATSCHINSKY-Formel. Diese Frage ist nur lösbar durch eine korrekte Interpretation des Mechanismus der inneren Reibung reiner Flüssigkeiten. (J. phys. Chem. 50. 373—86. Juli 1946. Nagpur, India, Univ., Laxminarayan Inst. of Technol.)

UMSTÄTTER. 172

A. Guyer und X. Pfister, *Über die Absorption von Gasblasen*. 1. Mitt. Vff. untersuchen mit Hilfe einer eigens hierfür entwickelten App. die Absorption von Gasblasen in einer Fl., wobei nicht nur die auf die Zeiteinheit, sondern auch die auf die Oberflächeneinheit bezogene Absorptionsgeschwindigkeit gemessen wurde. Untersucht wurden die Absorp-



tion von  $CO_2$  in W., in  $Na_2CO_3$  bzw.  $K_2CO_3$ -Lsgg., in Triäthanolaminslg. u. in NaOH bzw. in Natriumglykokollatlösung. Für die Güte der blasenförmigen Absorption von reinen Gasen ist danach die Blasengröße, die Gaslöslichkeit u. die Geschwindigkeit einer eventuellen Rk. ausschlaggebend. (Helv. chim. Acta 29. 1173—83. 1/8. 1946. Zürich, ETH, Techn.-Chem. Labor.) NIEMITZ. 176

A. Guyer und X. Pfister, *Über die Absorption von Gasblasen*. 2. Mitt. Aus Unters. über die Absorption von Inertgas enthaltenden Gasblasen (s. vorst. Ref.) ergibt sich, daß neben der Blasengröße, der Gaslöslichkeit u. der Geschwindigkeit einer eventuellen Rk. die Diffusion innerhalb der Blase ausschlaggebend ist. Durch letztere wird nämlich der Absorptionsgrad bei großen u. mittleren Blasen im Vgl. zu reinen Gasen bedeutend herabgesetzt. Bei sehr kleinen Blasen ist dieser Unterschied wegen des kleinen Diffusionsweges viel geringer, so daß die Bedeutung der Blasengröße für die Güte der Absorption von Gasmischungen größer ist als bei reinen Gasen. Werden kleine Absorptionskolonnen verwendet, so ist neben der reinen Blasenabsorption die Absorption bei der Bldg. u. beim Übergange der Blasen an der Oberfläche der Flüssigkeitssäule nicht zu vernachlässigen. In diesem Falle ist nämlich der Anteil der letzteren bei kleiner Blasenfrequenz überraschend groß. Je größer aber die Blasenfrequenz bzw. die Strömungsgeschwindigkeit oder je höher die Flüssigkeitssäule oder je geringer die Reaktionsgeschwindigkeit ist, desto mehr nähert sich der totale Absorptionsgrad dem reinen, durch die genannten Faktoren bestimmten Absorptionsgrad. (Helv. chim. Acta 29. 1400—12. 1/10. 1946. Zürich, ETH, Techn.-Chem. Labor.) NIEMITZ. 176

M. Je. Posin, *Theorie der Chemosorption*. 1. Mitt. *Über den Mechanismus und die Kinetik der Chemosorption bei hohen Reaktionsgeschwindigkeiten*. Vf. entwickelt eine Theorie der Chemosorption von Gasen, die bei chem. Rkk. entstehen, in einer Flüssigkeit. Sowohl in der fl. als auch in der Gasphase wird Turbulenz angenommen, die Volumengeschwindigkeiten sind 0. Auf der einen Seite der Phasengrenze befindet sich eine diffuse Gas-, auf der anderen eine diffuse Flüssigkeitsschicht. Vf. setzt ferner voraus, daß die Geschwindigkeitskonstante der Rk.  $K_r$  u. der Diffusionskoeff. der absorbierbaren Komponente in der Gasphase groß sind gegenüber dem Diffusionskoeff. dieser Komponente in der Fl.  $D_1$  u. gegenüber dem Diffusionskoeff. des reagierenden Bestandteils des Absorbens in der Fl.  $D_2$ . Es werden die beiden Fälle  $K_r > D_2 > D_1$  u.  $K_r > D_1 > D_2$  unterschieden u. für beide die Gleichungen für die Absorptionsgeschwindigkeit abgeleitet. Im ersten Fall hängt diese nur von den Eig., unter anderem Viscosität u.  $D$ , u. der chem. Kapazität der Fl. ab, nicht jedoch von den Eig. oder dem Partialdruck des Gases. Die Beziehungen sind gültig bis herab zu Konz. von rund 0,1% des absorbierbaren Gases. Im zweiten Fall ist dagegen die Absorptionsgeschwindigkeit eine Funktion der Konz. des Absorbens u. des absorbierbaren Gases. (Журнал Прикладной Химии [J. Chim. appl.] 19. 1201—13. 1946. Leningrad, Technol. Inst.) WIEDEMANN. 176

A. Langer, *Austausch von radioaktivem Silber und Bromid mit Silberbromidsuspensionen*. Wss. Silberbromidsuspensionen werden mit  $AgNO_3$ - bzw.  $NaBr$ -Lsgg., die radioaktives Ag bzw. Br enthalten, behandelt. (Letztere wurden durch Proton-Bombardement von Se mittels Cyclotron erzeugt, Halbwertszeit 34 Stunden.) Zu bestimmten Zeiten wird der Austausch der radioakt. Anteile zwischen fester u. fl. Phase durch Messung der Restaktivität der Fl. in einer Zählkammer festgestellt. Beide Austauschvorgänge führen asymptot. zu einem Endzustand, der der gleichmäßigen Verteilung entspricht. Frische Suspensionen erreichen denselben rascher als in verschied. Maße gealterte; nachträgliche Adsorption von Methyleneblau an die verwendeten Suspensionen zeigt, daß dies an der Verschiedenheit der spezif. Oberfläche O verschied. vorbehandelter Suspensionen liegt, von welcher die Austauschgeschwindigkeit für beide Gitterbestandteile in gleicher Weise abhängt in der Form  $O \cdot t = \text{const.}$  Mit  $NaBr$  bzw.  $AgNO_3$  vorbehandelte Suspensionen zeigen einen etwas langsameren Austausch. Vorbehandlung frischer Suspensionen mit Eosin verlangsamt den Br-Austausch sehr, Methyleneblau bringt ihn sogar nach anfänglichem Einsetzen zum Stillstand, während der Ag-Austausch durch diese Farbstoffe nicht beeinflußt wird. Der Ag-Austausch ist etwas rascher als der von Br. Temperaturangabe  $25^\circ$ . (J. chem. Physics 11. 11—15. Jan. 1943. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Res. Labors.) AHRENS. 176

A. Langer, *Austausch von radioaktivem Silber mit Silberchloridsuspensionen*. Zwischen Ag-Ionen in Lsgg. u. suspendiertem  $AgCl$  erfolgt ein Ag-Ionenaustausch, wie Verss. bei Zimmertemp. unter Verwendung von radioakt. Ag zeigen. Dieser Austausch ist nicht auf die Oberfläche der Kristalle beschränkt, sondern schreitet (vermutlich durch Selbstdiffusion) in das Innere des Nd. fort. Die erforderliche Zeit bis zur völlig homogenen Verteilung des radioakt. Ag durch das ganze Syst., die in der Größenordnung von 1 Stde. liegt, hängt stark von der Größe der Kristalloberfläche ab, wie durch verschied. Vor-

behandlung des Nd. (verschieden langes Schütteln mit der Mutterlauge; Kochen mit HNO<sub>3</sub>; Umkrystallisieren aus NH<sub>4</sub>OH) gezeigt wird. Die frisch gefällten Ndd. hatten nach mkr. Unters. eine durchschnittliche Krystallitgröße von 10<sup>-4</sup> cm. Die Oberflächenentw. wird durch Messung der Adsorption von Methylenblau an den Ndd. ermittelt, wobei bes. gezeigt wird, daß die Vorbelegung mit den geringen Farbstoffmengen den Ionenaustausch nicht beeinflusst. Aus der Temperaturabhängigkeit des Austausches zwischen 0 u. 50° ergibt sich eine Aktivierungsenergie von ca. 10 kcal, welcher Wert mit dem von KOCH u. WAGNER (C. 1938, II. 1189) aus Leitfähigkeitsmessungen für die Aktivierungsenergie der Bewegung von Ag-Ionen durch ein AgCl-Gitter gewonnenen Wert von 18,5 kcal zu vergleichen wäre. (J. chem. Physics 10. 321—27. Juni 1942. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Res. Labors.) REITZ. 176

### A<sub>6</sub>. Strukturforschung.

**R. Samuel, Molekularkonstanten und chemische Theorien. 1. Mitt. Der Parachor (Molekularvolumen).** Es werden neue additive Werte für den Atomparachor unter der Annahme verschied. Werte für verschied. Valenzzustände des gleichen Atoms, bei nur einer covalenten Bindungsart berechnet. Mittels der von SUGDEN aus dem Anstieg des Parachors pro CH<sub>2</sub>-Gruppe bei verschied. homologen Reihen berechneten Werte von C u. H werden aus den Mol-Parachoren einer Anzahl von Verb. folgende Atomparachore erhalten (die hochgestellte Zahl gibt den Valenzzustand der covalenten Bindung an): —O— 20,5; =O 36,4; C<sup>2</sup> 28,4; =S<sup>2</sup> 69,7; —S<sup>2</sup>— 49,8; S<sup>4</sup> 29,5; S<sup>6</sup> 13,9; =Se<sup>2</sup> 81,9; —Se<sup>2</sup>— 65,6; Se<sup>4</sup> 45,2; —Te<sup>2</sup>— 77,4; =Te<sup>2</sup> 87,7; Te<sup>4</sup> 58,7; >N<sup>3</sup>— 17,4; =N<sup>3</sup>— 32,6; ≡N<sup>3</sup> 43,0; N<sup>5</sup> 1,7; P<sup>3</sup> 37,1; P<sup>5</sup> 18,3; Sb<sup>5</sup> 40,3; Sn<sup>2</sup> 75,2; Pb<sup>2</sup> 85,9. Ferner werden erhalten: die Parachore der Halogenatome, berechnet aus den Mol-Parachoren einfacher aliph. Verb.: F (25; unsicher); Cl 54,3; Br 68,0; J 91,0; die der vierwertigen Atome der 4. Gruppe, berechnet aus den Tetrahydriden: >C< 4,8; C<sup>2</sup> 28,0; Si<sup>4</sup> 28,7; Ge<sup>4</sup> 40,1; Sn<sup>4</sup> 57,9; Pb<sup>4</sup> 75,0; u. die der dreiwertigen Atome, berechnet aus ihren Halogeniden MX<sub>3</sub>: As<sup>3</sup> 50,3; Sb<sup>3</sup> 66,0; Bi<sup>3</sup> (~ 80); B 15,9; außerdem Ne 25; Ar 54. — Der Parachor ist nicht geeignet, zwischen zwei verschied. covalenten Bindungsarten zu unterscheiden. Daher sind die klass. Strukturformeln, die nur eine covalente Bindungsart berücksichtigen, vollständig ausreichend, um additive Mol-Konstanten, wie den Parachor oder die Mol-Refraktion, zu berechnen. — Aus Berechnungen an Azoliden ergibt sich für die Azidgruppe in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung ([P]N<sub>3</sub> = 77,2) der Wert 77,3, wenn man entgegen der von SUGDEN angenommenen Ringstruktur die Atomanordnung —N=N≡N zugrundelegt. — Bei der Unters. der Abhängigkeit des Atomparachors von der Stellung im Period. Syst. zeigt sich, daß dieser auch bei verschied. Valenzzuständen innerhalb einer Gruppe regelmäßig mit der Hauptquantenzahl ansteigt. Das von einem bestimmten Atom in einem covalenten Mol. eingenommene Vol. hängt weitgehend von der Elektronenbewegung, zum Partner hin oder von diesem weg, ab (vgl. LENNARD-JONES u. CORNER, C. 1941, II. 1874). Eine Mehrfachbindung erhöht den Atomparachor. Innerhalb einer Periode ist das Atomvol. vom Ionisationspotential abhängig. Dies beweist, daß die Stärke des Kernfeldes der Hauptfaktor ist, von dem der Parachor abhängt; je höher das mittlere Ionisationspotential ist, um so stärker wird die Elektronenwolke kontrahiert u. um so geringer ist das Vol., das ein bestimmtes Atom zu dem eines covalenten beiträgt. — Aus Unters. an einfachen covalenten anorgan. Moll. ergibt sich, daß die Polarisierbarkeit eines Atoms in seinen verschied. Valenzzuständen verschied. ist. Bei einem Atom im gleichen Valenzzustand ist sie vom Verbindungspartner abhängig, u. zwar stärker als der Parachor. Die Mehrfachbindung steigert die Polarisierbarkeit. Innerhalb einer Gruppe wächst letztere bei Atomen in covalenter Bindung wie der Parachor an. Die Polarisierbarkeit eines bestimmten Atoms ist größer als sein positives u. kleiner als sein negatives Ion. In einer Periode folgen die Atomrefraktionen (Beitrag eines Atoms zur Polarisierbarkeit des covalenten Mol., dem es angehört) im allg. dem reziproken Wert des mittleren Ionisationspotentials. — Parachor u. Atomrefraktion beruhen auf Polaritäts- u. stereometr. Faktoren, die diskutiert werden. (J. chem. Physics 12. 167—79. Mai 1944. Chicago, Ill., Inst. of Technol., u. Haifa, Palästina, Hebrew Inst. of Technol.)

PETTERS. 182

**R. Samuel, Molekularkonstanten und chemische Theorien. 2. Mitt. Additive Molekularkonstanten und chemische Strukturen.** (1. vgl. vorst. Ref.) Alle additiven Molekularkonstanten können in individuelle (Atom- oder Bindungs)-Anteile, entsprechend den verschied. vorgeschlagenen Strukturen eines covalenten Mol. oder den verschied. chem. Theorien, auf denen diese Strukturen beruhen, aufgeteilt werden. Solche Konstanten besitzen aber keine diagnost. Eigg. bzgl. der Art der verschied. covalenten Bindungen, da die Molekularkonstanten, wie z. B. Mol.-Vol., Mol.-Ref., elektr. Moment, Bindungsabstand u. -energie, auf der Wrkg. aller Elektronen des Mol. beruhen. Es wird eine Anzahl von Standardbeispielen von Moll., die ein bestimmtes Zentralatom



enthalten, untersucht, von denen häufig angenommen wird, daß sie beweisend für die koordinative Bindung seien. Alle untersuchten Molekularkonstanten stimmen vollständig mit den klass. Formulierungen überein. Dies gilt bes. für den pentacovalenten Stickstoff, den Vf. eingehend behandelt. Hierbei wird für das Ozon die tetracovalenten O enthaltende Formel  $\text{O}=\text{O}=\text{O}$  wahrscheinlich gemacht. — Auch von Seiten der Wellenmechanik ergeben sich keine Einwände. Eine experimentelle Entscheidung über eine Verschiedenheit zwischen covalenten Bindungen ist nur durch die *Bandenspektren* möglich, da hierfür einzelne individuelle Elektronen verantwortlich sind. Diese Überlegungen werden ausführlich an Hand zahlreicher Beispiele begründet. (J. chem. Physics 12. 180—202. Mai 1944. Chicago, Ill., Inst. of Technol., u. Haifa, Hebrew Inst. of Technol.)  
SCHÜTZA. 182

**R. Samuel**, *Molekularkonstanten und chemische Theorien*. 3. Mitt. *Bindungsmomente höherer Valenzzustände*. (2. vgl. vorst. Ref.) Vf. berechnet eine Reihe von Bindungsmomenten für einfache Moll. mit einem Zentralatom in einem höheren Valenzzustand, die dann zur Best. anderer, komplizierterer Moll. angewendet werden. Ausgegangen wird dabei von den klass. Formeln, die (vgl. 1. Mitt.) den Anforderungen genügen u. eine bessere Annäherung an die Wirklichkeit darstellen, als irgendeine andere Formulierung. Für jede Kombination zweier Atome ergibt sich ein Bindungsmoment, das für die betreffende Kombination unverändert bleibt, wenn der Valenzzustand u. die Art der Bindung (Einfach- oder Mehrfachbindung) gleich bleiben. Die Bindungsmomente sind additiv innerhalb eines Mol. u. bleiben konstant beim Übergang von einem Mol. zu einem anderen. Die Konstanz bleibt auch wider Erwarten unter dem Einfl. der Induktion, Solvation u. geringer Änderungen der Valenzwinkel erhalten, was schließen läßt, daß derartige Bindungen gewöhnliche covalente sind. Die Leistungsfähigkeit vorst. Theorie wird an einer Reihe von organ. u. anorgan. S-, Se-, Te-, N- u. P-Verbb. demonstriert. (J. chem. Physics 12. 380—90. Sept. 1944. Chicago, Ill., Illinois-Inst. of Technol., u. Haifa, Hebrew Inst. of Technol.)  
PETTERS. 182

**R. Samuel**, *Molekularkonstanten und chemische Theorien*. 4. Mitt. *Bindungsmomente höherer Valenzzustände*. (3. vgl. vorst. Ref.) In der vorst. Mitt. hatte Vf. eine Anzahl von Werten für die Bindungsmomente von nichtaromat. Moll. 1. Ordnung angegeben. Es ergab sich im Anschluß daran die Frage, ob diese Werte in Wirklichkeit nicht diejenigen von semipolaren Doppelbindungen sind. An Hand verschied. N-Verbb. wird gezeigt, daß dies nicht der Fall ist. (J. chem. Physics 12. 521—22. Dez. 1944. Chicago, Ill., Illinois-Inst. of Technol., u. Haifa, Hebrew Inst. of Technol.)  
PETTERS. 182

**G. W. Wheland**, *Molekularkonstanten und chemische Theorien*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Übereinstimmung zwischen den berechneten u. den beobachteten Mol.-Momenten genügt, entgegen dem Augenschein, nicht immer. Die Annahme des pentacovalenten N kann nicht als gesichert gelten. Verschied. Folgerungen SAMUELS beruhen auf einer nicht üblichen Verwendung von Begriffen u. auf Irrtümern. (J. chem. Physics 13. 239—248. Juni 1945. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Chem.)  
PETTERS. 182

**R. Samuel**, *Bemerkung zu Dr. Whelands Artikel*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. weist darauf hin, daß die von WHELAND verwendete Wellenfunktion zu einem 2- u. nicht zu einem polyatomigen Mol. gehört u. daher auf das Problem des pentacovalenten N nicht anwendbar ist. (J. chem. Physics 13. 251. Juni 1945. New York.)  
PETTERS. 182

**W. F. Luder**, *Molekularkonstanten und chemische Theorien*. Vf. nimmt zu den Auseinandersetzungen zwischen SAMUEL u. WHELAND Stellung (vgl. vorst. Ref.) u. kommt zu dem Ergebnis, daß die Oktett-Theorie aufgegeben werden muß, nicht aber die Vorstellung von der koordinativen Bindung. (J. chem. Physics 13. 349. Aug. 1945. Boston, Mass., Northeastern Univ.)  
PETTERS. 182

**R. Samuel**, *Molekularkonstanten und chemische Theorien*. 5. Mitt. *Einige Bemerkungen über physikalische Konstanten und Theorien von höheren Valenzzuständen*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. gibt eine Erwiderung auf die Einwände WHELANDS, die im wesentlichen zurückgewiesen werden. Die früher vertretenen Anschauungen werden erneut diskutiert u. zum Teil ergänzt. (J. chem. Physics 13. 572—84. Dez. 1945. Haifa, Palästina, Hebrew Inst. of Technol.)  
PETTERS. 182

## B. Anorganische Chemie.

**Dionis Vidale**, *Über die organischen Verbindungen des Thalliums*. Überblick über die bisher in der Literatur bekannten organ. Tl-Verbb. (Hrvatski farmac. Vjesnik 1941. 1—31. Sept. [Orig.: sloven.])  
R. K. MÜLLER. 297

**D. W. Pearce**, *Die Elemente der Seltenen Erden und ihre Verbindungen*. Begriffsbest. u. Benennung der als Seltene Erden bekannten Elemente mit den Atomnummern 57—71 u.

Y mit 39. Elektronenstruktur, physikal. u. chem. Eigg., Vork., Trennung von anderen Elementen u. Zerlegung in die Einzelkomponenten. Techn. Verwendung. (Inorg. Syntheses 2. 29—38. 1946.) FREE. 303

James B. Reed, B. S. Hopkins und L. F. Audrieth, *Wasserfreie Chloride der Seltenen Erden*. Die Darst. erfolgt durch Erhitzen eines Gemisches von Oxyden Seltener Erden ( $R_2O_3$ ) mit  $NH_4Cl$ -Überschuß bei  $200^\circ$  u. höher. Eine Hydrolyse der erhaltenen Chloride unter Bldg. von bas. Verbb. wird durch  $NH_4Cl$ -Überschuß verhindert. Das restliche  $NH_4Cl$  wird durch Erhitzen im Vakuum bei  $300$ — $320^\circ$  beseitigt. — 50 g  $R_2O_3$  werden mit 100 g  $NH_4Cl$  vermengt. Das Gemisch wird unter Rühren 1—3 Stdn. erhitzt, bis eine Probe der Schmelze lösl. ist u. die Lsg. leicht opalesciert. Unmittelbar danach wird das Gemisch in einen 1 Liter-Kolben im elektr. Ofen übergeführt unter gleichzeitiger Evakuierung der Apparatur. Der Kolben ist mit einem außerhalb des Ofens befindlichen u. mit einer Vakuumzuleitung versehenen 0,5 Liter-Kolben durch ein Kniestück verbunden. Der zweite Kolben dient als Vorlage für das sublimierte  $NH_4Cl$ . Die Ofentemp. wird in 2—3 Stdn. auf  $300$ — $320^\circ$  gebracht u. 12—30 Stdn. bei dieser Temp. gehalten, bis die  $NH_4Cl$ -Sublimation beendet ist. Das Prod. wird im Vakuum abgekühlt u. im verschlossenen Gefäß aufbewahrt. Die Chloride der Seltenen Erden sind sehr hygroskopisch. Die Ausbeuten betragen 86—95% je nach dem Reinheitsgrad des Ausgangsoxydes. (Inorg. Syntheses 1. 28—33. 1939.) TROFIMOW. 303

D. W. Pearce, R. A. Hanson und J. C. Butler, *Die Extraktion von Mineralien der Seltenen Erden*. 1. Mitt. *Monazit und Xenotim*. Das wichtigste Erz ist Monazit (I) (49—74% Oxyde der Ce-, 1—4% der Y-, 1—20% der Th-Gruppe neben  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  usw.). Vork. als kristalline MM., weitverbreitet als Sand. Xenotim (Orthophosphat der Y-Gruppe mit 54—67% Oxyden der Y-, 1—11% der Ce-Gruppe neben  $SiO_2$ , Th- u. Zr-Oxyd) ist weniger verbreitet als I. Die Erze werden zuerst mit  $H_2SO_4$  aufgeschlossen nach:  $2(x MPO_4 \cdot y ThSiO_4) + (3x + 4y)H_2SO_4 = x M_2(SO_4)_3 + 2y SiO_2 + 2y Th(SO_4)_2 + 4y H_2O + 2x H_3PO_4$  (M = Seltene Erden). 3,25 kg konz.  $H_2SO_4$  werden in einer 6 Liter-Porzellanschale auf ca.  $200^\circ$  erwärmt u. 3,5 kg gemahlener I (Sand) portionsweise unter Rühren eingetragen. Nach ca. 30 Min. hat sich eine tiefräuhige Paste gebildet, die langsam in 24,4 Liter kaltem W. verrührt wird. Nach 1std. Rühren soll die Temp. unter  $25^\circ$  liegen, sonst wird Eis zugesetzt. Absitzenlassen, absaugen, 5 mal mit viel kaltem W. waschen. Filtrat auf 168 Liter verdünnen u. 1 Stde. rühren. Da es  $H_2PO_4^-$ -haltig ist, fällt Th aus nach:  $Th^{4+} + 2 H_2PO_4^- = ThP_2O_7 + H_2O + 2 H^+$ . 8—12 Stdn. absitzenlassen, filtrieren,  $SO_4$ -frei waschen, an der Luft trocknen. Filtrat unter Rühren mit so viel pulverigem  $Na_2SO_4$  (II) versetzen, bis die Absorptionsbanden von Nd verschwinden. Filtrieren, den Nd. waschen u. trocknen. Da Y-Erden nicht völlig mit II ausfallen, muß bei ihrer Anwesenheit mit  $(COOH)_2$  gefällt werden. Wenn kein Ce vorhanden, kann man die Doppelsulfate bzw. Oxalate in lösl. Oxyde überführen nach:  $Na_2SO_4 \cdot M_2(SO_4)_2 \cdot 2 H_2O + 6 NaOH = 4 Na_2SO_4 + M_2O_3 \cdot y H_2O + (5 - y)H_2O$ ; anpassen mit W., festes NaOH in kleinen Mengen unter Rühren u. starkem Erhitzen zusetzen, wobei die Paste allmählich dünnfl. wird. Nicht sehr stark alkal. machen u. noch 1 Stde. rühren. In 30 Liter W. einrühren, absitzenlassen u. so oft dekantieren, bis das W. nur noch schwach alkal. ist. In konz.  $HNO_3$  (mit Zusatz von 3% ig.  $H_2O_2$  bei Anwesenheit größerer Mengen Ce) lösen. Ce mit Bromat entfernen u. die klare Lsg. mit II oder  $(COOH)_2$  versetzen. Nd. wieder wie vorher in Hydroxyd umsetzen u. in  $HNO_3$  lösen. Weitere Aufarbeitung mit  $Mg(NO_3)_2$  bei I oder mit Bromat bei Xenotim. (Inorg. Syntheses 2. 38—43. 1946.) FREE. 303

D. W. Pearce, R. G. Russell und J. C. Butler, *Die Extraktion von Mineralien der Seltenen Erden*. 2. Mitt. *Allanit, Cerit und Gadolinit*. (Trennung von Cer- und Yttererden durch die Doppelsulfatmethode.) (1. vgl. vorst. Ref.) Die silicat. Erze enthalten Erden der Ce- u. Y-Gruppe neben etwas Th, Zr oder Sc. Sie können mit HCl oder  $HNO_3$  aufgeschlossen werden. Für Gadolinit gilt:  $FeBe_2M_2Si_2O_{10} + 12 HCl = FeCl_2 + 2 BeCl_2 + 2 MCl_2 + 2 SiO_2 + 6 H_2O$ . 2,27 kg fein gemahlenes Erz werden unter Rühren in 5 Liter heiße konz. HCl eingetragen. Nach Abdampfen der Hauptmenge HCl wird mit 6 Liter W. verd. u. filtriert. Rückstand mit heißem W. waschen u. trocknen. Filtrat mit geringem Überschuß einer heißen konz. Lsg. von  $(COOH)_2$  fällen. Mit heißem W. waschen, mit konz. NaOH-Lsg. kochen, waschen, in wenig konz.  $HNO_3$  lösen u. auf 12 Liter verdünnen. Mit festem  $Na_2SO_4$  langsam unter Rühren bei ca.  $20^\circ$  Doppelsulfate der Ce-Gruppe ausfällen (bis zum Verschwinden der Nd-Absorptionsbanden). Filtrieren u. mit wenig  $Na_2SO_4$ -Lsg. waschen. Nd. mit 2 Liter W. u. 2 Liter 15 n  $NH_3$  verrühren, bis alles in Hydroxyd umgewandelt ist. Waschen durch öfteres Dekantieren, in wenig  $HNO_3$  lösen, Ce mit Bromat entfernen. — Die anderen Erden mit  $Mg(NO_3)_2$  in Doppelnitrate überführen. Aus der Lsg. der Y-Gruppe mit geringem  $NH_3$ -Überschuß die Hydroxyde fällen. Waschen u. in Bromate überführen. (Inorg. Syntheses 2. 44—47. 1946.) FREE. 303



**E. O. North** und **William Haney**, *Silicomolybdänsäure*. Die Darst. dieser Komplexsäure beruht auf der Hydrolyse eines Gemisches von Na-Molybdat u. Na-Silicat. — Zu einer auf 60° erwärmten Lsg. von 50 g Na-Molybdat in 200 cm<sup>3</sup> W. werden 20 cm<sup>3</sup> konz. HCl (D. 1,18), anschließend unter Rühren eine Lsg. von 5 g Wasserglas (D. 1,675) in 50 cm<sup>3</sup> W. u. danach tropfenweise 60 cm<sup>3</sup> konz. HCl zugegeben. Nach Abfiltrieren des SiO<sub>2</sub>-Nd. wird das Filtrat mit Ae. extrahiert. Der Ätherkomplex wird mit der halben Menge W. verd. u. Ae. mit Luft abgetrieben. Das austr. Salz wird in 50 cm<sup>3</sup> W. u. 15 cm<sup>3</sup> konz. HCl gelöst u. die Lsg. erneut mit Ae. extrahiert. Nach Abtreiben des Ae. wird die gelbe Fl. bei 40° konz. u. bei Raumtemp. auskristallisiert. Die gebildete *Silicomolybdänsäure*, H<sub>4</sub>SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> · xH<sub>2</sub>O, enthält 29 Moll. Krystallwasser; wenn man 3–4 Tage auf 40° erwärmt, wird eine Säure mit 5–6 Moll. Krystallwasser erhalten. (Inorg. Syntheses 1. 127–29. 1939.) TROFIMOW. 336

**Loren C. Hurd** und **Eugene Brimm**, *Metallisches Rhenium*. Die Herst. von metall. Re erfolgt entweder durch direkte Red. von KReO<sub>4</sub> (A) oder durch Red. von NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> (B); Meth. B gibt ein reines Metall. A. Fein zerkleinertes KReO<sub>4</sub> wird 1 Stde. bei 175° getrocknet u. dann in einem Verbrennungsröhr in einem Ag-Schiffchen 2 Stdn. bei 250° u. 2 Stdn. bei 560° unter gleichzeitigem Überleiten von H<sub>2</sub> erhitzt. Das red. Metall. wird mit sd. W. mehrmals dekantiert, filtriert u. mit kaltem W., A. u. Ae. gewaschen. Spuren von Alkali u. Rheniumoxyd werden durch Erhitzen im H<sub>2</sub>-Strom bei 1000° beseitigt. Nach Abkühlen werden die lösl. Verbb. mit heißem W. extrahiert u. die Red. bei 1000° wiederholt. Nach 2 Stdn. wird H<sub>2</sub> durch N<sub>2</sub> ersetzt u. das Rohr langsam abgekühlt. Das erhaltene Re, schwarzgraues Pulver, hat einen Reinheitsgrad von 99,0–99,8%. Ausbeute 85–95%. — B. KReO<sub>4</sub> wird in heißer 10% ig. HCl (100 cm<sup>3</sup> Säure pro g Re) gelöst u. Re mit H<sub>2</sub>S als Sulfid gefällt. Der Nd. wird auf einem Asbestwollfilter gesammelt, mit W. gewaschen u. zusammen mit dem Filter mit 10% ig. NH<sub>4</sub>OH (25 cm<sup>3</sup> pro g KReO<sub>4</sub>) bei 40° behandelt. Die Suspension wird mit 30% ig. H<sub>2</sub>O oxydiert u. filtriert. Das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand in heißem W. unter Zugabe von einigen Tropfen HNO<sub>3</sub> gelöst. Die Lsg. wird zum Sieden erhitzt u. filtriert. Das Filtrat wird schwach ammoniakal. gemacht u. eingedampft. Das aus NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> u. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> bestehende Gemisch wird bei 110° getrocknet u. in einem Quarzrohr mit H<sub>2</sub> reduziert. Dabei wird die Temp. langsam auf 1000° erhöht u. 2 Stdn. bei dieser Temp. gehalten. Nach Abkühlen in N<sub>2</sub>-Atmosphäre wird das red. Re getrennt. Ausbeute 80–90%, Reinheit 100%, metall. Aussehen. (Inorg. Syntheses 1. 175–78. 1939.) TROFIMOW. 352

**Harves Diehl**, **Helen Clark** und **H. H. Willard**, *Brompentaaminokobaltbromid*. Die Darst. erfolgt aus CoBr<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Br u. NH<sub>3</sub> durch Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. — 25 g CoCO<sub>3</sub> werden mit 65 cm<sup>3</sup> 42% ig. HBr behandelt. Die Lsg. wird filtriert u. das Filtrat mit 50 g NH<sub>4</sub>Br u. anschließend mit 250 cm<sup>3</sup> konz. NH<sub>4</sub>OH (3,5 Mol NH<sub>3</sub>) behandelt. Das Gemisch wird mit 40 cm<sup>3</sup> 30% ig. H<sub>2</sub>O oxydiert. Der NH<sub>3</sub>-Überschuß wird durch Einleiten von Luft in die warme Lsg. entfernt u. die Lsg. mit konz. HBr neutralisiert, wobei *Aquapentaaminokobaltbromid* ausfällt. Nach Zugabe von weiteren 50 cm<sup>3</sup> Säure wird das Gemisch 2 Stdn. erhitzt, *Brompentaaminokobaltbromid*, Co(NH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>, abgetrennt, mit W. u. A. gewaschen u. bei 110° getrocknet. Nach Umkristallisieren aus ammoniakal. Lsg. entstehen purpurfarbene Kristalle. (Inorg. Syntheses 1. 186–88. 1939.) TROFIMOW. 355

**J. B. Work**, *Tri-(äthylendiamin)-kobalt(III)-chlorid*. 4 CoCl<sub>2</sub> + 8 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 4 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · HCl + O<sub>2</sub> = 4 [Co(en)<sub>3</sub>]Cl<sub>3</sub> + 2 H<sub>2</sub>O: 61 g 30% ig. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. werden teilweise mit 17 cm<sup>3</sup> 6 n HCl neutralisiert u. in eine Lsg. von 24 g CoCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O in 75 cm<sup>3</sup> W. gegeben. Man oxydiert die Lsg. durch 3std. Einleiten eines kräftigen Luftstromes, engt auf einem Dampfbad bis zur Bldg. einer Kruste auf der Oberfläche ein, wobei das Vol. der Lsg. ca. 15–20 cm<sup>3</sup> beträgt, fügt 15 cm<sup>3</sup> konz. HCl u. 30 cm<sup>3</sup> A. zu, läßt abkühlen, filtriert das [Co(en)<sub>3</sub>]Cl<sub>3</sub> ab, wäscht es mit A., bis das Filtrat farblos ist, u. mit Ae., oder trocknet es in einem Wärmeschrank. Die Ausbeute beträgt 31 g. Das Salz kryst. in orangegelben, in W. leicht, in den üblichen organ. Mitteln nicht lösl. Nadeln; die Löslichkeit in 6 n HCl beträgt ca. 3%. Bis zu einer Temp. von 200° ist das Salz beständig u. wird nur langsam von H<sub>2</sub>S u. NaOH zersetzt. (Inorg. Syntheses 2. 221–22. 1946.)

WESLY. 355

**Jannik Bjerrum** und **James P. McReynolds**, *Hexamminkobalt(III)-salze*. A) [Co(NH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>. 4 CoCl<sub>2</sub> + 4 NH<sub>4</sub>Cl + 20 NH<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> = 4 [Co(NH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> + 2 H<sub>2</sub>O: 240 g CoCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O u. 160 g NH<sub>4</sub>Cl werden unter Umschütteln in 200 cm<sup>3</sup> W. gelöst, mit 4 g akt. Kohle u. 500 cm<sup>3</sup> konz. NH<sub>3</sub>-Lsg. versetzt u. so lange von einem durch ein 10 mm weites Rohr kräftig eingeleiteten Luftstrom aufgewirbelt, bis die rote Lsg. gelblichbraun wird, wozu ca. 4 Stdn. erforderlich sind. Die [Co(NH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>-Krystalle u. die Kohle werden abfiltriert u. in eine Lsg. von 15–30 cm<sup>3</sup> konz. HCl in 1500 cm<sup>3</sup> W. gegeben. Die saure Mischung wird auf einer Heizplatte bis zur völligen Lsg. der Krystalle erhitzt u. heiß gefiltert. Man

versetzt das Filtrat mit 400 cm<sup>3</sup> konz. HCl, kühlt langsam auf 0° ab, filtriert den entstandenen Nd. ab, wäscht mit 60% ig. A. u. trocknet bei 80—100°. Die Ausbeute beträgt 230 g. — B)  $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ , 1. Verf.:  $4 Co(NO_3)_2 + 4 NH_4NO_3 + 20 NH_3 + O_2 = 4 [Co(NH_3)_6](NO_3)_3 + 2 H_2O$ ; 73 g  $Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  werden in 100 cm<sup>3</sup> W. gelöst u. in der oben beschriebenen Weise mit 80 g  $NH_4NO_3$ , 2 g akt. Kohle u. 180 cm<sup>3</sup> konz.  $NH_3$ -Lsg. versetzt, worauf die Lsg. durch Einleiten von Luft oxydiert wird. Die Salz-Kohle-Mischung wird mit wenig eingekühltem W. gewaschen, auf einem Dampfbad mit einer Lsg. von so viel  $HNO_3$  in 1300—1500 cm<sup>3</sup> W. behandelt, daß die Mischung sauer wird. Man filtriert die Kohle ab, behandelt die Lsg. mit 200 cm<sup>3</sup> konz.  $HNO_3$  u. läßt sie abkühlen. Das ausgeschiedene  $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$  wird mit W. u. A. gewaschen u. bei 100° getrocknet. Die Ausbeute beträgt 77—79 g. 2. Verf.:  $[Co(NH_3)_6]Cl_3 + 3 HNO_3 = [Co(NH_3)_6](NO_3)_3 + 3 HCl$ : Der durch die Oxydation des  $CoCl_2$  bei der Darst. A. entstehende Nd. wird mit einer Lsg. von 15—30 cm<sup>3</sup> konz.  $HNO_3$  in 1500 cm<sup>3</sup> W. behandelt. Nach Entfernung der Kohle fällt man das Salz mit 450 cm<sup>3</sup> konz.  $HNO_3$ , wäscht es mit 2 mal je 200 cm<sup>3</sup> A. u. trocknet es bei 100°. Die Ausbeute beträgt 103 g. C)  $[Co(NH_3)_6]Br_3$ .  $CoCO_3 + 2 HBr = CoBr_2 + H_2O + CO_2$ ;  $2 CoBr_2 + 2 NH_4Br + 10 NH_3 + H_2O_2 = 2 [Co(NH_3)_6]Br_3 + 2 H_2O$ ; 24 g  $CoCO_3$  werden langsam zu 100 cm<sup>3</sup> 45% ig. HBr gegeben, mit 2 g akt. Kohle, 120 cm<sup>3</sup> konz.  $NH_3$ -Lsg. u. ohne Berücksichtigung des  $Co(II)$ -Salz-Nd. langsam unter Umrühren mit 40 cm<sup>3</sup> 30% ig.  $H_2O_2$  versetzt. Nach Beendigung des heftigen Aufbrausens erhitzt man die Mischung zur Vollendung der Rk. 5 Min. auf dem Dampfbad, läßt sie 30 Min. stehen, filtriert die Salz-Kohle-Mischung ab, wäscht sie mit wenig kaltem W., behandelt sie mit einer Lsg. von so viel HBr in 900—1000 cm<sup>3</sup> W., daß die Mischung schwach sauer wird, erhitzt sie auf dem Dampfbad bis zur Lsg. des Salzes, fügt zu der heißen Lsg. 50 cm<sup>3</sup> 45% ig. HBr, läßt das Reaktionsgemisch langsam auf 0° abkühlen, filtriert das  $[Co(NH_3)_6]Br_3$  ab, wäscht es mit eiskaltem W. u. A. u. trocknet es bei 100°. Die Ausbeute beträgt 64 g. D)  $[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4 H_2O$ .  $2 [Co(NH_3)_6]Cl_3 + 3 Na_2C_2O_4 + 4 H_2O = [Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4 H_2O + 6 NaCl$ : Das Oxalat wird hergestellt, indem man ein lösl. Oxalat zu einer Chloridlsg. gibt u. das Salz bei 96° trocknet. Diese Fällung dient zur qualitativen Best. des  $Co(NH_3)_6$  in einer Mischung. Die  $[Co(NH_3)_6]$ -Salze werden als rötlichbraune, in feiner Verteilung orangefelbe Krystalle erhalten. Die Löslichkeit in 1 Liter W. von 20° beträgt in Molen: Chlorid: 0,26; Nitrat: 0,052; Sulfat: 0,020; Oxalat (18°): 0,00069; Bromid (18°): 0,04. In fl.  $NH_3$  bildet das Chlorid bei -80° die Verb.  $[Co(NH_3)_6]Cl_3 \cdot 6 NH_3$ . Das Oxalat ist in  $(COOH)_2$ -Lsg. löslich. Viele Doppelsalze sind dargestellt worden. (Inorg. Syntheses 2. 216—21. 1946.) WESLEY, 355

John C. Bailar jr., *cis- und trans-Dichloro-(bisäthylendiamin)-kobalt(II)-chlorid und die Auflösung der cis-Form.* A) Herst. der trans-Form:  $4 CoCl_2 + 8 C_2H_4(NH_2)_2 + 8 HCl + O_2 = 4 \text{ trans-}[Co(en)_2Cl_2]Cl \cdot HCl + 2 H_2O$ ;  $\text{trans-}[Co(en)_2Cl_2]Cl \cdot HCl \xrightarrow{\text{Erhitzen}} [Co(en)_2Cl_2]Cl + HCl$ : 600 g einer 10% ig.  $C_2H_4(NH_2)_2$ -Lsg. werden unter Umrühren zu einer Lsg. von 160 g  $CoCl_2 \cdot 6 H_2O$  in 500 cm<sup>3</sup> W. gegeben. Nach 10—12std. Einleiten eines kräftigen Luftstromes fügt man 350 cm<sup>3</sup> konz. HCl zu, engt die Lsg. auf dem Dampfbad bis zur Bldg. einer Kruste auf der Oberfläche ein, wobei das Vol. ca. 750 cm<sup>3</sup> beträgt, läßt die Lsg. abkühlen u. über Nacht stehen, filtriert die glänzenden, grünen, viereckigen Tafeln ab, wäscht sie mit A. u. Ae. u. trocknet sie bei 110°. Dabei entweicht die HCl, u. die Krystalle zerbröckeln zu einem mattgrünen Pulver. Die Ausbeute beträgt 83 g. B) Umwandlung in die cis-Form.  $\text{trans-}[Co(en)_2Cl_2]Cl \xrightarrow[\text{in W.}]{\text{Erhitzen}} \text{cis-}[Co(en)_2Cl_2]Cl$ . Man dampft eine neutrale Lsg. der trans-Form auf einem Dampfbad zur Trockne. Zur Umwandlung noch unveränderten trans-Salzes wäscht man mit wenig kaltem W. aus oder wiederholt die Einengung. Zur Vermeidung einer Zers. sollte die Einengung nicht mehr als 2- oder 3mal ausgeführt werden. Die Ausbeute beträgt 65—70 g. C) Aufslg. der cis-Form.  $\text{cis-}[Co(en)_2Cl_2]Cl + NH_4[C_{10}H_{14}O_4SBr] = \text{cis-}[Co(en)_2Cl_2][C_{10}H_{14}O_4SBr] + NH_4Cl$ .  $\text{cis-}[Co(en)_2Cl_2][C_{10}H_{14}O_4SBr] + HCl = \text{cis-}[Co(en)_2Cl_2]Cl + [C_{10}H_{14}O_4SBr]$ . 40 g fein gepulvertes rac. Salz werden so schnell wie möglich in 1120 cm<sup>3</sup> W. von 15—17° gelöst. Man filtert die Lsg., fügt 88 g festes  $NH_4$ -d- $\alpha$ -Bromcampher- $\pi$ -sulfonat zu, rührt 30 Min. bei Einhaltung einer Temp. von 15—17°, filtriert das entstandene 1-cis- $[Co(en)_2Cl_2][C_{10}H_{14}O_4SBr]$  ab u. wäscht es mit A. u. Ae. aus. Die Ausbeute beträgt 20—25 g. Das Salz wird in einer eingekühlten Reibschale mit einer eiskalten Mischung von gleichen Teilen konz. HCl, A. u. Ae. gepulvert, wobei für je 10 g Salz 75 cm<sup>3</sup> der Mischung angewandt werden. Nach einigen Min. wird das 1-cis- $[Co(en)_2Cl_2]Cl$  abfiltriert u. mit A. u. Ae. gewaschen. Die Ausbeute beträgt 5 g. Die spez. Drehung einer 0,4-(0,1)-% -Lsg. beträgt -200° (+215°). Das andere opt. Isomere des Komplexsalzes kann nicht gefällt werden; durch Einengung würde es zers. werden. Das im Filtrat der Fällung des Dichlorosalzes anwesende  $\alpha$ -Bromcampher- $\pi$ -sulfonat wird durch Versetzen mit einem Überschuß von  $(NH_4)_2CO_3$  u. Einengen auf ein kleines Vol. wiedergewonnen. Beim Abkühlen kryst. das  $NH_4$ -Salz aus;



$[\text{Co(en)}_2\text{CO}_3]\text{Cl}_3$  bleibt gelöst. Die HCl-A.-Ae.-Mischung wird zur Trockne verdampft, mit W. aufgenommen u. das Reagens mit 75% Ausbeute wie vorher wiedergewonnen. Das trans- u. das cis-Salz sind leicht in W., nicht in den üblichen organ. Fl. löslich. Mit W. bilden sie Chloroquo- u. wenig diaquosalze. Die opt.-akt. cis-Form wird in Lsg. bei Zimmertemp. innerhalb von 1 Tag racemisiert. Während der Umwandlung wird die Farbe der Lsg. glänzend rot. Durch Eindampfen der Aquo-lsg. zur Trockne entsteht das cis-Dichlorosalz. Die Farbe der cis- u. trans-Dichlorosalze sind kennzeichnend für die  $[(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ -Verb. des Co u. Cr. (Inorg. Syntheses 2. 222—25. 1946.) WESLY. 355

Paul Gilmont und Arthur A. Blanchard, *Dikobaltoctacarbonyl, Kobaltnitrosyltriacarbonyl und Kobalttetracarbonylhydrat*. A)  $\text{KCo}(\text{CO})_4: 2 \text{Co}(\text{NO})_2 + 12 \text{KCN} = 2 \text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_8] + 4 \text{KNO}_3; 12 \text{KOH} + 2 \text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_8] + 11 \text{CO} = 3 \text{K}_2\text{CO}_3 + 12 \text{KCN} + 6 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{KCo}(\text{CO})_4$ ; Gesamt-Rk.:  $2 \text{Co}(\text{NO})_2 + 12 \text{KOH} + 11 \text{CO} = 4 \text{KNO}_3 + 3 \text{K}_2\text{CO}_3 + 6 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{KCo}(\text{CO})_4$ . Ein Schüttelgefäß (Abb.) wird zur Verdrängung der Luft mit CO gefüllt u. nacheinander mit einer Lsg. von 7,3 g  $\text{Co}(\text{NO})_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in  $15 \text{ cm}^3$  W., 11,2 g KOH in  $15 \text{ cm}^3$  W. u. 1,6 g KCN in  $5 \text{ cm}^3$  W. gefüllt, wobei jeweils mit  $5 \text{ cm}^3$  W. nachgespült wird u. keine Luft eintreten darf. Man schüttelt ca. 7 Stdn. unter Zutritt von CO, von dem anfangs 8— $10 \text{ cm}^3$  je Min. u. insgesamt 2200—2600  $\text{cm}^3$  absorbiert werden. Der Inhalt des Gefäßes geht von einer gallertartigen, blauen Suspension in eine rosafarbene Lsg. mit einem festen weißen Körper u. schließlich in eine gelbe Lsg. über, die nur Spuren des weißen Körpers enthält. B)  $\text{CoNO}(\text{CO})_3: \text{KCo}(\text{CO})_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CoNO} \cdot (\text{CO})_3 + \text{CO} + \text{KOH} + \frac{1}{2} \text{H}_2$ . In die erhaltene gelbe Lsg. leitet man NO ein u. beginnt zu schütteln, worauf sich die Lsg. rot färbt u. nach einiger Zeit ein gelbes Gas über der Lsg. sichtbar wird. Von diesem Augenblick an leitet man 2 Liter/Stde. CO ein u. setzt den Zusatz 5 Stdn. fort. Das austretende Gas wird über  $\text{CaCl}_2$  u.  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet u. in eine Vorlage in einem Kühlbad von  $-79^\circ$  geleitet; die Vorlage ist gegen Luftzutritt durch ein Hg-Sperrventil gesichert. Man läßt die Vorlage 24 Stdn. bei Zimmertemp. stehen, damit der Inhalt von  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  befreit wird, u. kühlt wieder auf  $-79^\circ$  ab. Zur Aufbewahrung schließt man ein Proberöhrchen an, evakuiert, erwärmt die Vorlage u. kühlt das Proberöhrchen, in das das  $\text{CoNO}(\text{CO})_3$  überdest., worauf das Röhrchen zugeschmolzen wird. Die Ausbeute beträgt 2,5 g.  $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ , eine tiefrote bewegliche Fl., ist nicht lösl. in W., mit den meisten organ. Lösungsmitteln mischbar u. reagiert nicht mit W., F.  $-11^\circ$ , Kp.  $78,6^\circ$ , D. 1,47, Dampfdruck bei  $20^\circ$  91 mm. Mit  $\text{Br}_2$  setzt es sich nach der Gleichung um:  $\text{CoNO}(\text{CO})_3 + \text{Br}_2 = \text{CoBr}_2 + \text{NO} + 3 \text{CO}$ . C)  $\text{HCo}(\text{CO})_4: \text{KCo}(\text{CO})_4 + \text{HCl} = \text{KCl} + \text{HCo}(\text{CO})_4$ .  $\text{KCo}(\text{CO})_4$  wird aus dem Schüttelgefäß in einen eisgekühlten Destillierkolben gegossen u. unter Schütteln mit  $30 \text{ cm}^3$  12n HCl versetzt. Unter Durchleiten eines langsamen Stromes von CO läßt man den Kolbeninhalt Zimmertemp. annehmen, leitet 10 Stdn. CO durch u. dest. das  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  in eine auf  $-79^\circ$  gekühlte, mit einem Hg-Absperrventil versehene Vorlage. Die Ausbeute beträgt 2,2 g. Es ist weiß bis hellgelb, F.  $-33^\circ$ ; bei höherer Temp. dunkelt die Fl. rasch nach infolge Zers. zu  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  u.  $\text{H}_2$ . D)  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2: 2 \text{HCo}(\text{CO})_4 = [\text{Co}(\text{CO})_4]_2 + \text{H}_2$ . Die Vorlage mit dem  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  wird durch ein Rohr mit  $100 \text{ cm}^3$  Inhalt mit einem Proberöhrchen verbunden. Man evakuiert, kühlt das Proberöhrchen auf  $-79^\circ$  ab u. nimmt das Kühlbad der Vorlage fort, worauf das  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  überdestilliert. Dieses läßt man Zimmertemp. annehmen, wodurch die Zers. bewirkt wird. Man kühlt wieder auf  $-79^\circ$  ab, saugt den entstandenen  $\text{H}_2$  ab u. kondensiert den zurückbleibenden gelben  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ -Dampf in der Vorlage, dest. in das Proberöhrchen zurück u. wiederholt diese Arbeitsgänge, bis nach mehrtägigem Stehen keine gelben Dämpfe mehr auftreten. Dann schm. man das Proberöhrchen zu.  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  ist eine dunkelbraune mikrokristalline Verb., F.  $51^\circ$ , die im Vakuum langsam sublimiert u. hellorange-farbene Kr. stalle an den Wandungen bildet. Der Dampfdruck beträgt 0,07 mm bei  $15^\circ$ . Die kryoskop. Mol.-Gew.-Best. bestätigt die dimere Formel. Oberhalb von  $51^\circ$  zers. sich die Verb. in CO u.  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ . Dieses ist wenig lösl. in Bzl. u.  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  u. kann aus diesen Lösungsmitteln in pechschwarzen Kristallen gewonnen werden. Die kryoskop. Mol.-Gew.-Best. bestätigt die tetramere Formel. (Inorg. Syntheses 2. 238—43. 1946.)

WESLY. 355

### C. Mineralogische und geologische Chemie.

D. A. Bryn Davies, *Geologie und Minerallagerstätten des Upper Waini River, Northwest Distrikt, Britisch Guayana*. Nach einem Überblick über die Geologie des Gebietes wird die wirtschaftlich bedeutende Au-Gewinnung u. das Vork. von Diamanten u. Mn-Oxyd behandelt. (Bull. Imp. Inst. 39. 51—62. Jan./März 1941.) GEHLEN-KELLER. 384

F. Dixey, *Nigeria. Geologie und mineralische Rohstoffe*. Vortrag. Die geolog. Aufnahme von Nigeria wird eingehend geschildert, ebenso die wichtigsten mineral. Rohstoffe wie Sn, Au, Columbit u. Wolfram. (Bull. Imp. Inst. 43. 300—16. Okt./Dez. 1945.)

GEHLEN-KELLER. 384

**Petar Sabioncello**, *Über die Entstehung des Phosphorit im Chilesalpeter*. Als Hauptquelle des Phosphoritgeh. im chilen. Salpeter wird diluvialer Guano angesehen. Daneben kommt noch, wie bei den Phosphoriten von Nordafrika u. Nordamerika, die Entstehung aus Fischen des Tertiär in Frage. — Vf. erörtert die verschied. Theorien der Entstehung des Chilesalpeters mit besonderer Berücksichtigung der Theorien von OCHSENUI (1887) u. von PISSIS (1887). (Kemijski Vjestnik [Chem. Nachr.] 17. 115—25. 1943. Zagreb, Techn. Fak., Inst. für anorg.-chem. Technol. u. Metallurgie.) R. K. MÜLLER. 384

**N. M. Uspensky**, *Über die Entstehung der Granit-Pegmatite*. Beschreibung der Pegmatite vom Goldberg, 120 km südlich von Nerchinsk, Transbaikal. Die Pegmatite mit dem begleitenden Schriftgranit sind durch pneumatolyt.-hydrothermale Umwandlung von Aplitgängen entstanden. Die bei diesem Vorgang wirksamen Agenzien waren wss. kiesel-saure Alkalilsgg. mit einem geringen F-Gehalt. Der Transport von Material während der Pegmatitbildg. war unbedeutend. Das Fehlen jeglicher einfacher kristallograph. Orientierungsgesetze bei den Quarz-Feldspat (schriftgranit.)-Verwachsungen wird bestätigt. Während des Wachstums der Quarzbüschel war der Bewegungseinfl. vorhanden. Das bewegende Agens war nicht ein kristallograph. Element des Feldspates, sondern die bewegliche Trennungsfäche zwischen dem Aplit u. den sich bildenden Schriftverwachsungen. (Amer. Mineralogist 28. 437—47. Juli/Aug. 1943. Leningrad, Inst. of Mines.)

RÖSING. 385

**John C. Haff**, *Ein alkalischer Vitrophyrgang, Cape Neddick, Maine*. Vf. beschreibt einen alkal. Vitrophyrgang, der in eine Breccie auf Nubble Island, Cape Neddick, Maine, intrudiert ist. Das Gestein enthält streifenförmig angeordnete Krystalskelette u. verschied. Varietäten von beginnenden sphärolith. Textur; ferner zeigt es eine Entglasung von Aggregaten, was für veränderte Pechsteine typ. ist. Im einzelnen bringt Vf. die lokalen geol. Verhältnisse u. die mkr. Petrographie, ferner Angaben über die Fluidal-texturen, die beginnende Sphärolith-texturen u. die chem. Zus. des Ganges. Die chem. Analyse stammt von F. A. GONYER (1942).  $\text{SiO}_2 = 64,98\%$ ,  $\text{TiO}_2 = 0,46\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 17,61\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,82\%$ ,  $\text{FeO} = 2,53\%$ ,  $\text{MnO} = \text{Spur}$ ,  $\text{MgO} = 0,69\%$ ,  $\text{CaO} = 0,90\%$ ,  $\text{Na}_2\text{O} = 5,26\%$ ,  $\text{K}_2\text{O} = 4,53\%$ ,  $\text{H}_2\text{O}(+) = 0,94\%$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5 = 0,16\%$ ,  $\text{BaO} = 0,02\%$ ,  $\text{SO}_3 = 0,04\%$ , insgesamt = 99,94%. Die NIGGLI-Werte ergaben folgendes:  $\text{si} = 274,0$ ,  $\text{ti} = 1,5$ ,  $\text{p} = 0,3$ ,  $\text{al} = 43,7$ ,  $\text{fm} = 18,7$ ,  $\text{c} = 4,0$ ,  $\text{alk} = 33,6$ ,  $\text{k} = 0,36$ ,  $\text{mg} = 0,23$  (nordmarkitisch). Das Gestein besteht zu 93,00% aus Glas, zu 2,00% aus Hornblende, zu 4,00% aus Plagioklas, Rest = 0,20%; insgesamt 99,20%. Normative Mineralien:  $\text{Q} = 13,44$ ,  $\text{or} = 26,69$ ,  $\text{ab} = 44,45$ ,  $\text{an} = 3,61$ ,  $\text{C} = 2,75$ ,  $\text{hy} = 4,08$ ,  $\text{mt} = 2,55$ ,  $\text{il} = 0,91$ ,  $\text{ap} = 0,34$ . Die Analyse läßt einen nordmarkit. oder sölvbergit. Charakter des Gesteins erkennen, was auf Beziehungen zu den paisanit. u. monchiquit. Gängen hindeutet, die einen Riebeckit-Granit bei York Beach durchsetzen, was etwa eine halbe Meile von dem beschriebenen Gang entfernt ist. (Amer. Mineralogist 28. 426—36. Juli/Aug. 1943. Golden, Col., Colorado School of Mines.)

RÖSING. 385

**Guiseppe Aliverti**, *Die Kondensation des Wasserdampfes in der Atmosphäre*. Über ein Jahr ausgedehnte Unters. über den Salzgeh. der atmosphär. Luft u. der Ndd. u. über andere für die Kondensation des Wasserdampfes wichtige meteorolog. Daten führen zu dem Schluß, daß der Meersalz Kern, der die Kondensation in der Luft auslöst, in der Poebene im Mittel  $1,3 \cdot 10^{-16}$  g wiegt. Dieser Wert stimmt mit einem in Schweden bestimmten gut überein. (Ric. sci. Progr. tecn. 14. 268—77. Mai/Juni 1943. Pavia, Geophysikal. Observat.)

R. K. MÜLLER. 396

H. G. Ragatt, H. B. Owen and E. S. Hills, *The Bauxite Deposits of the Boolarra-Mirboo North Area, South Gippsland, Victoria, Canberra: Australia Dept. of Supply and Shipping, Mineral Resources Survey Bull. No. 14, Geol. Series No. 5. 1945. (73 S.)*

## D. Organische Chemie.

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

**R. Norman Jones**, *Die spektrographische Charakterisierung eines von Bergmann und Eschinazi synthetisierten Kohlenwasserstoffs*. Vf. untersuchte spektrograph. im UV eine Verb., die BERGMANN u. ESCHINAZI (J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 183) durch Se-Dehydrierung des Kondensationsprod. von Cyclohexenylcyclohexanon u. Naphthyl-magnesiumbromid erhalten hatten u. von der sie angenommen hatten, daß es sich um ein alicycl. Deriv. des 3.4-Benzphenanthrens oder des Chrysens handelte. Da alicycl. Ringe das Spektr. des mehrkernigen KW-Stoffes, an den sie gebunden sind, nicht wesentlich ändern, müßte das Spektr. der Verb. dem des 3.4-Benzphenanthrens bzw. Chrysens ähnlich sein. Ein Vgl. der Spektren ergab jedoch, daß keinerlei Ähnlichkeit besteht. Dagegen ist das Spektr. der Verb. sehr ähnlich dem des 3.4-Benzfluorens. Bei der Verb. handelt es sich



daher wahrscheinlich um 9.9-Spirocyclohexenyl-3.4-benzfluoren. Aufgenommen wurde noch das Spektr. des Chinons, das durch Oxydation aus dieser Verb. entsteht. Schlüsse über die Konst. der Verb. konnten aus diesem Spektr. nicht gezogen werden. (J. Amer. chem. Soc. 66. 185—86. Febr. 1944. Kingston, Can., Queen's Univ., u. Harvard Univ., Chem. Labor.)

GOTTFRIED. D 118

A. Polgár und L. Zechmeister, *Eine spektroskopische Untersuchung der stereoisomeren Capsanthine, cis-Maximumeffekt und Konfiguration*. Es ist bekannt, daß sich bei einigen carotinoiden KW-stoffen u. Alkoholen bei der trans-cis-Umwandlung des Mol. die Extinktionskurve ändert u. außerdem im UV ein neues Maximum, das sogenannte „cis-Maximum“ auftritt, das in benzol. Lsg. zwischen 320 u. 380  $\mu$  liegt. Nach chromatograph. Trennung der Hauptstereoisomeren, die in einem durch Jodkatalyse gebildeten Gemisch vorhanden sind, kann man die Höhe des cis-Maximums für jedes Stereoisomere bestimmen. Auch für das Capsanthin hatten ZECHMEISTER u. POLGÁR (Liebigs Ann. Chem. 530. [1937.] 291) stereochem. Effekte in Form der spontanen Isomerisierung beobachtet. Die Anzahl möglicher Stereoisomere in Capsanthin ist 32, die Anzahl Doppelbindungen, die trans-cis-Umwandlung gestatten, fünf. Zuerst wurde der Einfl. von polaren Lösungsmitteln auf die Feinstruktur der Fundamentalbande im Sichtbaren untersucht. Im Gegensatz zu Hexan als Lösungsm., wo die Feinstruktur gut auftritt, ist in A. als Lösungsm. die Bande vollkommen verschmiert. Schon 2% A. in Hexan verwischt diese Feinstruktur. Dies wird auf eine Wechselwrkg. zwischen den polaren Carbonylgruppen u. den polaren Alkohollmol. zurückgeführt. ZECHMEISTER u. CHOLNOKY (Liebigs Ann. Chem. 543. [1940.] 248) hatten festgestellt, daß Capsanthin drei Hauptstereoisomere bildet, u. zwar Neocapsanthin A, B u. C. Die Änderung der Extinktionskurve nach Stereoisomerisierung ist ähnlich der anderer carotinoide KW-stoffe u. Alkohole. Nach Jodkatalyse, die jedoch nur bei Bestrahlung eintritt, entwickelt sich in Benzollsg. ein cis-Maximum bei 363  $\mu$ . Nach chromatograph. Trennung der einzelnen Stereoisomeren konnte auf Grund der spektroskop. Daten gezeigt werden, daß Neocapsanthin A eine cis-Bindung enthält u. wahrscheinlich 6-Mono-cis-Capsanthin ist. Neocapsanthin B ist entweder 5- oder 7-mono-cis-Capsanthin u. Neocapsanthin C eine Di-cis-Verbindung. (J. Amer. chem. Soc. 66. 186—90. Febr. 1944. Pasadena, Calif., Inst. of Technol., Gates and Crellin Labors. of Chem.)

GOTTFRIED. D 118

Arnold G. Meister und Forrest F. Cleveland, *Raman-Spektrum einiger disubstituierter Diacetylene*. Beschrieben wird die Darst. von Dimethyl-, Diäthyl-, Di-n-propyl-, Di-n-butyl- u. Di-n-amyl-diacetylen, deren RAMAN-Spektren mit Intensitäten u. Depolarisationsfaktoren (mit Ausnahme des Äthylderiv.) gemessen wurden. Unter der Annahme einer Symmetrie D<sub>3h</sub> wird eine Zuordnung der Linien beim Dimethyldiacetylen vorgenommen. Diese Zuordnung erlaubt, die spektralen Änderungen durch Kettenverlängerung zu studieren. So steigt die einzige Linie der Dreifachbindung vom Diacetylen 2183 auf 2264 beim Dimethyldiacetylen u. fällt bei längeren Substituenten auf Werte zwischen 2251 u. 2257  $\text{cm}^{-1}$ . Außerdem wird ein Vgl. mit den Spektren der entsprechenden Acetylen-derivate durchgeführt. Einige mögliche FERMI-Resonanzen werden besprochen. (J. chem. Physics 12. 393—98. Okt. 1944. Chicago, Ill., Inst. of Technol., Dep. of Phys.) GOUBEAU. D 120

Robert H. Saunders und M. J. Murray, *Die Aldolkondensation*. 3. Mitt. *Anlagerungsprodukte von Aldehyden an Aldole und ihre Derivate*. (2. vgl. C. 1945. I. 999.) Durch Umsetzung eines Aldehyds mit seinem Aldol bilden sich Deriv. des 6-Oxy-1.3-dioxans, die durch Acetylierung in die entsprechenden Acetoxyderiv. übergeführt werden können. Als Hauptprod. der Aldolisation von 2.2.4.4-Tetramethylaldol wurde z. B. 2.4-Diisopropyl-5.5-dimethyl-6-oxy-1.3-dioxan erhalten. Es werden die Kpp.,  $n_D^{25}$ ,  $D_D^{25}$  u. Mol-Refraktionen mitgeteilt von 2.4-Dimethyl-6-oxy-1.3-dioxan (A), 2.4-Diäthyl-5-methyl-6-oxy-1.3-dioxan (B), 2.4-Dimethyl-6-acetoxy-1.3-dioxan (C), 2.4-Diäthyl-5-methyl-6-acetoxy-1.3-dioxan (D), 2.4-Di-n-propyl-5-äthyl-6-acetoxy-1.3-dioxan (E), 2.4-Diisopropyl-5.5-dimethyl-6-acetoxy-1.3-dioxan (F), 2.4-Diisopropyl-5.5-dimethyl-6-oxy-methyl-1.3-dioxan (G). Weiterhin wurden die RAMAN-Spektren vermessen u. die Intensitäten von C, D, E, F, G u. 2.4-Di-n-propyl-5-äthyl-6-oxy-1.3-dioxan geschätzt. Alle zeigen die Pulsationsschwingung des 1.3-Dioxanringes bei 834  $\text{cm}^{-1}$ , die mit steigender Substitution des Ringes immer schwächer wird. Ebenso konnten bei den Verb. mit Neopentylgruppen charakterist. Frequenzen bei 790  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet werden. (J. Amer. chem. Soc. 66. 206—08. Febr. 1944. Chicago, Ill., Inst. of Techn., Chem. Labor.)

GOUBEAU. D 120

Norman R. Joseph, *Die Dissoziationskonstanten von organischen Calciumkomplexen*. Kationen der Erdalkaligruppe zeigen eine starke Tendenz, mit den Anionen von Carbonsäuren u. anderen schwachen Säuren in Lsg. dissoziierte Komplexe zu bilden. Die Affinität dieser Assoziation scheint mit der Anzahl der Carboxylgruppen des Säureanions zuzunehmen. Vf. untersuchte die Wechselwrkg. von Ca-, Ba- u. Sr-Ionen mit einer Reihe

schwacher organ. Säuren mit Hilfe der Elektroden dritter Art. Die untersuchten organ. Säuren waren: *Citronensäure*, *Bernsteinsäure*, *racem. Weinsäure*, *Milchsäure*, *Phthalsäure*, *Benzoesäure* u. *Salicylsäure*. — Bei der Amalgamelektrode dritter Art,  $\text{PbHg} | \text{PbC}_2\text{O}_4, \text{CaC}_2\text{O}_4 | \text{Ca}^{++}$ , ist das Pb-Amalgam in Kontakt mit einer Mischung von Bleioxalat u. Erdalkalioxalat, wobei das Pb-Ionenpotential an der Elektrode von dem Potential des Erdalkalions in der Lsg. abhängt. Die Verss. wurden bei 25° durchgeführt. Die Versuchsergebnisse sind tabellar. zusammengestellt. In allen Fällen wurde angenommen, daß die Komplexbldg. als eine reversible Rk. vom Typ  $[\text{Me}^{++}] + \text{A}^z = [\text{MeA}]^{(2-z)}$  ausgedrückt werden kann, wobei  $z$  die Anzahl negativer Ladungen des Säureions bedeutet, entsprechend der Anzahl geladener Carboxylgruppen.  $[\text{Me}^{++}]$  bedeutet das metall. Kation; die Ladung des Komplexes, dargestellt durch die Größe  $(2-z)$ , kann positiv, negativ oder Null sein. Die Tendenz zur Komplexbldg. ist für die Tricarbonsäure am größten, für die Monocarbonensäuren am geringsten; sie ist für aromat. Säuren geringer als für aliphat. Säuren u. für Oxyssäuren größer als für die nicht substituierten Homologen. Die berechneten Gleichgewichtskonstanten stimmten mit denen überein, die durch  $p_{\text{H}}$ -Titration u. aus Froschherzverss. erhalten werden. (J. biol. Chemistry 164, 529—41. Aug. 1946. Chicago, Ill., Univ., Coll. of Med., Dep. of Physiol.)

GOTTFRIED. D 139

G. Sartori und A. Liberti, *Polarographische Untersuchungen am System Alloxan-Dialursäure*. Als Vorarbeit für die polarograph. Best. des Alloxans in physiol. Fl. wird das Oxydoreduktionssyst. Alloxan-Dialursäure mittels Hg-Tropfelektrode untersucht. Es wird mit  $\frac{1}{200}$  mol. Lsgg. in BRITTONSchem Puffer mit einer Zelle nach KALOUSEK u. Vorr. zur  $p_{\text{H}}$ -Einhaltung nach MAASSEN gearbeitet. — *Alloxan* gibt 2 deutliche Reduktionswellen, von denen die erste zunächst höher ist als die zweite, mit der Zeit aber abnimmt, während die zweite wächst; die Neigung der ersten Welle entspricht der eines Prozesses 2. Ordnung, die der 2. Welle derjenigen eines Prozesses 1. Ordnung. *Alloxanthin* zeigt eine Oxydations- u. eine Reduktionswelle, deren Potentiale mit denen der beiden Wellen des Alloxans zusammenfallen. Bei Durchleiten von  $\text{O}_2$  wird die Oxydationswelle eine Oxydoreduktionswelle. Auch hier nimmt die erste, zunächst höhere Welle, mit der Zeit ab, während die zweite wächst. *Dialursäure* (Messungen unter Luftabschluß) gibt nur eine Oxydationswelle, vollkommen analog u. bei gleichem Potential wie die erste Welle des Alloxanthins; sie geht in Berührung mit Luft allmählich in eine Oxydoreduktionswelle über, u. es erscheint mit der Zeit auch eine Reduktionswelle bei gleichem Potential wie die 2. Welle des Alloxans. *Alloxansäure* gibt nur eine in Potentialwert u. Reaktionsordnung mit der 2. Welle des Alloxans zusammenfallende Reduktionskurve. — Die erste Welle des Alloxans, deren Koeff.  $\Delta i/\Delta E$  einem Prozeß 2. Ordnung entspricht, wird der Red. von Alloxan zu Dialursäure zugeschrieben; diese Annahme wird durch das Vorhandensein einer Oxydationswelle der Dialursäure bei gleichem Potential gestützt. Das Potential des Alloxans in Abhängigkeit vom  $p_{\text{H}}$  ändert sich nicht linear mit dem Koeff.  $\Delta E/\Delta p_{\text{H}} = 0,029$ , sondern zeigt 3 Knickpunkte, die als 3 Dissoziationskonstanten gedeutet werden ( $p_{\text{K}1} = 2,83$ ,  $p_{\text{K}'1} = 7,20$  u.  $p_{\text{K}'2} = 10$ ), in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von RICHARDSON u. CANNAN (Biochemic. J. 23, [1929.] 68), die für Alloxan 2 u. für Dialursäure eine Dissoziationskonstante bestimmten. Die mittels eines Ausdrucks für die Änderung des Normalpotentials mit dem  $p_{\text{H}}$  berechneten Potentialwerte stimmen mit den gemessenen bis  $p_{\text{H}} 7$  gut überein (Tabelle); Vgl. des aus dem Polarogramm bestimmten  $E_0$ -Wertes mit dem potentiometr. bestimmten Wert. — Bei Alloxanthin führt das Fehlen einer Oxydoreduktionswelle, die erst beim Durchleiten von Luft erscheint, zu dem Schluß, daß nur die red. Komponente, also Dialursäure in akt. (oxydierbarer) Form zugegen ist u. durch Luft zum Teil zu Alloxan oxydiert wird. — Die 2., in den Polarogrammen des Alloxans, Alloxanthins u. der Alloxansäure auftretende Welle mit der Neigung einer Rk. 1. Ordnung dürfte durch Alloxansäure verursacht sein ( $\Delta E/\Delta p_{\text{H}} = 0,058$  V; gemessene u. berechnete Potentiale stimmen bis  $p_{\text{H}} 9$  gut überein). — Im Alloxanthin scheint das Alloxan größtenteils in Alloxansäure überzugehen. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat, natur. [8] 1. 94—98. Jan. 1946. Rom, Univ., Chem. Inst., Labor. für anorgan. Chem., Centro di chimica generale del Consiglio Nazionale delle Ricerche.)

V. DECHEND. D 142

Arthur I. Vogel, *Physikalische Eigenschaften und chemische Konstitution*. 9. Mitt. *Aliphatische Kohlenwasserstoffe*. (8. vgl. C. 1944. II. 305.) Bestimmt wurden die Parachorwerte (P) u. die Refraktionen für eine Reihe n. sowie einiger verzweigter KW-stoffe. Für die  $\text{CH}_2$ -Gruppe ergab sich aus den Messungen  $P = 39,98$  u. die Refraktionen  $R_0 = 4,618$ ,  $R_D = 4,643$ ,  $R_F = 4,687$ ,  $R_G = 4,731$ . In der folgenden Aufstellung sind für die untersuchten Verb. außer dem F. ein Wert für die D. sowie der Brechungsindex für die D-Linie angegeben (tabellar. sind die Dichten für mehrere Temp., die Brechungsindices für noch andere Wellenlängen sowie Oberflächenspannung u. Parachor angegeben): *Pentan*, Kp. 763



36,1<sup>0</sup>, n<sub>D</sub> 1,35796, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,6269, P 231,8; *n*-Hexan, Kp.<sub>769</sub> 68,7<sup>0</sup>, n<sub>D</sub> 1,37234, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,6592, P 270,9; *n*-Heptan, Kp.<sub>763</sub> 98<sup>0</sup>, n<sub>D</sub> 1,38758, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,6827, P 312,0; *n*-Octan, Kp.<sub>760</sub> 124,5<sup>0</sup>, n<sub>D</sub> 1,39743, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,7028, P 350,5; *n*-Nonan, Kp.<sub>750</sub> 150,5<sup>0</sup>, n<sub>D</sub> 1,40543, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,7174, P 390,7; *n*-Decan, Kp.<sub>763</sub> 172,5<sup>0</sup>, n<sub>D</sub> 1,41206, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,7301, P 429,9; *n*-Undecan, Kp.<sub>760</sub> 87<sup>0</sup>, n<sub>D</sub> 1,41716, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,7398, P 470,6; *n*-Dodecan, Kp.<sub>13,5</sub> 94<sup>0</sup>, n<sub>D</sub> 1,42186, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,7498, P 510,0; *n*-Tridecan, Kp.<sub>4,5</sub> 92,5<sup>0</sup>, n<sub>D</sub> 1,42541, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,7559; *n*-Tetradecan, Kp.<sub>1,0</sub> 123<sup>0</sup>, n<sub>D</sub> 1,42907, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,7624, P 591,4; *n*-Pentadecan, Kp.<sub>1,5</sub> 120<sup>0</sup>, n<sub>D</sub> 1,43199, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,7687, P 631,3; *n*-Hexadecan, Kp.<sub>3</sub> 143,5<sup>0</sup>, n<sub>D</sub> 1,43465, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,7743, P 671,3; 2,6-Dimethylheptan (Diisobutylmethan), Kp.<sub>763</sub> 134,5<sup>0</sup>, n<sub>D</sub> 1,40077, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,7098, P 386,5; 2,5-Dimethylhexan (Diisobutyl), Kp.<sub>760</sub> 109<sup>0</sup>, n<sub>D</sub> 1,39270, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,6942, P 347,5; 3,4-Dimethylhexan (Di-*sek*-butyl), Kp.<sub>758</sub> 117<sup>0</sup>, n<sub>D</sub> 1,40445, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,7200, P 342,3; 2,7-Dimethyloctan (Diisooamyl), Kp.<sub>773</sub> 160—161<sup>0</sup>, n<sub>D</sub> 1,40994, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,7237, P 426,1; 4,5-Dimethyloctan, Kp.<sub>769</sub> 159—160<sup>0</sup>, n<sub>D</sub> 1,41517, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,7458, P 419,4 u. 3,4-Diäthylhexan, Kp.<sub>763</sub> 158,5—159,5<sup>0</sup>, n<sub>D</sub> 1,41896, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,7510, P 417,0. (J. chem. Soc. [London] 1946. 133—39. Febr. London, Woolwich Polytechnic.) GOTTFRIED. D 148

**Kenneth S. Pitzer**, *Innere Rotation in Molekülen mit zwei oder mehr Methylgruppen* Bei der Behandlung der inneren Rotation von Moll. mit zwei oder mehr ident. rotierenden Gruppen ist gewöhnlich angenommen worden, daß die Potentialenergie für eine Rotation unabhängig von der Lage der anderen Gruppen ist. Vf. konnte jedoch feststellen, daß diese Annahme nicht berechtigt ist. Er macht jedoch auf die Messungen von KENNEDY, SAGENKAHN u. ASTON (C. 1942. I. 331) aufmerksam, die für Dimethyläther zu einem Wert von 2,65 cal pro Grad bei 200<sup>0</sup> K für den Entropiebeitrag der zwei inneren Rotationsfreiheitsgraden führten. Dies war auf der Grundlage von unabhängigen Potential-schwellen für jede CH<sub>3</sub>-Gruppe von der Größenordnung von 3100 cal pro Mol gedeutet worden. ANANTHA KRISHNAN (Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A 5. [1937.] 285) hatte für Dimethyläther RAMAN-Linien von 160 cm<sup>-1</sup> u. 300 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Anwendung der gewöhnlichen harmon. Oscillatorformel auf diese Frequenzen liefert einen Entropiebeitrag von 2,63 cal pro Grad bei 200<sup>0</sup> K in sehr guter Übereinstimmung mit dem calorimetr. Wert. Diese Linien sind wahrscheinlich die Fundamentalfrequenzen der zwei Arten von Torsionsschwingung. Diese Linien mußten jedoch depolarisiert sein, während nach den Beobachtungen beide Linien polarisiert sind. Modellmäßig werden die erwartete Gleichgewichtskonfiguration u. geringe Verschiebungen in jeder der zwei n. Arten von innerer Rotation angeführt. Die Kraftkonstanten errechnen sich zu 8,0 · 10<sup>-13</sup> u. -3,4 · 10<sup>-13</sup> Erg pro Radian. Der Wert der ersten Konstante entspricht einer Kosinuspotential-schwelle von ca. 2600 cal pro Mol. Vf. beschreibt dann noch zwei andere Arten von Berechnungen über die Wechselwirkungen von zwei oder mehr Methylgruppen. Die erste betrifft die Möglichkeit, die Entropie u. Wärmekapazität eines Gases zu benutzen, um sowohl die Potential-schwelle für die Rotation einer CH<sub>3</sub>-Gruppe durch sich selbst als auch die Größe der Wechselwrkg. zu bestimmen. Die berechneten Differenzen waren jedoch so klein, daß sie experimentell nicht beobachtet werden können. Die zweite Berechnung betraf die Reihe Propan, Isobutan u. Tetramethylmethan. Es wurde für jedes Mol. eine Grundentropie berechnet unter Benutzung der Potential-schwelle für Äthan u. der besten Werte für Schwingungsfrequenzen, Trägheitsmomente usw. Das Ausmaß, um das die beobachteten Entropien kleiner waren als die berechneten Werte, läßt sich durch einen Wechselwirkungsterm erklären, wie er in Dimethyläther vorhanden ist, oder aber durch ein Ansteigen in den getrennten Potential-schwellen nach Substitution von CH<sub>3</sub>-Gruppen für den Wasserstoff in Äthan. Beide Annahmen führen zu den gleichen relativen Werten 1 : 3 : 6 für die Entropiedifferenzen in Propan, Isobutan u. Tetramethylmethan. Diese Verhältnisse stimmen mit den beobachteten Werten überein. (J. chem. Physics 10. 605—06. Sept. 1942. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Chem.) GOTTFRIED. D 154

**Edward J. Prosen, Walter H. Johnson und Frederick D. Rossini**, *Verbrennungswärmen und Bildungswärmen von C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>-Alkylbenzolen und höherer normaler Monoalkylbenzole bei 25<sup>0</sup>*. Mitgeteilt werden die Bildungs- u. Verbrennungswärmen bei 25<sup>0</sup>, zum Teil aus Inkrementen berechnet. Tabuliert sind die Daten für den fl. u. gasförmigen Zustand für: *Bzl.*, Toluol, Äthylbenzol, die drei Xylole, *n*-Propylbenzol, Isopropyl-, 1-Methyl-2-äthyl-, 1-Methyl-3-äthyl-, 1-Methyl-4-äthyl-, 1,2,3-Trimethyl-, 1,2,4-Trimethyl-, 1,3,5-Trimethylbenzol. Weiter die C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>-KW-stoffe *n*-Butyl-, Isobutyl-, *sek*-Butyl-, *tert*-Butyl-, 1,2-Diäthyl-, 1,3-Diäthyl-, 1,4-Diäthyl-, 1-Methyl-2-*n*-propyl-, 1-Methyl-3-*n*-propyl-, 1-Methyl-4-*n*-propyl-, 1-Methyl-2-isopropyl-, 1-Methyl-3-isopropyl-, 1-Methyl-4-isopropyl-, 1,2-Dimethyl-3-äthyl-, 1,2-Dimethyl-4-äthyl-, 1,3-Dimethyl-2-äthyl-, 1,3-Dimethyl-4-äthyl-, 1,3-Dimethyl-5-äthyl-, 1,4-Dimethyl-2-äthyl-, 1,2,3,4-Tetramethyl-, 1,2,3,5-Tetramethyl-, 1,2,4,5-Tetramethylbenzol sowie die *n*-Alkylbenzole von C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>—C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>. Eine Anzahl dieser „besten“ Werte werden mit früheren experimentellen Daten verglichen. (J. Res. nat. Bur. Standards 36. 455—61. Mai 1946. Washington, Nat. Bur. of Stand.) SCHÜTZA. D 155

Paul M. Doty, *Dissoziation von Methylchlorid an einem heißen Draht*. Aus Unters. über Elektronenaffinitäten (MCALLUM u. MAYER, C. 1946. I. 1823) ist die Gleichgewichtskonstante  $K_1$  des an einem glühenden Wolframdraht sich einstellenden Gleichgewichtes  $\text{Cl} + e = \text{Cl}^-$  ( $e = \text{Elektron}$ ) bekannt; das Verhältnis Chlorionen zu Elektronen ist dabei bequem zu messen. Hieraus läßt sich eine Meth. zur direkten Best. der Bindungsenergie der C—Cl-Bindung in vielatomigen Moll. gründen, die auch auf einige andere Bindungen (andere Halogene, Sauerstoff) erweitert werden könnte. Die Anwendbarkeit der Meth. wird am Beispiel des Methylchlorids (I) diskutiert. I wird mit einem glühenden W-Draht in Berührung gebracht u. die sich einstellende Cl-Atomkonz. in Abhängigkeit von der Temp. aus dem Verhältnis  $[\text{Cl}^-]/[e]$  u. dem bekannten  $K_1$  ermittelt. Unter der Voraussetzung, daß der Akkomodationskoeff. von I an W den Wert 1 hat, daß also das Gleichgewicht bei Stoß eines I-Mol. auf die Drahtoberfläche wirklich eingestellt wird, läßt sich hieraus die Konstante  $K_2 = P_{\text{Cl}} P_{\text{CH}_3} / P_{\text{CH}_2\text{Cl}} = P_{\text{Cl}}^2 P_{\text{CH}_2\text{Cl}}$  des Dissoziationsgleichgewichtes  $\text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{Cl}$  berechnen, deren Temperaturabhängigkeit die gesuchte Bindungsenergie liefern würde. Diese Voraussetzung ist zwar im vorliegenden Fall nicht erfüllt, wie etwa der Vgl. des gefundenen  $K_2$ -Wertes mit dem berechneten zeigt; trotzdem liefert die Temperaturabhängigkeit mit 74 kcal/Mol einen vernünftigen Wert für die Bindungsenergie, was durch einen temperaturunabhängigen Akkomodationskoeff. zu deuten ist. Als Kriterium für einen konstanten Akkomodationskoeff. kann die Geradlinigkeit der Kurve, die sich beim Auftragen von  $\log K_2$  (exper.) gegen  $1/T$  ergibt, angesehen werden. Bei 1560° absol. u.  $1/100$  mm Druck wird von 920 auf den Draht auftreffenden I-Moll. nur 1 gespalten, während bei  $\text{CCl}_4$  das entsprechende Verhältnis 160 : 1 ist. Die hieraus abzuleitenden sehr niedrigen Akkomodationskoeffizienten sind in Einklang mit dem kinet. Bild, daß die Adsorptionsenergie der beiden Moll. beim Auftreffen auf die heiße, wahrscheinlich mit Kohlenstoff bedeckte Oberfläche vernachlässigbar klein ist, u. daß daher nur mit geeigneter Orientierung, z. B. in Richtung der C—Cl-Bindung auftreffende Moll., gespalten werden können. (J. chem. Physics 12. 399—402. Okt. 1944. New York, Columbia Univ., Dep. of Chem.)  
REITZ. D 182

H. Gehlen, *Über Molekülverbindungen zwischen den isomeren Disubstitutionsprodukten des Benzols*. Mit der Kontaktmeth. von KOFLER (C. 1942. II. 874) wurden die 3 isomeren Nitrophenole, Dioxycbenzole u. Oxybenzaldehyde, deren o-Verbb. Chelate bilden, untersucht u. in allen 3 Fällen die Ausldg. von inhomogen schm. Mol.-Verbb. zwischen der p- u. der m-Verb. festgestellt. Im Falle der Dioxycbenzole, bei denen die Energie der H-Brücke der o-Verb. nur sehr schwach ist, tritt auch zwischen der o- u. der m-Verb. eine inhomogen schm. Mol.-Verb. auf. Vf. leitet daraus allg. ab: Besitzt von den 3 isomeren Disubstitutionsprodd. des Bzl. die o-Verb. eine innermol. H-Brücke, so bilden die entsprechende p- u. m-Verb. untereinander eine Mol.-Verb.; ist die Energie der innermol. H-Brücke der o-Verb. groß, so tritt diese weder mit der p- noch mit der m-Verb. zu einer Mol.-Verb. zusammen, andernfalls kann auch hier die Bldg. von Mol.-Verbb. erfolgen. (Naturwiss. 31. 367. 1943. Halle/Saale.)  
CORTE. D 184

L. Bateman und G. A. Jeffrey, *Struktur von Geranylaminhydrochlorid*. Mit dem Zweck, weitere Unterlagen für die Stereochemie des Polyisoprensynt. zu erhalten, das zur Erforschung der Struktur von Kautschuk u. Guttapercha von Wichtigkeit ist, wurde die Struktur eines einfachen Diisoprenderiv., des Geranylaminhydrochlorids,  $\text{CH}_3 \cdot \overset{10}{\text{C}}(\overset{9}{\text{CH}_3}) : \overset{7}{\text{C}} \cdot \overset{6}{\text{CH}_2} \cdot \overset{5}{\text{CH}_2} \cdot \overset{4}{\text{C}}(\overset{3}{\text{CH}_3}) : \overset{2}{\text{CH}_2} \cdot \overset{1}{\text{NH}_2} \cdot \text{HCl}$ , röntgenograph. aufgeklärt. Die Best. der Struktur geschah mit Hilfe einer dreidimensionalen FOURIER-Analyse. Raumgruppe ist  $P 2_1/c$ . Die Elementarkörperdimensionen sind nicht angegeben. Es ergaben sich die folgenden interatomaren Abstände: Cl—N 3,23 Å, N—C<sub>1</sub> 1,49 Å, C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub> 1,54 Å, C<sub>2</sub>—C<sub>3</sub> 1,31 Å, C<sub>3</sub>—C<sub>4</sub> 1,53 Å, C<sub>3</sub>—C<sub>5</sub> 1,51 Å, C<sub>5</sub>—C<sub>6</sub> 1,43 Å, C<sub>6</sub>—C<sub>7</sub> 1,52 Å, C<sub>7</sub>—C<sub>8</sub> 1,31 Å, C<sub>8</sub>—C<sub>9</sub> 1,53 Å, C<sub>8</sub>—C<sub>10</sub> 1,54 Å. In beiden Isopreneinheiten, die ident. sind, ist die Verteilung der Valenzen um die Äthylen-doppelbindung streng planar; die Winkel sind n. innerhalb  $\pm 5^\circ$ . Kennzeichnend ist die kurze C<sub>5</sub>—C<sub>6</sub>-Bindung, die von einer planaren Konfiguration der C-Atome 3, 5, 6 u. 7 begleitet ist. (Nature [London] 152. 446. 16/10. 1943. Welwyn Garden City, British Rubber Producers' Res. Assoc.)  
GOTTFRIED. D 195

J. Toussaint, *Kristallstruktur von p,p'-Dibromdiphenyläther*, ( $\text{BrC}_6\text{H}_4$ )<sub>2</sub>O. Drehkristallaufnahmen des rhomb. kristallisierenden p,p'-Dibromdiphenyläther ergaben die Elementarkörperdimensionen  $a = 7,70 \pm 0,03$  Å;  $b = 26,50 \pm 0,05$  Å;  $c = 5,85 \pm 0,03$  Å;  $a : b : c = 0,2772 : 1 : 0,2128$ . Mögliche Raumgruppen sind  $D_{2h}^{20} - Cccm$  oder  $C_{2h}^{23} - Ccc$ , von denen die letztere durch die Strukturbest. als richtige Raumgruppe festgestellt wurde;  $z = 4$ . Es wurde eine FOURIER-Analyse parallel der c-Achse durchgeführt, auf Grund der die Koordinaten der Br-Atome festgelegt werden konnten. Im übrigen wurden nur die



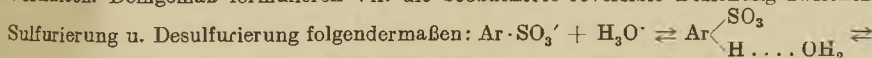
interatomaren Abstände des Mol., nicht aber die Koordinaten der übrigen Atome bestimmt. Wie aus der Projektion hervorgeht, bilden die Benzolringe keine regulären Sechsecke. Der Abstand Br—C ist  $1,83 \pm 0,03 \text{ \AA}$ , der Durchmesser des Benzolrings  $C_1—C_6 = 3,01 \pm 0,03 \text{ \AA}$  u. der Abstand C—O =  $1,28 \pm 0,03 \text{ \AA}$ . Der Benzolring bildet mit der durch die O—Br u. die durch O gehende bin. Achse einen Winkel von  $29 \pm 2^\circ$ . Der Winkel Br—O—Br beträgt  $123 \pm 1^\circ$ . Die große Achse des Mol. bildet mit der b-Achse des Kristalls einen Winkel von  $1^\circ 40'$ . Das experimentell bestimmte elektr. Moment des Oxyds ist 1,15 D. Unter Annahme eines Winkels von  $123^\circ$  für den Winkel C—O—C errechnet sich ein Moment von 1,21 D. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 15. 86—93. Febr. 1946. Liège, Univ., Inst. de Phys., Labor. d'applications des rayons X.)

GOTTFRIED. D 195

**William D. Harkins, Richard W. Mattoon, Myron L. Corrin und Richard S. Stearns, Struktur von Seifenmicellen auf Grund von Röntgenuntersuchungen und die Theorie der Molekularorientierung.** 2. Mitt. Die Löslichkeiten von Kohlenwasserstoffen und anderen Ölen in wäßrigen Seifenlösungen. (1. vgl. C. 1947. 1173.) Schüttelt man eine Seifenlsg. mit einem wasserunlös. Öl, so nimmt der Netzebenenabstand  $d$  um einen gewissen Betrag  $\Delta d$  zu; diese Vergrößerung hat ihre Ursache in einer Einlagerung einer dünnen Ölschicht zwischen den KW-stoff.-Enden der Seifenmoll. u. einer hieraus sich ergebenden Aufweitung der Micelle in einer senkrecht zu den Lagen verlaufenden Richtung. Für Äthylbenzol in gesätt. Lsgg. bei Zimmertemp. ist  $\Delta d$  konstant gleich  $14,9 \text{ \AA}$  in einem Konzentrationsbereich von 7—23% K-Laurat in wss. Lösung. Für ungesätt. Lsgg. verläuft  $\Delta d$  linear mit der Menge gelösten Öls. Der Wert von  $\Delta d$  für gesätt. Lsgg. n. KW-stoffe in 15—25%ig. wss. K-Lauratlsg. bei  $25^\circ$  nimmt von  $15,5 \text{ \AA}$  für n-Hexan auf  $8,0 \text{ \AA}$  für Dodecan ab;  $\Delta d$  nimmt also bei Sättigung sehr schnell mit zunehmender Länge des Mol. ab. Der Kettenabstand in Micellen reiner Seifen schwankt zwischen  $4,8$  u.  $4,7 \text{ \AA}$ . Dieser Abstand nimmt innerhalb der Meßgenauigkeit nicht zu bei Ggw. von Styrol, Äthylbenzol, Isopren, n-Heptan u. sehr wenig, wenn überhaupt, bei Ggw. von Ölen. In dieser Richtung ist der Flächeninhalt pro Kette für dichteste Packung  $27 \text{ \AA}^2$ ; der mittlere Flächeninhalt ist jedoch größer, da die Struktur in der Richtung der Ketten die einer Fl. ist. Die scheinbare D. des gelösten Öles in diesen dünnen Schichten weicht nur sehr wenig von der wahren D. ab. Bezeichnet man mit  $r$  die mittlere Dicke der Ölschicht, dann ergibt sich für das Verhältnis  $r/\Delta d$  für gesätt. Lsgg. von Äthylbenzol in wss. K-Lauratlsg. eine lineare Zunahme von 0,60 bei 8,8% Seife auf 0,87 bei 23% Seife. In einer 25%ig. wss. K-Lauratlsg. ist  $r/\Delta d$  0,83 für Äthylbenzol, 0,60 für Styrol, 0,41 für n-Heptan u. noch kleiner für Laurylmercaptan. (J. chem. Physics 13. 534—535. Nov. 1945. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Chem.)

GOTTFRIED. D 224

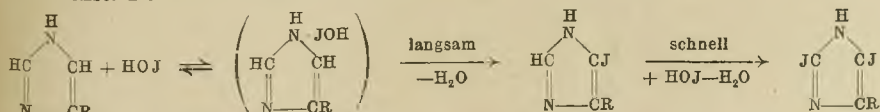
**G. Baddeley, G. Holt und J. Kenner, Beziehung zwischen Sulfurierung und Desulfurierung.** Kinet. Unters. der Desulfurierung von *m*-Kresolsulfonsäure in 90%ig. Essigsäure in Ggw. von HBr oder  $H_2SO_4$  zeigte, daß die Geschwindigkeit unabhängig von der Sulfonsäurekonz. ist, daß sie der Gleichung 1. Ordnung entspricht u. daß sie proportional der H-Ionenaktivität der Lsg., aber unabhängig von der Natur des anorgan. Anions ist. Die Sulfonsäuren von Mesitylen, Phenol, *p*-Kresol u. 4-Nitrodiphenylamin zeigten ein ähnliches Verhalten. Demgemäß formulieren Vff. die beobachtete reversible Beziehung zwischen



$\text{Ar} \cdot \text{H} + \text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$ . Sulfurierung u. Desulfurierung werden so im wesentlichen bestimmt durch die Verteilung von Säuren, Proton u.  $\text{SO}_3$  zwischen den Basen Phenylanion u. Wasser. In ähnlicher Weise zeigt das Ausbleiben von O-Austausch zwischen Sulfationen, sofern nicht  $\text{H}_2\text{SO}_4$  anwesend ist, daß auch hier die wesentliche Rk. die Verteilung von  $\text{SO}_3$  zwischen  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  u.  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  oder anders betrachtet, die Sulfonierung der beiden Wassertypen ist:  $\text{H}_2^{18}\text{O} + \text{O}_3\text{S} \cdot ^{16}\text{OH}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2^{18}\text{O} \cdot \text{SO}_3 + ^{16}\text{OH}_2$ . (Nature [London] 154. 361. 16/9. 1944. Manchester, Coll. of Technol.)

CORTE. D 225

**Choh Hao Li, Die Kinetik der Reaktion zwischen Jod und Histidin.** Vf. untersucht die Kinetik der Rk. zwischen Jod u. Histidin (I), die zum *Dijodhistidin* führt, u. findet, daß sie bei  $25^\circ$  in Citratpufferlsg. dem Ausdruck  $-d(I)/dt = 2,5(I)/J_2 + 1,2 \cdot 10^5(I)/\text{HOJ}$  gehorcht (ausführliche mathemat. Ableitung s. Original); aus dieser Gleichung folgert Vf. nachst. Reaktionsverlauf:



Die Reaktionsgeschwindigkeit wird mit fallendem  $p_{\text{H}}$  kleiner; durch  $\text{HPO}_4^{--}$ -Ionen wird sie dagegen katalyt. beschleunigt.

Versuche: Pufferlsg. von *Histidinmonohydrochlorid* u. *Jod* mit bekanntem KJ-Geh. werden bei 25±0,02° im Thermostaten gerührt; zu bestimmten Zeiten werden dieser Reaktionslsg. zur Analyse 5 cm<sup>3</sup> Fl. entnommen u. in 10 cm<sup>3</sup> 1/n HCl pipettiert; der Jodüberschuß wird danach mit n/10 Thiosulfatlsg. zurücktitriert. (J. Amer. chem. Soc. 66. 225—27. Febr. 1944. Berkeley, Calif., Univ., Inst. of exp. Biol.) ZIMMER. D 225

D. J. LeRoy und E. W. R. Steacie, *Die durch Quecksilber photosensibilisierten Reaktionen von Äthylen bei hohen Temperaturen*. Die durch Hg(<sup>3</sup>P<sub>1</sub>) photosensibilisierte Rk. von Äthylen wurde bei 25 u. 350° untersucht. Frühere Unterss. der Vff. (vgl. C. 1943. I. 264) über die gleiche Rk. bei 25° hatten folgenden Reaktionsverlauf ergeben:  $\text{Hg}(\text{}^3\text{P}_1) + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4^*, \text{C}_2\text{H}_4^* + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 2 \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_4^* \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$ . Außer diesen Rkk. wurde bei 300° noch folgende Rk. beobachtet:  $\text{Hg}(\text{}^3\text{P}_1) + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} + \text{Hg}(\text{}^1\text{S}_0)$ . In den Reaktionsprodd. trat in diesem Falle außer C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub> noch Propylen auf. Ganz allg. ergab sich bei der höheren Temp. ein beträchtliches Ansteigen der Quantenausbeute; dies wird zurückgeführt auf die durch das H-Atom u. das Vinylradikal sensibilisierte Polymerisation des Äthylens. — Zum Schluß wird ein kurzer Überblick über die Rkk. von Äthylen mit den Na(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>)-, Cd(<sup>3</sup>P<sub>1</sub>)-, Zn(<sup>3</sup>P<sub>1</sub>)-, Hg(<sup>3</sup>P<sub>1</sub>)- u. Zn(<sup>3</sup>P<sub>1</sub>)-Atomen gegeben; hierbei konnte gezeigt werden, daß die drei letzten Rkk. sehr nahe verwandt sind. (J. chem. Physics 10. 676—82. Nov. 1942. Ottawa, Canada, Nat. Res. Labors.) GOTTFRIED. D 226

D. J. LeRoy und E. W. R. Steacie, *Die durch Cadmium (<sup>3</sup>P<sub>1</sub>) photosensibilisierten Reaktionen der niederen Olefine*. (Vgl. vorst. Ref.) Untersucht wurden die durch Cd(<sup>3</sup>P<sub>1</sub>) photosensibilisierten Rkk. von Äthylen, Propylen, Buten-(1) u. Buten-(2). In allen Fällen wurde eine sehr kleine Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet; sie nahm ab in der Reihenfolge Äthylen > Propylen > Buten-(1) > Buten-(2). Die Quantenausbeute ist im Vgl. zu den entsprechenden Paraffinen sehr gering. Dies läßt sich wahrscheinlich auf die C=C-Bindung in den Olefinen zurückführen. (J. chem. Physics 10. 683—85. Nov. 1942.)

GOTTFRIED. D 226

E. T. McBee, H. B. Hass und P. A. Wiseman, *Katalytische Oxydation von Äthylen*. Bei der katalyt. Oxydation von Äthylen (I) in der Dampfphase mit Luft zu Äthylenoxyd (II), CO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>O verwendet man einen Katalysator (III), der durch Überziehen von Korundstücken mit Silberoxyd erhalten wird. Man arbeitet bei Temp. zwischen 225 u. 325°, u. zwar mit frischem III bei ca. 268°, mit älterem III bei ca. 280°. Die Temp., die am günstigsten für die Ausbeute (a) (%-Geh. an reagierendem I, das zu II umgesetzt wird) ist, liegt um ca. 20° niedriger als die Temp. für die günstigste Umsetzung (b) (%-Geh. des zur Erzeugung von II eingeführten Gesamtäthylens). — Ferner ist zu bemerken, daß ein hohes Luft-I-Verhältnis sowohl für eine gute a als auch b am günstigsten ist u. daß, wenn III längere Zeit hindurch benützt wird, er für die Herst. von II mehr u. mehr unwirksam wird. — Die Zugabe von kleinen Mengen Äthylenchlorid (IV) zu den Umsetzungsteilnehmern ist vorteilhaft; sie erhöht die Menge des erhaltenen II um mehr als das 4fache. Gibt man jedoch IV in größeren Mengen hinzu, so wird III unwirksamer als der unbehandelte III, von dem ausgegangen wird. Dieser unwirksam gewordene III kann leicht durch Erhöhen der Temp. u. Überleiten der Umsetzungsteilnehmer über III reaktiviert werden. Wird dieser reaktivierte III erneut zur II-Herst. verwendet, so ist die günstigste Temp. für die Umsetzung einige Grade höher als bei der Umsetzung mit unbehandelten Katalysatoren. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 432—38. 1945. Lafayette, Ind.)

ROICK. D 227

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

Charles C. Price, *Die Alkylierung aromatischer Verbindungen nach der Methode von Friedel-Crafts*. Übersicht über den Mechanismus u. die Methodik der Alkylierung arom. Verb. nach FRIEDEL-CRAFTS. 56 ganzseitige Tabellen über durchgeführte Alkylierungen sowie 351 Literaturangaben. (Org. Reactions 3. 1—82. 1946. Univ. of Illinois.) ZIMMER. 450

Edmund L. Niedzielski und F. F. Nord, *Über den Mechanismus der Gattermann-Reaktion*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1941. II. 1732.) Bei der GATTERMANN-Synth. von arom. Aldehyden kann an Stelle von HCN auch NaCN angewandt werden. Eine Ausnahme bildet dabei *Bzl.*, dessen negative Polarität u. Fehlen eines Alkylsubstituenten die Bldg. eines Aldehydzwischenprod. verhindern. Der Mechanismus der Rk. ist bei Anwendung von NaCN komplizierter als bei HCN, zur Aufstellung einer Theorie darüber haben Vff. unter Durchleiten von trockenem HCl eine Mischung von AlCl<sub>3</sub>, NaCN u. verschied. arom. *KW-stoffen* 15 Min. bei Zimmertemp., dann mehrere Std. bei 95—100° unter Rühren reagieren lassen u. die verschied. Reaktionsprodd. durch fraktionierte Dest. getrennt. Nach ihren Ergebnissen erfolgt bei Anwendung von NaCN leicht Alkylwanderung bzw. wechselseitige Alkylierung u. Dealkylierung. Verb. mit labilen Alkylgruppen (Äthyl, Isopropyl) unterliegen diesen Neben-Rkk. auch bei Anwendung von HCN. Lösungsmittel haben auf das



Ausmaß der Umalkylierungen zum Teil starken Einfluß. Vff. folgern aus ihren Ergebnissen für den Mechanismus der Rk., daß das Aldehydzwischenprod. durch Rk. des KW-stoff- $\text{AlCl}_3$ -Komplexes (I) mit  $\text{NaCN}$  gebildet wird. Während der Zers. des  $\text{NaCN}$  erfolgen in I die Neben-Rkk., die gebildeten Prodd. reagieren dann ihrerseits mit  $\text{NaCN}$ , daher die Verschiedenheit der Reaktionsprodd. bei der n. GATTERMANN-Synth. u. bei Anwendung von  $\text{NaCN}$ . Zur Identifikation der Aldehyde wurden diese zu den entsprechenden Säuren oxydiert u. andere Deriv. dargestellt. — Einzelergebnisse: Es wird aus Toluol *m*-u. daneben *p*-Tolualdehyd gebildet, in Chlorbenzol hauptsächlich die *p*-Verb., in *o*-Dichlorbenzol nur wenig Aldehyd; aus *o*-Xylol 2,4-Dimethylbenzaldehyd (II); Ausbeute 74,6%; 2,4-Dimethylbenzoesäure, F. 122°; Amid, F. 179°; aus *m*-Xylol 25,8% II u. 12,6% 2,4,5-Trimethylbenzaldehyd (III); Säure, F. 146°; Amid, F. 202°; aus *p*-Xylol 16,9% II u. 20,7% III; aus Äthylbenzol 13,0% Diäthylbenzaldehyd (IV), Kp., 115—118°,  $n_D^{23}$  1,5378,  $D_4^{23}$  0,972, u. 5,3% Triäthylbenzol, Kp., 138—140°,  $n_D^{23}$  1,5346,  $D_4^{23}$  0,969 (Säure, F. 111°; Semicarbazon, F. 151°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 162°); bei Anwendung von HCN entstehen 29,8% Athylbenzaldehyd u. 24,6% IV (2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 132—135°; Säure, F. 81°; Amid, F. 161°). Aus Cumol bilden sich 12,3% Diisopropylbenzaldehyd (V), Kp., 126 bis 134°,  $n_D^{22}$  1,5180,  $D_4^{23}$  0,965 (2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 133°; Säure, F. 186°); aus *m*-Diisopropylbenzol 38,9% zu V isomerer Diisopropylbenzaldehyd (VI), Kp., 126 bis 130°,  $n_D^{22}$  1,5132,  $D_4^{23}$  0,965 (2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 120°; Säure, F. 181°), bei Anwendung von HCN entsteht ein Diisopropylbenzaldehyd vom Kp., 135—139° (17,2%, 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 143°; Säure, F. 190°) u. ein Trisopropylbenzaldehyd, Kp. 145—152°,  $n_D^{24}$  1,5172,  $D_4^{25}$  0,940 (16,0%; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 151°; Säure, F. 182°) oder ein Isomeres vom Kp., 129—133°,  $n_D^{21}$  1,5182,  $D_4^{22}$  0,943 (2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 169°). Aus *p*-Cymol werden bei Anwendung von  $\text{NaCN}$  gebildet: ein Methylisopropylbenzaldehyd, Kp., 118—122°,  $n_D^{22}$  1,5120,  $D_4^{23}$  0,949 (5%; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 193°), ein Isomeres vom Kp., 129—132°,  $n_D^{23}$  1,5146,  $D_4^{17}$  0,967 (17,2%; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 167°) u. ein Diisopropylbenzaldehyd vom Kp., 141 bis 146°,  $n_D^{22}$  1,5186,  $D_4^{18}$  0,972 (12,6%; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 150°; Säure, F. 181°), bei Anwendung von HCN ein Methylisopropylbenzaldehyd vom Kp., 110—117°,  $n_D^{24}$  1,5268 (12,4%; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 182°; Säure, F. 138°), 5-Methyl-2-isopropylbenzaldehyd, Kp., 126—133°,  $n_D^{25}$  1,5250 (24,6%; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 155°; Säure, F. 83°), ein Methyl-diisopropylbenzaldehyd vom Kp., 133—138°,  $n_D^{25}$  1,5242 (15,8%; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 129°; Säure, F. 121°) u. ein Isomeres davon, Kp., 142 bis 150°,  $n_D^{24}$  1,5150 (9,8%; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 157°; Säure, F. 125°). Aus Pseudocumol entstehen je 7,2% 2,4,5-Trimethylbenzaldehyd (Säure, F. 148°) u. 2,4,6-Trimethylbenzaldehyd (Säure, F. 155°) u. aus Mesitylen 13,4% 2,3,5-Trimethylbenzaldehyd (Säure, F. 124°). (J. org. Chemistry 8. 147—52. März 1943. New York, Fordham Univ.)

KRESSE 450

Everett S. Wallis und John F. Lane, Die Hofmannsche Abbaureaktion. Umfassende Übersicht über die Theorie u. die präparative Methodik der bis einschließlich 1942 durchgeführten Abbaureaktionen. — 17 ganzseitige Tabellen. 173 Literaturangaben. (Org. Reactions 3. 267—306. 1946. Princeton, Univ.) ZIMMER 450

Albert L. Henne und Henry H. Chanan, Diolefine aus Allylchloriden. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1942. II. 1332.) Die Verss. zur Kondensation von Allylchlorid u. seinen Homologen mit Mg in Ae. wurden fortgesetzt. Äquimol. Gemische von 2 Chloriden wurden als Ausgangsmaterial verwendet. Die Ausbeute an Diolefinen betrug im allg. ca. 35%. Die Zus. der Diolefingemische nach Mol (1. Zahl) u. nach Mol-% (2. Zahl) war: bei der Kondensation von Allylchlorid (ACI) u. Piperylenhydrochlorid (PCI): AA 1; 4,7%; PP 4,8; 22,7%; AP 15,3; 72,5%. Methallylchlorid (MCI) u. PCI gaben: MM 1; 5,8%; PP 6; 35,4%; MP 10; 58,7%. Butadienhydrochlorid (BCI) u. PCI gaben: B<sup>2</sup>B<sup>2</sup> 1; 1,2%; B<sup>1</sup>B<sup>1</sup> 13,2; 15,2%; B<sup>1</sup>P 21,3; 24,5%; PP 22,0; 25,3%; B<sup>2</sup>P 29,3; 33,8%. — ACI u. Isoprenhydrochlorid (ICI): AI<sup>2</sup> 1; 4,7%; I<sup>1</sup>I<sup>1</sup> 2,1; 10,0%; I<sup>1</sup>I<sup>2</sup> 2,8; 13,2%; AA 2,8; 13,2%; AI<sup>1</sup> 12,5; 58,9%. — MCI u. ICI: I<sup>1</sup>I<sup>1</sup> 1; 4,0%; I<sup>1</sup>I<sup>2</sup> 1,2; 5,0%; MI<sup>2</sup> 2,1; 8,5%; MM 8,6; 35,0%; MI<sup>1</sup> 11,7; 47,5%. — BCI u. ICI: B<sup>1</sup>B<sup>2</sup> 1; 0,65%; I<sup>1</sup>I<sup>1</sup> 5,6; 3,6%; I<sup>1</sup>I<sup>2</sup> 8,2; 5,3%; B<sup>1</sup>B<sup>1</sup> 11,3; 7,2%; B<sup>1</sup>I<sup>3</sup> 13,1; 8,4%; B<sup>1</sup>B<sup>2</sup> 28,2; 18,3%; B<sup>1</sup>I<sup>1</sup> 28,2; 18,3%; B<sup>2</sup>I<sup>1</sup> 59,1; 38,3%. Zur Feststellung des C-Skeletts wurden die Diolefine zu den meist bekannten Paraffinen hydriert u. außerdem der Ozonspaltung unterworfen. AP,  $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ , Kp. 110,3°,  $D_4^{20}$  0,7282;  $n_D^{20}$  1,4231. — PP,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ , F. —64,8°; Kp. 153,3°;  $D_4^{20}$  0,7662;  $n_D^{20}$  1,4392. — MM,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ , bekannt. — MP,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ , Kp. 132,1°;  $D_4^{20}$  0,7457;  $n_D^{20}$  1,4312. — B<sup>1</sup>B<sup>1</sup>,  $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$ , bekannt. — B<sup>1</sup>B<sup>2</sup>,  $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ , bekannt. — B<sup>2</sup>P,  $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ , Kp. 129,8°;  $D_4^{20}$  0,7462;  $n_D^{20}$  1,4312. — AI<sup>3</sup>,  $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$ , Kp. 101,6°;  $D_4^{20}$  0,7249;  $n_D^{20}$  1,4160. — AI<sup>1</sup>,  $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$

$C(CH_3)_2$ , Kp. 119,1<sup>0</sup>; D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,7406; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4316. — I<sup>13</sup>,  $CH_2=CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH=C(CH_3)_2$ , Kp. 149,7<sup>0</sup>; D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,7657; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4391. — I<sup>11</sup>,  $(CH_3)_2C=CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH=C(CH_3)_2$ , F. —74,4<sup>0</sup>; Kp. 168,6<sup>0</sup>; D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,7755; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4478. — MI<sup>3</sup>,  $CH_2=C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH=CH_2$ , Kp. 126,3<sup>0</sup>; D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,7500; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4288. — MI<sup>1</sup>,  $CH_2=C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH=C(CH_3)_2$ , F. —102,7<sup>0</sup>; Kp. 141,9<sup>0</sup>; D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,7560; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4389. — B<sup>21</sup>,  $CH_2=C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH=C(CH_3)_2$ , Kp. 134,6<sup>0</sup>; D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,7491; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4330. — B<sup>11</sup>,  $(CH_3)_2C=CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH=C(CH_3)_2$ , nicht isoliert, als Paraffin abgetrennt. — B<sup>13</sup>,  $CH_2=C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH=CH \cdot CH_3$ , nicht isoliert, als Paraffin abgetrennt. — Paraffine:  $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_3$ , aus PP, Kp. 162,4<sup>0</sup>; D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,7446; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4178. —  $C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_3$ , aus B<sup>2P</sup>, Kp. 140,1<sup>0</sup>; D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,7314; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4108. —  $C_2H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot (CH_2)_2 \cdot CH(CH_3)_2$ , aus I<sup>13</sup>, Kp. 152,8<sup>0</sup>; D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,7336; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4123. — 4-Methylheptan, aus AP, Kp. 117,6<sup>0</sup>; D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,7042; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,3980. — 2,4-Dimethylheptan, aus MP, Kp. 133,1<sup>0</sup>; D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,7153; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4031. — 3,3-Dimethylhexan, aus AI<sup>3</sup>, Kp. 112,2<sup>0</sup>; D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,7096; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4000. — 2-Methylheptan, aus AI<sup>1</sup>, F. —109,6<sup>0</sup>; Kp. 117,6<sup>0</sup>; D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,6978; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,3950. — 2,7-Dimethyloctan, aus I<sup>11</sup>, F. —50,7<sup>0</sup>; Kp. 160,0<sup>0</sup>; D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,7250; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4087. — 2,4,4-Trimethylhexan, aus MI<sup>3</sup>, F. —117,7<sup>0</sup>; Kp. 130,8<sup>0</sup>; D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,7231; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4068. — 2,6-Dimethylheptan, aus MI<sup>1</sup>, F. —103,6<sup>0</sup>; Kp. 135,2<sup>0</sup>; D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,7102; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4009. — 2,5-Dimethylheptan, aus B<sup>21</sup>, Kp. 136,2<sup>0</sup>; D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,7175; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4042. (J. Amer. chem. Soc. 66. 392—94. März 1944. Columbus, O., Univ.) OHLE 520

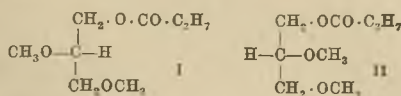
Albert L. Henne und Henry H. Chanan, *Konjugierte Diolefine durch Verschiebung doppelter Bindungen*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1943. II. 17.) Mit Hilfe eines Mischkatalysators aus 5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach GROSSE u. IPATIEFF (C. 1940. II. 1969) gelang die Umlagerung von 7 KW-stoffen in Diene. 5 andere dagegen lagerten sich unter den Versuchsbedingungen nicht um. Vorvers. mit 1,5-Hexadien (Diallyl) zeigten, daß die Reaktionstemp. von 250—275<sup>0</sup> am günstigsten war, obwohl bei dieser Temp. auch die Polymerisation des KW-stoffes 2—12% betrug. Die Katalysatorsäule hatte einen Durchmesser von 2 cm u. eine Länge von 120 cm. Strömungsgeschwindigkeit 1 Tropfen in 3 Sekunden. Bei 200<sup>0</sup> betrug die Bldg. des Dipropenyls 49%, bei 250<sup>0</sup> 64%, bei 275<sup>0</sup> 65%, bei 300<sup>0</sup> 64%, die Polymerisation 7, 9, 12 u. 14%. Als Reaktionstemp. wurde daher für die weiteren Vers. 250<sup>0</sup> gewählt. Verfolgung der Umlagerung durch Messung von n<sub>D</sub><sup>20</sup>. — Der Katalysator verlor allmählich seine Wirksamkeit, konnte aber durch Ausbrennen mit O<sub>2</sub> bei 450<sup>0</sup> u. Red. des gebildeten Chromats mit H<sub>2</sub> wieder regeneriert werden. Diese Auffrischung des Katalysators wurde in immer kürzer werdenden Zeiträumen notwendig. Diallyl gab im Hauptvers. 76,7% Dipropenyl, Kp. 82<sup>0</sup>; D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,7242; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4535. — 2,5-Dimethylhexadien-(1,5),  $CH_2=C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)=CH_2$ , gab 85,5% 1,1,4,4-Tetramethylbutadien,  $(CH_3)_2C=CH-CH=C(CH_3)_2$ , F. —13,9<sup>0</sup>, Kp. 134,5<sup>0</sup>, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,7615, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4781, 7,9% Zwischenprodd. u. 5,5% Polymere. — 3-Methylheptadien-(1,5),  $CH_2=CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH=CHCH_3$ , gab 73,1% 5-Methylheptadien-(2,4),  $CH_3 \cdot CH=CH \cdot CH=C(CH_3) \cdot C_2H_5$ , Kp. 136,9<sup>0</sup>, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,7621, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4703, 15,9% Zwischenprodd. u. 6,8% Polymere. — 4-Methylheptadien-(1,5),  $CH_2=CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH=CH \cdot CH_3$ , gab 37,1% 4-Methylheptadien-(2,4),  $CH_3 \cdot CH=C(CH_3) \cdot CH=CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ , Kp. 135,9<sup>0</sup>, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,7653, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4670, 31,9% Zwischenprodd., 15,0% Polymere u. 8,1% Ausgangsmaterial. — 3,4-Dimethylheptadien-(1,5),  $CH_2=CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH=CH \cdot CH_3$ , gab 22,6% 4,5-Dimethylheptadien-(2,4),  $CH_3 \cdot CH_2=CH \cdot C(CH_3)=C(CH_3) \cdot C_2H_5$ , Kp. 156,5<sup>0</sup>, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,7855, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4768, 51,5% Zwischenprodd., 11,5% Polymere, 9,9% Ausgangsmaterial. — 6-Methylheptadien-(1,5),  $CH_2=CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH=C(CH_3)_2$ , gab 54,4% 1-Methylheptadien-(2,4),  $(CH_3)_2C=CH \cdot CH=C \cdot C_2H_5$ , F. —96,4<sup>0</sup>, Kp. 135,8<sup>0</sup>, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,5759, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4692, 27,7% Zwischenprodd., 5,4% Polymere u. 6,7% Ausgangsmaterial. — 3,6-Dimethylheptadien-(1,5),  $CH_2=CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH=C(CH_3)_2$ , gab 48,9% 2,5-Dimethylheptadien-(2,4),  $(CH_3)_2C=CH \cdot CH=C(CH_3) \cdot C_2H_5$ , F. —63,1<sup>0</sup>, Kp. 156,9<sup>0</sup>, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,7732, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4792, 25,8% Zwischenprodd., 5,9% Polymere u. 9,5% Ausgangsmaterial. Prakt. unverändert blieben: 2,4-Dimethylheptadien-(1,5), 4,5-Dimethyloctadien-(2,6), 3,3,6-Trimethylheptadien-(1,5), 2,7-Dimethyloctadien-(2,6) u. 2,6-Dimethylheptadien-(1,5). Bzgl. der Darst. der als Ausgangsmaterial dienenden Diolefine vgl. vorst. Referat. (J. Amer. chem. Soc. 66. 395—96. März 1944. Columbus, O., Univ.) OHLE 520

M. S. Kulpinski und F. F. Nord, *Neue Synthese von Glykolestern*. Vorläufige Mitt. zu der C. 1944. I. 1071 referierten Arbeit. (Nature [London] 151. 363. 27/3. 1943. New York, N. Y., Fordham Univ., Dep. of Org. Chem.) LEHWALD. 570

Erich Baer und Hermann O. L. Fischer, *Synthese der Dimethyläther der beiden enantiomorphen α-Butyrine und ihre Hydrolyse durch Lipasen*. Die beiden Dimethyl-α-butyrine wurden aus d- bzw. l-Mannit auf folgendem Wege gewonnen: Triacetanmannit → 3,4-Acetonmannit → Tetramethyl-3,4-acetonmannit, 1,2,5,6-Tetramethylmannit → Dimethylglyce-



rinaldehyd → α.β-Dimethylglycerin. Aus l-Mannit erhält man so den Dimethyläther des (+)d-α-Butyrylglycerins (I), aus d-Mannit den Dimethyläther des enantiomorphen (-)l-α-Butyrylglycerins (II). Die Unters. der enzy-



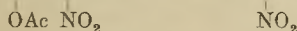
mat. Hydrolyse von I u. II zeigte, daß die Hydrolysegeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Natur der Lipasen beträchtlich verschieden sind u. die Unterschiede der Hydrolysegeschwindigkeiten von I u. II keineswegs parallel gehen. Untersucht wurden die Serum- u. Leberlipasen von Kaninchen, Meerschweinchen, Ratte u. Maus.

Versuche: 3.4-Aceton-l-mannit, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>, durch Hydrolyse von Triaceton-l-mannit nach FISCHER u. APPEL (C. 1935. I. 693); F. 85—86,5°; [α]<sub>D</sub> -29,6° (W.; c = 4,23); 47% (Ausbeute). — Tetramethyl-3.4-aceton-l-mannit, C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>, aus vorst. Verb. mit Ag<sub>2</sub>O u. CH<sub>3</sub>J; Kp.<sub>9-10</sub> 132—134°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -39,0° (W.; c = 3,33); 54,7%. — 1.2.5.6-Tetramethyl-l-mannit, C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>, Kp.<sub>9-10</sub> 152—157°; [α]<sub>D</sub> +13,2° (W.; c = 3,94); 85%. — l-α.β-Dimethylglycerin, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, durch oxydat. Spaltung der vorst. Verb. in Bzl. mit Pb-Tetraacetat u. anschließender Hydrierung des Dimethylglyceraldehyds in feuchtem Essigester mit RANEY-Ni unter Druck (80 atü H<sub>2</sub>) bei 20°; Kp.<sub>7</sub> 65—66°; n<sub>D</sub><sup>21</sup> 1,4232; [α]<sub>D</sub> -6,7° (W.; c = 13,65); +4,8° (ohne Lösungsm.; D.<sub>4</sub><sup>22</sup> 1,028); 69%. — Dimethyläther des (+)d-α-Butyrylglycerins (I), C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, aus vorst. Verb. mit n-Burytylchlorid in Chinolin (24 Std. bei 20°); Kp.<sub>8</sub> 94,5—95,5°; n<sub>D</sub><sup>24,5</sup> 1,4198; n<sub>D</sub><sup>22</sup> 1,4208; [α]<sub>D</sub> +5,9° (ohne Lösungsm.); D.<sub>4</sub><sup>22</sup> 0,988; 79%. I ist in W. leicht löslich. — Dimethyl-d-glycerinaldehyd, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>8</sub> 38,5 bis 39°; [α]<sub>D</sub> +98,0° (Bzl.; c = 10,71). — d-α.β-Dimethylglycerin, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>8</sub> 67,2 bis 67,4°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4218; [α]<sub>D</sub> -4,75° (ohne Lösungsm.; D.<sub>4</sub><sup>22</sup> 1,028); +6,8° (W.; c = 14,15). — Dimethyläther des (-)l-α-Butyrylglycerins (II), C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>8</sub> 93,5—94°; n<sub>D</sub><sup>23,5</sup> 1,4202; D.<sub>4</sub><sup>23</sup> 0,988; [α]<sub>D</sub> -6,0° (ohne Lösungsm.). — Die Hydrolysegeschwindigkeiten wurden durch kontinuierliche Titration mit 0,01n NaOH bei 37° u. p<sub>H</sub> 7,2 mit Phenolrot als Indikator bestimmt. (J. biol. Chemistry 145. 61—68. Sept. 1942. Toronto, Univ.) OHLE. 580

Dorothy Nightingale und J. R. Janes, Darstellung von Ketonen aus Nitroolefinen. Die Darst. der Nitroolefine erfolgte nach der von VANDERBILT u. HASS (C. 1940. II. 1277) modifizierten Meth. von SCHMIDT u. RUTZ: R·CHO + R'·CH<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub> → R·CH-CH-

OH NO<sub>2</sub>

R' → R·CH-CH-R' → R·CH=C-R'. Bei der Umwandlung der Nitroester in die



Nitroolefine mit NaHCO<sub>3</sub> erwies sich der Zusatz von 2 Teilen CH<sub>3</sub>OH auf 1 Teil nNaHCO<sub>3</sub>-Lsg. als zweckmäßig. Die so gewonnenen Nitroolefine sind grünlichgelbe Fll., die niederen Glieder von scharfem Geruch u. zu Tränen reizend, während die höheren (von C<sub>(9)</sub> an) angenehm, campherähnlich riechen. Die 1-Nitro-Δ<sup>1</sup>-olefine sind sehr zersetzlich, die 2-Nitro-Δ<sup>2</sup>-olefine beständiger und die 3-Nitro-Δ<sup>3</sup>-olefine gut haltbar. Bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck zers. sie sich, mitunter explosionsartig. Die Ausbeuten bei der letzten Darstellungsstufe betragen 90—95%. Die Red. der Nitroolefine zu den Ketoximen wurde in Ae. mit Zn-Staub u. Essigsäure ausgeführt. Ausbeute 50—60%. Die Hydrolyse zu den Ketonen erfolgte mit sd. 4n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Ggw. von CH<sub>2</sub>O zur Bindung des abgespaltenen NH<sub>2</sub>OH. Ausbeuten ~80%. — 1-Nitrobutanol-(2), Kp.<sub>2</sub> 75°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4425, D.<sub>25</sub> 1,1303. — 3-Nitrobutanol-(2), Kp.<sub>17</sub> 78°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4405, D.<sub>25</sub> 1,1264. — 1-Nitropentanol-(2), Kp.<sub>2</sub> 85°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4439, D.<sub>25</sub> 1,0810. — 2-Nitropentanol-(3), Kp.<sub>2</sub> 79°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4428, D.<sub>25</sub> 1,0915. — 3-Nitropentanol-(2), Kp.<sub>2</sub> 78°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4410, D.<sub>25</sub> 1,0819. — 3-Nitro-3-methylbutanol-(2), Kp.<sub>2</sub> 64°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4457, D.<sub>25</sub> 1,1042. — 1-Nitro-3-methylbutanol-(2), Kp.<sub>1</sub> 66°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4455, D.<sub>25</sub> 1,0900. — 1-Nitrohexanol-(2), Kp.<sub>1</sub> 80°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4458, D.<sub>25</sub> 1,0564. — 2-Nitrohexanol-(3), Kp.<sub>2</sub> 82°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4450, D.<sub>25</sub> 1,0547. — 3-Nitrohexanol-(4), Kp.<sub>2</sub> 89°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4441, D.<sub>25</sub> 1,0603. — 2-Nitro-4-methylpentanol-(3), Kp.<sub>2</sub> 89°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4472, D.<sub>25</sub> 1,0682. — 2-Nitro-2-methylpentanol-(3), Kp.<sub>4</sub> 75°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4478, D.<sub>25</sub> 1,0803. — 1-Nitroheptanol-(2), Kp.<sub>2</sub> 105°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4452, D.<sub>25</sub> 1,0237. — 2-Nitroheptanol-(3), Kp.<sub>2</sub> 92°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4469, D.<sub>25</sub> 1,0362. — 3-Nitroheptanol-(4), Kp.<sub>2</sub> 92°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4448, D.<sub>25</sub> 1,0273. — 1-Nitro-3-äthylpentanol-(2), Kp.<sub>2</sub> 93°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4520, D.<sub>25</sub> 1,0422. — 3-Nitro-5-methylhexanol-(4), Kp.<sub>2</sub> 78°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4466, D.<sub>25</sub> 1,0465. — 2-Nitro-2-methylhexanol-(3), Kp.<sub>2</sub> 81°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4488, D.<sub>25</sub> 1,0398. — 2-Nitrooctanol-(3), Kp.<sub>2</sub> 85°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4498, D.<sub>25</sub> 1,0227. — 3-Nitrooctanol-(4), Kp.<sub>2</sub> 94°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4467, D.<sub>25</sub> 1,0113. — 2-Nitro-4-äthylhexanol-(3), Kp.<sub>2</sub> 92°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4580, D.<sub>25</sub> 1,0277. — 3-Nitrononanol-(4), Kp.<sub>2</sub> 108°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4500, D.<sub>25</sub> 1,0087. — 3-Nitro-5-äthylheptanol-(4), Kp.<sub>2</sub> 87°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4516, D.<sub>25</sub> 1,0058. — 1-Nitro-3-äthylheptanol-(2), Kp.<sub>2</sub> 110°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4539, D.<sub>25</sub> 1,0068. — 3-Nitrodecanol-(4), Kp.<sub>2</sub> 108°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4470, D.<sub>25</sub> 0,9757. — 2-Nitro-4-äthyldecanol-(3), Kp.<sub>2</sub> 102°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4542, D.<sub>25</sub> 0,9965. — 3-Nitro-5-äthylnonanol-(4), Kp.<sub>2</sub> 100°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4530, D.<sub>25</sub> 0,9831. — α-Naphthylurethane von: 1-Nitrobutanol-(2), F. 118—119°; 3-Nitro-

butanol-(2), F. 122—123°; 1-Nitropentanol-(2), F. 99—100°; 2-Nitropentanol-(3), F. 126°; 3-Nitropentanol-(2), F. 100—101°; 3-Nitro-3-methylbutanol-(2), F. 137°; 1-Nitro-3-methylbutanol-(2), F. 97,5—98°; 1-Nitrohexanol-(3), F. 103°; 2-Nitrohexanol-(3), F. 136—137°; 3-Nitrohexanol-(4), F. 113—114°; 2-Nitro-4-methylpentanol-(3), F. 112—113°; 2-Nitro-2-methylpentanol-(3), F. 97—98°; — 2-Nitrohexen-(2), Kp.<sub>1</sub> 53°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4513, D.<sup>25</sup> 0,9883. — 3-Nitrohexen-(3), Kp.<sub>1</sub> 53°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4521, D.<sup>25</sup> 0,9785. — 2-Nitro-4-methylpenten-(3), Kp.<sub>1</sub> 57°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4520, D.<sup>25</sup> 0,9780. — 1-Nitrohepten-(1), Kp.<sub>1</sub> 57°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4524, D.<sup>25</sup> 0,9743. — 3-Nitro-5-methylhexen-(3), Kp.<sub>1</sub> 53°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4528, D.<sup>25</sup> 0,9741. — 2-Nitro-4-äthylhexen-(2) Kp.<sub>1</sub> 84°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4602, D.<sup>25</sup> 0,9551. — 3-Nitro-5-äthylhepten-(3), Kp.<sub>1</sub> 65°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4598, D.<sup>25</sup> 0,9427. — 3-Nitrodecen-(3), Kp.<sub>1</sub> 97°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4540, D.<sup>25</sup> 0,9235. — 3-Nitro-4-äthyl-octen-(2), Kp.<sub>1</sub> 84°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4616, D.<sup>25</sup> 0,9343. — 3-Nitro-5-äthylnonen-(3), Kp.<sub>1</sub> 94°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4616, D.<sup>25</sup> 0,9273. — Oxime von: 5-Äthylheptanon-(3), Kp.<sub>1</sub> 75—79°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4547; Decanon-(3), Kp.<sub>1</sub> 81°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4532; 5-Äthylnonanon-(3), Kp.<sub>1</sub> 89—92°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4560; 4-Äthylhexanon-(2), Kp.<sub>1</sub> 69°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4522. — 5-Methylhexanon-(3), Kp.<sub>1</sub> 55°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4428; Heptanon-(3), Kp.<sub>1</sub> 56°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4522; Nonanon-(3), Kp.<sub>1</sub> 70°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4552; 4-Äthyl-octanon-(2), Kp.<sub>1</sub> 81°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4534. — 5-Äthylnonanon-(3), C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O, Kp.<sub>1</sub> 53°; gab keine krist. Derivate. — Die Red. von 2-Nitro-4-äthylhexen-(3) mit RANEY-Ni u. 45 lbs H<sub>2</sub> Druck gab 4-Äthylhexanon-(2), daneben viel teerige Produkte. (J. Amer. chem. Soc. 66. 352—54. März 1944. Columbia, Mo., Univ.) OHLE. 710

Glenn S. Skinner, J. H. Taylor und J. L. Ernst, *Alkylcyanbrenztraubensäureester aus aliphatischen Nitrilen*. (Vgl. C. 1937. 1. 4642.) Wie früher gezeigt, wirken bei der Kondensation von Phenylsiggester mit Oxalester oder Kohlensäureester Gemische von Na u. K stärker katalyt. als Na allein. Der gleiche Effekt wurde nun auch bei der Kondensation von Nitrilen mit Oxalester festgestellt. Während Valeronitril mit Natriumäthylat als Katalysator nur 13% Cyan-*n*-propylbrenztraubensäureäthylester (I; R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) liefert, steigert schon ein Gemisch von 90% Na- u. 10% K-Äthylat die Ausbeute auf 31%, K-Äthylat allein auf 55%. Bei der Kondensation von Acetonitril mit Oxalester gab eine Mischung von 50% Na- u. 50% K-Äthylat bereits eine Ausbeute von 79% Cyanmethylbrenztraubensäureäthylester, während WISLICENUS u. SILBERSTEIN (Ber. dtsch. chem. Ges. 43. [1910.] 1825) mit K-Äthylat allein nur 83% erreichten, mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> dagegen die Verb. sich überhaupt nicht isolieren ließ. Folgende Alkylderiv. der Cyanbrenztraubensäure wurden dargestellt: Methylcyanbrenztraubensäureäthylester, C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N, Kp.<sub>14</sub> 119—121°, F. 68°. — Äthylcyanbrenztraubensäureäthylester, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N, Kp.<sub>15</sub> 127—129°; F. 46—48°. R—C≡C—CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> — *n*-Propylcyanbrenztraubensäureäthylester, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N, Kp.<sub>18</sub> 137—139°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,073; D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 1,068; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,477; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,476. — *n*-Butylcyanbrenztraubensäureäthylester, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N, Kp.<sub>15</sub> 148—150°. D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,050; D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 1,046; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,479; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,478. Ausbeute bei Anwendung von K-Äthylat allein 58%. — 3-Cyan-2-äthoxy-2-hexensäureäthylester, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N, aus I (R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) mit Äthylsulfat u. Na-Äthylat, Kp.<sub>9,3</sub> 137—139°; Kp.<sub>1</sub> 114°. (J. Amer. chem. Soc. 66. 496—97. März 1944. Newark, Del., Univ.) OHLE. 870

R. L. Shriner und Fred W. Neumann, *Aminoguanidinbicarbonat*. Die Darst. erfolgt durch Behandlung von Nitroguanidin mit Zn-Staub u. Essigsäure u. anschließende Fällung mit NaHCO<sub>3</sub>. — Eine Paste von 216 g Nitroguanidin u. 740 g Zn-Staub wird in 8 Std. zu einer Lsg. von 128 g Essigsäure in 130 cm<sup>3</sup> W. bei 5—15° gegeben. Das Gemisch wird bis zur vollständigen Red. langsam bis 40° erwärmt u. filtriert. Im Filtrat werden 200 g NH<sub>4</sub>Cl gelöst u. Aminoguanidinbicarbonat mit 220 g NaHCO<sub>3</sub> gefällt; F. 172° (Zers.) Ausbeute 180—182 g. Überführung in 3-Amino-1,2,4-triazol vgl. C. 1946. I. 2047. (Org. Syntheses 26. 7—10. 1946.) TROFIMOW. 880

Emanolo Oliveri Mandalà und Gaetano Caronna, *Chemisches Verhalten und Struktur der Triazogruppe N<sub>3</sub>*. Bzgl. der Frage, ob im HN<sub>3</sub> u. seinen Derivv. die N-Atome offen oder cycl. angeordnet sind, erinnern Vff. an frühere Arbeiten vieler anderer Autoren auf chem.-physikal. Gebiet u. an die Unters. OLIVERIS über das chem. Verh., bes. von Tri- u. Tetrazolverbb., u. schreiben dem HN<sub>3</sub> die cycl. Struktur zu, während das chem. Verh. der Äthyl- u. Phenylazide zur Annahme offener Formen führen. — Äthylazid erhält man aus einer Lsg. von 30 g Na-Azid in 50 cm<sup>3</sup> W. u. 70 g Äthylsulfat. Man erhitzt das Gemisch im Fraktionierkolben zum Kochen, läßt langsam verd. KOH-Lsg. zutropfen u. erhält als Destillat eine aus zwei Schichten bestehende Flüssigkeit. Nach dem Trocknen der oberen Schicht über CaO u. CaCl<sub>2</sub> erhält man Äthylazid C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-N<sub>3</sub> als äther. Fl. von stechendem Geruch, der an den des HN<sub>3</sub> erinnert. Kp.<sub>755</sub> 49°. Durch Red. mit Soda u. A. in der Kälte erhält man nach der Gleichung C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-N<sub>3</sub> + 3 H<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-NH<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> Äthylamin u. Hydrazin zusammen mit einer geringen Menge Carbylamin u. NH<sub>3</sub> infolge weiterer Red. des Hydrazins. (Atti R. Accad. Sci. Lettere Arti Palermo [4] 2. 51—59. 1941/42.)



Evelyn M. Hancock und Arthur C. Cope, *2-Isopropylaminoäthanol*. Die Darst. erfolgt durch Einw. von Aceton auf Äthanolamin in Ggw. von Pt als Katalysator in H<sub>2</sub>-Atmosphäre. — 0,5 g PtO<sub>2</sub> werden in 50 cm<sup>3</sup> A. im Druckgefäß mit H<sub>2</sub> reduziert. Zu dem Katalysatormischung werden 61 g Äthanolamin, 75,4 g Aceton u. 150 cm<sup>3</sup> absol. A. zugegeben u. unter 1,75 atü H<sub>2</sub>-Druck 6—10 Std. gehalten. Die filtrierte Lsg. von *2-Isopropylaminoäthanol* wird im Vakuum dest.; Kp.<sub>92</sub> 86—87°; Ausbeute 97—98 g. (Org. Syntheses 26. 38—39. 1946.)

TROFIMOW. 920

W. Ss. Smirnow und Je. A. Schkljaruk, *Über die Oxydation von aliphatischen Aminen*. 4. Mitt. *Das Verhalten von 1-Diäthylaminobutanon zu Oxydationsmitteln*. (3. vgl. C. 1948. I. 442.) In Fortsetzung einer früheren Unters. wurde die Oxydation von *1-Diäthylaminobutanon*-(3) (I) durchgeführt. Mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Oxydationsmittel wurden *Aceton* (II), *Essigsäureäthylester* (III), *Essigsäure* (IV), *Acethydroxamsäure* (V) u. NH<sub>3</sub> erhalten. Ähnlich verliefen die Oxydationen mit KMnO<sub>4</sub> u. CrO<sub>3</sub>, nur daß III nicht gebildet wurde. Als Zwischenprod. der Rk. wurde *Diäthylamin* (VI) festgestellt. Bei Einw. von Ultraschall (417 kHz) konnte keinerlei Veränderung nachgewiesen werden.

Versuche: *1-Diäthylaminobutanon*-(3) (I), aus (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH·HCl, Formalinlsg (31,1% ig.) u. II bei 12std. Erwärmen auf dem Wasserbad, Ausbeute ca. 43 g aus 54,7 g (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH·HCl; scharf riechende Fl., Kp.<sub>25</sub> 78—81°, zers. sich beim Aufbewahren. Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Man läßt zu 5 g I in kleinen Anteilen 2—5 cm<sup>3</sup> (in einem anderen Vers. 25 cm<sup>3</sup>) 30% ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fließen, wobei die Temp. auf 70° steigt, u. erwärmt 12 Std. auf dem Wasserbad; durch Dest. wurden 4 Fraktionen zwischen 50 u. 120° u. ein Rückstand erhalten. Nachgewiesen wurden II durch die Rk. mit Nitroprussid-Na u. die Bisulfitverb., IV durch die CH<sub>4</sub>-Bldg. mit Natronkalk u. die Kakodylbldg. mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, III durch Verseifen u. Nachw. von IV u. A. (Jodoformprobe); im Destillationsrückstand befand sich V, nachgewiesen durch die Farb-Rkk. mit FeCl<sub>3</sub> u. CuSO<sub>4</sub> u. durch Hydrolyse (NH<sub>3</sub>-Geruch). Oxydation mit KMnO<sub>4</sub>. 5 g I wurden mit 20 cm<sup>3</sup> einer wss., 9 g KMnO<sub>4</sub> enthaltenden Lsg. 24 Std. auf dem Wasserbad erwärmt u. das Reaktionsprod. wie vorst. aufgearbeitet; erhalten II, IV u. V. — Oxydation mit CrO<sub>3</sub>. 5 g I wurden mit 10 g CrO<sub>3</sub> in 20 cm<sup>3</sup> W. 24 Std. gekocht; Reaktionsprod. wie vorstehend. — Isolierung von *Diäthylamin* (VI) als Zwischenprod. der Oxydation. 7 g I wurden innerhalb 3 Std. mit 10 cm<sup>3</sup> 30% ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei 35—40° oxydiert; nach Neutralisation mit HCl wurde auf dem Wasserbad eingedampft, mit NaOH alkal. gemacht u. das sich abscheidende Öl fraktioniert; erhalten 1,72 g VI, Kp. 56—57°, *Hydrochlorid*, F. 222,6°. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 16. (78.) 1687—92. 1946. Labor. für wss. Emulsionen u. Naphthalin des Gesundheitsmin. der UdSSR.)

OBERN. 940

W. Ss. Smirnow und Je. A. Schkljaruk, *Über die Oxydation von aliphatischen Aminen*. 5. Mitt. *Das Verhalten von Diäthylaminoäthanol zu Oxydationsmitteln*. (4. vgl. nachst. Ref.) Vff. haben die Oxydation von *2-Diäthylaminoäthanol*-(1) (I) untersucht u. festgestellt, daß mit *Perhydrol A.* (II), *Essigsäure* (III), *Glyoxal* (IV), *Acethydroxamsäure* (V) u. NH<sub>3</sub> entstehen, während mit KMnO<sub>4</sub> u. CrO<sub>3</sub> II, III, V, *Oxalsäure* (VI) u. NH<sub>3</sub> gebildet werden.

Versuche: Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Zu 5 g I wurden langsam 25 cm<sup>3</sup> *Perhydrol* zugeben, wobei die Temp. bis 40° ansteigt; danach wurde 12 Std. auf dem Wasserbad erwärmt u. fraktioniert; II, III u. V wurden wie im nachst. Ref. identifiziert; zum Nachw. von IV dienten die Red. von Fehling'scher Lsg. u. ammoniakal. Ag-Lsg., das *Phenylhydrazon* (F. 171° u. das *Oxim* (F. 178,5°). — Oxydation mit KMnO<sub>4</sub>. 1,5 g I wurden mit einer wss. Lsg. von 9 g KMnO<sub>4</sub> versetzt, wobei die Temp. auf 70° anstieg; danach wurde auf dem Wasserbad 12 Std. erwärmt u. fraktioniert. Es wurden II, III, V u. VI (wasserhaltig F. 101°; wasserfrei 189°) festgestellt. — Oxydation mit CrO<sub>3</sub>. Zu 5 g I wurde eine Lsg. von 10 g CrO<sub>3</sub> in 20 cm<sup>3</sup> W. zugegeben; nach der heftigen Rk. wurde 12 Std. auf dem Wasserbad erhitzt u. fraktioniert. Dieselben Oxydationsprod. wie mit KMnO<sub>4</sub>. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 16. (78.) 1693—97. 1946.)

OBERN. 920

George Calingaert, F. K. Dykstra und Hymin Shapiro, *Die Herstellung von Alkylbleisalzen*. Vff. geben eine krit. Betrachtung der bisher üblichen Methoden zur Herst. von *Alkylbleisalzen* des Typs R<sub>3</sub>PbX u. R<sub>2</sub>PbX<sub>2</sub> u. stellen erstmalig Alkylbleiverbb. her, in denen X CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub>' bedeutet; weiter verbessert sie die Herstellungsverf. einiger anderer Alkylbleisalze.

Versuche: *Triäthylbleichlorid* (I), (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PbCl, entsteht durch 15minütiges Einleiten von HCl in eine Lsg. von *Tetraäthylblei* (II) in Hexan bei Zimmertemp.; nach Absaugen der gebildeten Nadeln wird mit dem Filtrat obige Rk. dreimal wiederholt; die Gesamtausbeute beträgt 86%; *Trimethylbleichlorid* bildet sich analog zu 60%; *Methyldiäthylbleichlorid*, (CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PbCl, aus *Dimethyldiäthylblei* oder *Methyltriäthylblei*, Di-

*methyläthylbleichlorid*;  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{PbCl}$ , aus *Trimethyläthylblei*. — *Triäthylbleijodid*, in 90% ig. Ausbeute aus II u. der doppelten Menge Jod bei  $-65^\circ$ ; das Prod. wird durch mehrmaliges Waschen mit Ae., Filtration u. Abdampfen im Vakuum gereinigt u. erstarrt bei 19–20°. — *Triäthylbleihydroxyd* (III), aus I u. feuchtem  $\text{Ag}_2\text{O}$  in wss. Suspension, Ausbeute 93%, oder mit nur 78% aus I u. wss. NaOH in Bzl.; beide Prodd. halogenfrei. — *Diäthylbleidihydroxyd* (IV),  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{OH})_2$ , wie vorst. aus *Diäthylbleichlorid* u.  $\text{Ag}_2\text{O}$  in W.; Ausbeute 84%. — *Diäthylbleicarbonat*,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PbCO}_3$ , durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  in eine wss. Lsg. von IV analog I aus II. — *Triäthylbleicarbonat*,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbHCO}_3$ , wie vorst. aus III u.  $\text{CO}_2$ ; hieraus durch Aufbewahren im Vakuumexsiccator über aktiviertem Al *Triäthylbleicarbonat*  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Pb}]_2\text{CO}_3$ . — *Triäthylbleicyanid*, aus I u. KCN in W. als weißer Nd., Ausbeute 77%. — *Triäthylbleisulfid* (V),  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Pb}]_2\text{S}$ , F.  $-41,5^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,6249, D.  $2,05$ ; lösl. in Ae., entsteht als lichtempfindliches gelbrunes Öl in 86% ig. Ausbeute wie vorst. aus wss. Lsgg. von I u.  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ . — *Triäthylbleisulfat*,  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Pb}]\text{SO}_4$ , durch 40std. Durchleiten von Luft durch eine äther. Lsg. von V im Dunkeln; Ausbeute 55%; in W. zu 5,5% löslich. — *Trimethylbleiacetat*, aus *Tetramethylblei* u. überschüssigem Eisessig unter  $\text{N}_2$  in 84% ig. Ausbeute, aus W. Kristalle, F. 183–184°. (J. Amer. chem. Soc. 67. 190–92. Febr. 1945. Detroit, Ethyl Corp., Chem. Res. Labor.) ZIMMER. 980

Baldo Gioeca und Luigi Canonica, *Ammonolyse des 4,4'-Dichlordiphenylsulfons zum 4,4'-Diaminodiphenylsulfon*. Das Verf. von GIRARD (vgl. F. P. 844 220; C. 1939. II. 3194), Umsetzung von 4,4'-Dichlordiphenylsulfon (I) mit konz. wss.  $\text{NH}_3$  u. A. in Ggw. von metall. war nicht reproduzierbar. Neben großen Mengen unverändertem I wurden nur geringe Cu bei  $170^\circ$ , Mengen 4-Chlor-4'-aminodiphenylsulfon (II) erhalten. Dagegen gelingt die Umwandlung von I in 4,4'-Diaminodiphenylsulfon (III) glatt, wenn man an Stelle von metall. Cu  $\text{CuSO}_4$  u. als Lösungsm. Äthylenglykol verwendet, das mit  $\text{NH}_3$  bei  $0^\circ$  gesätt. ist. Reaktions-temp.  $245^\circ$ , Dauer 12 Std.; aus 80% ig. A. F.  $172^\circ$ . II,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NClS}$ , aus I mit alkoh. wss.  $\text{NH}_3$  u.  $\text{CuSO}_4$  15 Std. bei  $200^\circ$ ; aus 80% ig. Essigsäure Nadeln, F.  $185^\circ$ , leichtlös. in A., Ae., Essigsäure, Aceton. Nach Verss. von F. Vaeirca ist die chemotherapeut. u. tox. Wrkg. von II am Meerschweinchen (*Cavia*) ganz ähnlich der von III. — Die Oxydation von 4,4'-Dinitrodiphenylsulfid zum 4,4'-Dinitrodiphenylsulfon mit 30% ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei  $50^\circ$  gelingt nur bei Verwendung von Essigsäure als Lösungsm. u. beruht offenbar auf der intermediären Bldg. von Peressigsäure. (Chim. e Ind. Milano 26. 7–9. 1944. Mailand, Univ.) OHLE. 1090

Warren D. McPhee und Erwin Klingsberg, *Benzylchloromethylketon*. Die Darst. erfolgt durch Einw. von Diazomethan auf Phenylacetylchlorid u. anschließende Zers. des gebildeten Diazoketons mit HCl. — Zu einer Lsg. von 12 g KOH in  $50 \text{ cm}^3$  n-Propylalkohol u.  $100 \text{ cm}^3$  absol. Ae. werden tropfenweise  $20 \text{ cm}^3$  Nitrosomethylmethan zugegeben unter gleichzeitiger Dest. des gebildeten *Diazomethans* u. Äthers. Zum Destillat werden unter Rühren  $6,6 \text{ cm}^3$  Phenylacetylchlorid in  $10 \text{ cm}^3$  Ae. gegeben. Die Diazoketonlsg. wird unter Eiskühlung mit trockenem HCl-Gas behandelt u. mit  $150 \text{ cm}^3$  W. versetzt. Aus der Ätherschicht wird nach Reinigung der Ae. abgetrieben u. das *Benzylchloromethylketon* im Vakuum dest.; Kp.<sub>1</sub> 96–98°, Kp.<sub>10</sub> 133–135°; Ausbeute 7,0–7,1 g (Org. Syntheses 26. 13–15. 1946.) TROFIMOW. 1160

C. F. Koelsch, *Terephthalsäure*. Die Darst. erfolgt durch zweistufige Oxydation von p-Methylacetophenon mit  $\text{HNO}_3$  u.  $\text{KMnO}_4$ . — Zu einer Lsg. von  $250 \text{ cm}^3$  konz.  $\text{HNO}_3$  (D. 1,42) in 1 Liter W. werden  $100 \text{ g}$  p-Methylacetophenon zugefügt u. das Gemisch 4 Std. unter Rückfluß erwärmt. Das klebrige gelbe Salz wird mit  $300 \text{ cm}^3$  kaltem W. gewaschen, mit 1 Liter W. u. 35 g NaOH versetzt u. zum Sieden erhitzt. Zum sd. Gemisch werden portionsweise  $300 \text{ g}$   $\text{KMnO}_4$  zugegeben u. 2 Std. erwärmt. Nach Zers. des  $\text{KMnO}_4$ -Überschusses mit A. u. Abtrennung des  $\text{MnO}_2$  wird das Filtrat mit 108 g Zers.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in  $400 \text{ cm}^3$  W. angesäuert u. nach Abkühlen die ausgeschiedene *Terephthalsäure* gereinigt. Sublimation unter gleichzeitigem Schmelzen bei  $\sim 300^\circ$ ; Ausbeute 105–109 g. (Org. Syntheses 26. 95–97. 1946.) TROFIMOW. 1220

A. Wayne Ruddy und Edgar B. Starkey, *p-Nitrophenylarsinsäure*. Die Synth. geht von p-Nitrobenzoldiazoniumborfluorid aus, dessen Diazogruppe bei der Einw. von  $\text{NaAsO}_2$  durch den  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Rest substituiert wird. — In einer Lsg. von 52 g  $\text{NaAsO}_2$  u. 16 g NaOH in  $600 \text{ cm}^3$  W. werden 6 g  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  suspendiert. Zu dieser Lsg. wird ein Gemisch aus  $300 \text{ cm}^3$  W. u. p-Nitrobenzoldiazoniumborfluorid (erhalten aus 0,25 Mol p-Nitranilin) innerha b 1 Std. zugegeben. Während der Rk. werden  $100 \text{ cm}^3$  10% ig. NaOH zugegeben. Nach 1 Std. wird das Gemisch  $\frac{1}{2}$  Std. bei  $60^\circ$  erwärmt u. filtriert, das Filtrat mit konz. HCl angesäuert, filtriert, auf  $350 \text{ cm}^3$  eingeeengt, nach nochmaliger Filtration mit konz. HCl neutralisiert u. über Nacht gekühlt. Die auskrist. *p-Nitrophenylarsinsäure* wird über das Ammoniumsalz gereinigt. F. 298–300° (Zers.); Ausbeute 44–48,5 g. (Org. Syntheses 26. 60–63. 1946.) TROFIMOW. 1380



C. F. Koelsch und Virgil Boekelheide, *Die Kupplung  $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigter Verbindungen mit Diazoniumsalzen*. (Vgl. KOELSCH, C. 1946. I. 725.) Die früher berichtete Bildg. von  $\alpha$ -Chlorhydrozimtsäurenitril aus Acrylnitril u. Diazoniumchloriden in gepufferten Lsg. bildet keine Ausnahme. Vielmehr zeigte sich, daß auch Crotonsäure sowie ihre Methyl- u. Äthylester Diazoniumsalze zu Deriv. der  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -phenylbuttersäure addieren. (im Gegensatz zu MEERWEIN, BÜCHNER u. VAN EMSTER, C. 1939. II. 1665.) Dagegen gibt Zimtsäuremethylester u. p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid im Einklang mit den Feststellungen der deutschen Forscher  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -[p-chlorphenyl]-hydrozimtsäuremethylester, Cinnamalessigsäure u. Benzoldiazoniumchlorid  $\rightarrow$  1,4-Diphenylbutadien (1,3). Cinnamalessigester u. Benzoldiazoniumchlorid den entsprechenden Ester, desgl. mit p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid, u. Sorbinsäure u. Benzoldiazoniumchlorid 1-Phenylpentadien-(1,3). Vff. schlagen daher für diesen Reaktionstyp folgende Formulierung vor:  $C_6H_5N_2^+ + CH_3 \cdot COO^- \rightleftharpoons C_6H_5-N=N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot + N_2 + CH_3 \cdot COO^-$  (1);  $C_6H_5 \cdot + R \cdot CH=CH-R' \rightarrow C_6H_5 \cdot CHR-C'H-R'$  (I) (2);  $I + Cu^{++} = Cu^+ + C_6H_5 \cdot CHR-C'H-R$  (II) (3);  $Cu^+ + CH_3 \cdot COO^- \rightarrow Cu^{++} + CH_3 \cdot COO^-$  (3a);  $II + Cl = C_6H_5 \cdot CHR-CHCl-R'$  (4);  $II \rightarrow H^+ + C_6H_5 \cdot CR=CHR'$  (4a). Gleichung (1) zeigt die Funktion des Puffers; im Gegensatz zum Diazoniumsalz kann das homöopolare Diazoacetat leicht in Radikale dissoziieren. Gleichung (2) zeigt die dirigierende Wrkg. der Substituenten R u. R'. Ist R gesätt. u.

$R = C=O$  oder  $C \equiv N$ , so ist das Radikal  $R \cdot CH \cdot \dot{C}H-C=O$  infolge der angedeuteten Resonanz das stabilere. Ist dagegen  $R = C=C-$ , so überwiegt die Resonanz des Syst.

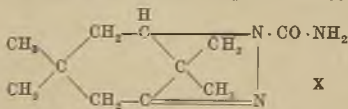
$$C=C-\overset{H}{\underset{C_6H_5}{C}}-\overset{C_6H_5}{\underset{H}{C}}-CO$$
 die des Syst.  $C=C-\overset{C_6H_5}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{C}{C}}=O$ . Daher erfolgt die Addition des Phenylradikals in  $\alpha$ -Stellung. Die Gleichungen (3) u. (3a) zeigen die Funktion des Cu-Salzes, Gleichung (4) u. (4a) geben an, welche Endprodd. entstehen.

Versuche:  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -[p-chlorphenyl]-buttersäureäthylester,  $C_{12}H_{14}O_2Cl_2$ , aus Crotonsäureäthylester u. p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid; hellgelbes Öl,  $Kp_{2-3}$  125–140°; 34% (Ausbeute). Daraus mit methanol. KOH  $p$ -Chlor- $\beta$ -methylzimtsäure (III), aus Ligroin F. 134°. Die Schmelze wird erst bei 138,5° klar. — Äthylester, aus p-Chloracetophenon u. Essigester u. anschließender Dehydratisierung mit Ameisensäure;  $Kp_{11}$  160–162°. Die aus III durch Hydrierung mit RANEY-Ni in NaOH (5% ig.) erhaltene  $\beta$ -Methylhydrozimtsäure,  $Kp_3$  126–128°, wurde über das Säurechlorid mit  $AlCl_3$  u. Bzl. in 3-Methylindanon,  $Kp_{16}$  128–131°, übergeführt. Daneben entstand eine neutrale Verb. vom  $Kp_{16}$  144–148°. —  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -phenylbuttersäureäthylester,  $C_{12}H_{14}O_2Cl$ , aus Crotonsäureäthylester u. Benzoldiazoniumchlorid;  $Kp_3$  100–104°; 7,5%; spaltet bei der Dest. teilweise HCl ab. Daraus mit methanol. KOH  $\beta$ -Methylzimtsäure, F. 97–98°. —  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -[2,4-dichlorphenyl]-buttersäuremethylester,  $C_{11}H_{11}O_2Cl_3$ , aus Crotonsäuremethylester u. 2,4-Dichlorbenzoldiazoniumchlorid,  $Kp_3$  155–170°; 20%. Daraus 2,4-Dichlor- $\beta$ -methylzimtsäure,  $C_{10}H_8O_2Cl_2$ , aus Ligroin Kristalle, F. 126–127°. Daraus  $\beta$ -Phenylbuttersäureamid, F. 105–106°. —  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -[p-nitrophenyl]-buttersäuremethylester,  $C_{11}H_{11}O_4NCl$ , rotes Öl,  $Kp_3$  175–180° (unter geringer Zers.).  $\beta$ -Methyl-p-nitrozimtsäuremethylester,  $Kp_3$  156–160°, F. 120–121°. —  $\beta$ -Methyl-p-nitrozimtsäure, F. 167–168°. —  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -[p-chlorphenyl]-hydrozimtsäuremethylester, aus Zimtsäuremethylester u. p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid, F. 121–122°. Daraus  $\alpha$ -p-Chlorphenyl-zimtsäure, F. 180–181°. Daraus durch Hydrierung mit RANEY-Ni in 1% ig. NaOH bei gewöhnlichem Druck  $\alpha$ -Phenylhydrozimtsäure, F. 95–96°. — 1,4-Diphenylbutadien, aus Cinnamalessigsäure u. Benzoldiazoniumchlorid, aus Bzl. + Ligroin, F. 149–150°; 28%. —  $\alpha$ -Phenylcinnamalessigsäure, aus Cinnamalessigester u. Benzoldiazoniumchlorid u. anschließender Verseifung mit methanol. KOH, aus Bzl. + Ligroin hellgelbe Kristalle, F. 186–187°; 10%. —  $\alpha$ -Chlorphenylcinnamalessigsäure,  $C_{17}H_{13}O_2Cl$ , analog, aus Essigsäure hellgelbe Nadeln, F. 233–234°. — 1-Phenylpentadien-(1,3), aus Sorbinsäure u. Benzoldiazoniumchlorid,  $Kp_{24}$  118–124°,  $n_D^{20}$  1,6002,  $n_D^{25}$  1,6025; 26%. Addukt mit Maleinsäureanhydrid, F. 157–158°. (J. Amer. chem. Soc. 66. 412–15. März 1944. Minneapolis, Minn., Univ.)

OHLE 1610

V. P. Hirsjärvi, *Über die Reduktion einiger substituierter Dihydroresorcine sowie über die cis-trans-Isomerie der Cyclohexan-1,3-diole*. Reduktion von 2,5,5-Trimethylcyclohexan-1,3-dion (I; Methylmethon) mit Na u. A. oder  $CH_3OH$  ergab bei Anwendung von 12–20 Mol Na pro Mol I 57–67% 2,5,5-Trimethylcyclohexan-1,3-diol (III) u. 5–13% 2,5,5-Trimethylcyclohexanol-(I) (IV). In III konnte ein Vorliegen mehrerer isomerer Formen nicht festgestellt werden, doch enthielt es 0,05% eines Diols  $C_{12}H_{20}O_2$ , das 2,5,5-Trimethyl-3-[2'-oxypropyl]-cyclohexanol-(I) sein könnte. III blieb bei weiterer Behandlung mit Na in A. unverändert. Die Reduktion von 2,2,5,5-Tetramethylcyclohexan-1,3-dion (II; Dimethyl-

methon) mit Na in Alkoholen wird durch dessen Zerfall bei Einw. von Alkali beeinträchtigt. So entstehen die unmittelbaren Reduktionsprodd. 2.2.5.5-Tetramethylcyclohexan-1.3-diol (V), 2.2.5.5-Tetramethylcyclohexanol-(I) (VI) u. 2.2.5.5-Tetramethylcyclohexanol-(1)-on-(3) (VII) nur in sehr geringer Menge, während der Hauptteil von II zu  $\beta$ - $\beta$ -Dimethyl- $\gamma$ -isobutyrylbuttersäure (VIII) aufgespalten wird, die ihrerseits größtenteils zum Lacton der  $\beta$ - $\beta$ -Dimethyl- $\gamma$ -isobutanolbuttersäure (IX) reduziert wird. Red. von reiner VIII mit Na in A. lieferte ebenfalls IX, das durch Kochen mit NaOH in 90%ig. wss. A. vollständig zum Na-Salz von IX umgesetzt wird, während Kochen mit wss. NaOH nur teilweise Verseifung bewirkt. Durch wss. Mineralsäure wird das Na-Salz der Oxyssäure bei n. Temp. vollständig lactonisiert, in 90%ig. alkoh. Lsg. durch Oxalsäure aber nur teilweise. Behandlung mit Na in Alkohol veränderte V nicht; VII wurde dabei in V übergeführt, das aus einem Gemisch zweier Isomere (Va u. b) bestand, in dem der Geh. an niedrigerem (Va) 14% ausmachte. Durch Al- oder K-Amalgam in wss.-äthanol. Lsg. wird II nicht reduziert. Bei der elektrolyt. Red. von II mit K-Amalgam als Kathode in durch Einleiten von CO<sub>2</sub> neutral gehaltener Lsg. wurden bis zu 99% der Theorie an neutralen Reduktionsprodd. erhalten, wovon ca. 3% aus V u. der Rest aus VII bestand; VI wurde nicht gebildet. An einer Pb-Kathode in saurer Lsg. wird II nicht reduziert. Die Entstehung der Monoalkohole IV u. VI bei der Red. mit Na in Alkohol läßt sich nicht mit der zur Zeit herrschenden Auffassung von der Red. mit „nascierendem Wasserstoff“ erklären; mehrere in Betracht kommende Reaktionsmechanismen werden diskutiert. Ferner wurde versucht, die Diole III u. V ster. zuzuordnen. Auf Grund der Darstellungsweise ist anzunehmen, daß III u. das höherschm. V (Vb) trans-Diole sind; bei III ist jedoch auch die cis-Diolform möglich, bei der die meso-ständige CH<sub>3</sub>-Gruppe zu den OH-Gruppen in trans-Stellung steht. Nach den physikal. Eigg. kann Vb als die trans-Form gelten, da sein F. ebenso wie der einiger Ester höher liegt u. die Löslichkeit geringer ist als beim anderen Isomeren (Va). Auch die chem. Unters. ergab nur geringe Hinweise für den ster. Aufbau von III bzw. Va u. b. Die 3 Diole vermindern die Leitfähigkeit der Borsäure, reagieren nicht mit Borsäure + KOH, u. III bzw. Vb auch nicht mit Borsäure oder Boroxyd, während bei Va Anzeichen dafür vorhanden sind. Mit Aceton bzw. CH<sub>3</sub>O bilden III bzw. Va u. b keine Verbindungen. Alle 3 Diole erhöhen die Löslichkeit von Arsonessigsäure in Eisessig, u. zwar Va doppelt so viel wie Vb. Va wird durch Kochen mit 2nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Vb umgewandelt, während Vb u. III nicht verändert werden; desgleichen geht das Dibenzozat von Va beim Verseifen mit KOH in Vb über. Erhitzen der Diole mit Hg im Einschlußrohr bewirkt keine Umlagerung. Vers., aus den sauren Phthalaten von III u. Vb Cinchonin-, Brucin-, Strychnin- bzw. Morphinsalze darzustellen, führten stets zu glasartigen Massen, die sich nicht kristallisieren ließen, so daß eine Spaltung in opt. Antipoden nicht möglich war. Auf Grund dieser Ergebnisse kann nur die Annahme gemacht werden, daß Vb u. III als trans-Diole anzusehen sind. An Hand von Molekülmodellen u. mit Hilfe der Atomradien u. Valenzwinkel wird ferner untersucht, welche theoret. Möglichkeiten für die 1.3-Cyclohexandiole zur Bldg. solcher heterocycl. Ringe vorliegen, die bei den Rkk. mit Borsäure, Aceton oder Arsonessigsäure entstehen könnten. Die Bldg. heterocycl. 6-Ringe ist bei den cis-Formen bei der Rk. mit Arsonessigsäure möglich, vielleicht auch bei der Rk. mit Borsäure mit koordinativ vierzähligem Bor, während sie in den Rkk. mit 3wertigem Bor u. Aceton wenig wahrscheinlich ist; bei den trans-1.3-Cyclohexandiolen bestehen dagegen keine Möglichkeiten zur Bldg. der heterocycl. 6-Ringe. — 2.5.5-Trimethylcyclohexan-1.3-dion (I), aus Methon (bzw. dessen Na-Salz) mit CH<sub>3</sub>J u. Na-Methylat (bzw. in Bzl. unter N<sub>2</sub>); die aus heißem Eisessig mit W. gefällte Verb. enthält 1 Mol H<sub>2</sub>O, F. 164,5—166,5° (sintert ab 163°). Dioxim, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>; aus wss. A. kurze Prismen, F. 186 bis 188° (Zers.). Ein Monoxim bzw. ein Semicarbazon konnte nicht erhalten werden. — 2.2.5.5-Tetramethylcyclohexan-1.3-dion (II), neben I bei der Methylierung von Methon; F. 99,5 bis 100,5°. Dioxim, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>; aus A. durch Ausfällen mit W. Prismen, F. 242—243°; ein Monoxim wurde nicht erhalten. Dismicarbazon, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>; aus A. durch Ausfällen mit W. längliche Sechsecke, die bei 267° unter Zers. schmelzen u. dabei in eine Verb. (wahrscheinlich das Pyrazolinderiv. X) übergehen, die bei 323,5—325,5° unter Zers. schm. u. mit HCl II zurückbildet. — 2.5.5-Trimethylcyclohexan-1.3-diol (III), Kp.<sub>19</sub> 153°. Di-



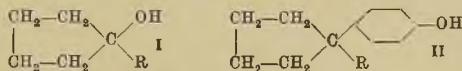
acetat, C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, aus wss. Aceton sechseckige Tafeln, F. 81—81,5°. Dibenzozat, C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>, aus wss. CH<sub>3</sub>OH lange Prismen, F. 101,5—102°. Saures Phthalat, C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>, aus Ae.-Pae. Prismen, F. 181—182,5°. — 2.5.5-Trimethylcyclohexanol-(I) (IV), C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O, Kp.<sub>10-5</sub> 76°. Saures Phthalat, C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>, aus A. Prismen, F. 155—155,5°. — Verb. C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, aus wss. Aceton kurze Prismen, F. 209,5—212,5°; liefert mit Acetylchlorid eine Verb. der Zus. C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>(<sub>23</sub>)O<sub>3</sub> (aus wss. Aceton Prismen, F. 136,5—137°). — 2.2.5.5-Tetramethylcyclohexan-1.3-diol (Vb), C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, aus Chlf. u. dann Bzl., F. 205—206°. Diacetat, C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>, aus wss. Aceton Prismen,



F. 83,5—84,5°. *Dibenzoat*, C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>, aus wss. CH<sub>3</sub>OH sechsseitige Tafeln, F. 110,5—111°. *Saures Phthalat*, C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>, aus wss. A. Prismen, F. 208—209°. — 2.2.5.5-Tetramethylcyclohexanol-(I)(VI), C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O, Kp.<sub>7</sub> 76°, F. 16,5°, D.<sup>24,55</sup> 0,8733, n<sub>D</sub><sup>24,55</sup> 1,4467. *Saures Phthalat*, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>, aus A. durch Fällen mit W. lange Prismen, F. 110—112°. — *Semicarbazon der β,β-Dimethyl-γ-isobutyrylbuttersäure* (VIII), C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, F. 154,5—157°. — β,β-Dimethyl-γ-isobutanolbuttersäurelacton, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>7</sub> 109°, D.<sup>18,6</sup> 0,9605, n<sub>D</sub><sup>18,1</sup> 1,4537. — 2.2.5.5-Tetramethylcyclohexanol-(I)-on-(3) (VII), aus Bzn. (Kp. 80—100°) sechsseitige Kristalle, F. 51 bis 51,5°; ist isomorph mit II. *Semicarbazon*, C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus wss. A., F. 191,5—196,5° (Zers.). *Saures Phthalat*, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>, aus wss. A. lange Prismen, F. 130—131°. — 2.2.5.5-Tetramethylcyclohexan-1.3-diol (Va), C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, aus Bzl. lange Prismen, F. 107,5—108,5°. *Diacetate*, C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>, aus wss. Aceton lange Prismen, F. 64,5—65°. *Dibenzoat*, C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>, aus Aceton lange Prismen, F. 111—111,5°; gibt mit dem Dibenzoat von Vb eine F.-Depression. *Saures Phthalat*, C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>, aus Eisessig durch Fällen mit W., F. 151—153°. — *Verb.* C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>8</sub>, durch Erhitzen von III mit wasserfreier Oxalsäure auf 125° (bei 17 mm Druck); glasartige, weiße Substanz, die nicht umkrist. werden konnte, F. 92—97°. — *Verb.* C<sub>28</sub>H<sub>42</sub>O<sub>8</sub>, analog vorst. *Verb.* aus Vb; glasartige, weiße Substanz, die keinem Lösungsm. kristallisierbar, F. 201 bis 203°. (Suomalaisen Tiedakatemia Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fennicae] Sarja A. II. 1946. 3—108. Helsinki, Univ.)

CORTE. 1860

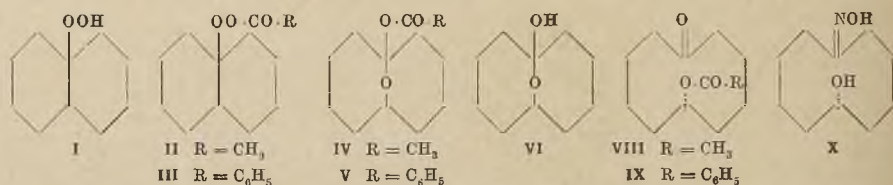
C. R. McLellan und W. R. Edwards jr., 1-n-Alkylcyclopentane und ihre Derivate. Vff. stellen die Reihe der 1-n-Alkylcyclopentane (I) von R = CH<sub>3</sub> bis R = C<sub>14</sub>H<sub>29</sub> dar u. vergleichen die physikal. Konstanten mit denen anderer homologer Carbinole. Die Kp.-Mol.-Gew.-Kurve der Reihe I verläuft nahezu parallel der Kp.-Mol.-Gew.-Kurve der n. prim. Carbinole u. liegt zwischen dieser u. der der N-Alkyldimethylcarbinole. Die Kurve der N-Alkylcyclopentane verläuft steiler u. liegt unterhalb der Kurve der n-Paraffine. — Aufschlußreicher ist der Verlauf der D.-C-Zahl-Kurve (Abszisse: Anzahl der C-Atome der Alkylgruppen, Ordinate D.<sup>0</sup> oder D.<sup>25</sup><sub>4</sub>). Diese Kurven weisen bei C = 7 einen deutlichen Knick auf, worin der Einfl. der Alkylgruppe auf die Molekülgestalt zum Ausdruck kommt. Unterhalb C<sub>(7)</sub> überwiegt der Einfl. des Cyclopentanol-syst., das das hauptsächlichste Hindernis für eine dichte Packung der Moll. darstellt u. daher das Mol.-Vol. bestimmt, oberhalb C<sub>(7)</sub> der Einfl. der Alkylgruppe. — Durch Kondensation dieser 1-N-Alkylcyclopentane mit Phenol wurden die p-[1-n-Alkylcyclopentyl]-phenole (II) bis R = C<sub>13</sub>H<sub>27</sub> dargestellt. Bei den höheren Gliedern versagte die Darstellungsmethode. Die ersten 4 Glieder der Reihe II waren in vitro gegen Staphylococcus aureus ziemlich stark baktericid, aber gänzlich unwirksam gegen E. coli; die höheren Glieder waren auch gegen St. aureus unwirksam.



Versuche: Die Darst. der Verb. der Reihe I erfolgte durch Umsetzung von Cyclopentanon mit GRIGNARD-Verbindungen. Das 1-n-Heptylcyclopentanol konnte nur unter sehr großen Schwierigkeiten rein gewonnen werden, da das als Nebenprod. entstehende Tetradecan prakt. das gleiche Siedeverh. zeigt. Die Carbinole wurden durch ihre Ester mit p-Nitrobenzoesäure u. 3.5-Dinitrobenzoesäure charakterisiert. — Zur Darst. der Phenole vom Typ II dienten die Methoden von HUSTON-HEDRICK (C. 1938. II. 1583) u. WELSH-DRAKE (C. 1938. I. 2539), die in diesen Fällen gleiche Ergebnisse lieferten. Sie liefern bei der Bromierung in Chlf. oder Ligroin die 2.6-Dibromphenolderiv., die aus verd. A. krist. erhalten wurden. — Die Verb. der Reihe I sind bis auf das 1. Glied (R = CH<sub>3</sub>) farblose Fll. von pfefferminzähnlichem Geruch. — 1-Methylcyclopentanol, Kp.<sub>760</sub> 134°, Kp.<sub>300</sub> 110°, Kp.<sub>100</sub> 81°, F. 36°, D.<sup>50</sup> 0,8935; (Oberflächenspannung) γ<sup>50</sup> 26,45; (Parachor) P<sup>50</sup> 254,2. p-Nitrobenzoat, F. 83°; 3.5-Dinitrobenzoat, F. 115,5°. — 1-Athylcyclopentanol, Kp.<sub>760</sub> 152,5°, Kp.<sub>300</sub> 125°, Kp.<sub>100</sub> 96,5°, Kp.<sub>20</sub> 74,5°, F. —10°; D.<sup>0</sup> 0,9354; D.<sup>25</sup> 0,9149; D.<sup>50</sup> 0,8930; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4494; γ<sup>25</sup> 30,08; γ<sup>50</sup> 27,40; P<sup>25</sup> 292,2; P<sup>50</sup> 292,5. p-Nitrobenzoat, F. 52,5°; 3.5-Dinitrobenzoat, F. 108,3°. — 1-n-Propylcyclopentanol, F. —37,5°, Kp.<sub>760</sub> 173,5°, Kp.<sub>300</sub> 143,5°, Kp.<sub>100</sub> 115°, Kp.<sub>20</sub> 83, Kp.<sub>5,5</sub> 71°. D.<sup>0</sup> 0,9222; D.<sup>25</sup> 0,9040; D.<sup>50</sup> 0,8805; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4502; γ<sup>25</sup> 29,17; γ<sup>50</sup> 26,76; P<sup>25</sup> 330,5; P<sup>50</sup> 331,1. p-Nitrobenzoat, F. 59,5°; 3.5-Dinitrobenzoat, F. 82°. — 1-n-Butylcyclopentanol, Kp.<sub>760</sub> 193°, Kp.<sub>300</sub> 163°, Kp.<sub>100</sub> 133°, Kp.<sub>20</sub> 99°, Kp.<sub>5</sub> 86°; D.<sup>0</sup> 0,9144; D.<sup>25</sup> 0,8957; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4535. p-Nitrobenzoat, F. 31°; 3.5-Dinitrobenzoat, F. 75,3°. — 1-n-Hexylcyclopentanol, Kp.<sub>760</sub> 235,5°, Kp.<sub>300</sub> 200,5°, Kp.<sub>100</sub> 166,5°, Kp.<sub>20</sub> 124°, Kp.<sub>5</sub> 114°; D.<sup>0</sup> 0,9082; D.<sup>25</sup> 0,8903; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4562. 3.5-Dinitrobenzoat, F. 86,5°. — 1-n-Heptylcyclopentanol, Kp.<sub>760</sub> 250,3°, Kp.<sub>300</sub> 221°, Kp.<sub>100</sub> 179,5°, Kp.<sub>20</sub> 136,5°, Kp.<sub>5</sub> 122°; D.<sup>0</sup> 0,9075; D.<sup>25</sup> 0,8890; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4568. p-Nitrobenzoat, F. 26°; 3.5-Dinitrobenzoat, F. 76,8°. — 1-n-Octylcyclopentanol, Kp.<sub>760</sub> 267,5°, Kp.<sub>300</sub> 233°, Kp.<sub>100</sub> 198°, Kp.<sub>20</sub> 151,5°, Kp.<sub>5</sub> 135,5°; D.<sup>0</sup> 0,8989; D.<sup>25</sup> 0,8810; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4581; F. —17,5°. 3.5-Dinitrobenzoat, F. 77°. — 1-n-Decylcyclopentanol, Kp.<sub>7</sub> 133°. D.<sup>0</sup> 0,8906; D.<sup>25</sup> 0,8728; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4590; F. —18°. 3.5-Dinitrobenzoat, F. 78°. — 1-n-Dodecylcyclopentanol, F. 2°, Kp.<sub>3</sub> 142,5°; D.<sup>25</sup> 0,8626; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4574.

3,5-Dinitrobenzoat, F. 81,3°. — 1-n-Tetradecylcyclopentanol, F. 16,2°, Kp.<sub>2</sub> 164,5°; D.<sub>4</sub><sup>20</sup>, 0,8556; n<sub>D</sub><sup>25</sup>, 1,4570. 3,5-Dinitrobenzoat, F. 81,5°. — p-[1-Methylcyclopentyl]-phenol, F. 95,5°. — p-[1-Athylcyclopentyl]-phenol, F. 96,3°, Kp.<sub>2,5</sub> 137°. 2,6-Dibromderiv., F. 97°. — p-[1-n-Propylcyclopentyl]-phenol, F. 67,5°, Kp.<sub>2</sub> 135°. 2,6-Dibromderiv., F. 104,5°. — p-[1-n-Butylcyclopentyl]-phenol, F. 57,5°, Kp.<sub>2</sub> 151°. 2,6-Dibromderiv., F. 69°. — p-[1-n-Hexylcyclopentyl]-phenol, F. 61,8°, Kp.<sub>2,1</sub> 163°. — p-[1-n-Heptylcyclopentyl]-phenol, F. 53,3°, Kp.<sub>2,5</sub> 174,5°. — p-[1-n-Octylcyclopentyl]-phenol, F. 42,8°. (J. Amer. chem. Soc. 66. 409—12. März 1944. Baton Rouge, La., Louisiana State Univ.) OHLE. 1870

Rudolf Criegee, *Ein neuer Weg in die Cyclodecanreihe*. Beim Erhitzen der aus Dekalinperoxyd (I) durch Acetylierung u. Benzoylierung erhaltenen Derivv. II u. III (vgl. C. 1945. I. 649) erfolgt durch Einlagerung eines O-Atoms der Peroxydgruppe zwischen die C-Atome 9 u. 10 Bldg. der Ester IV u. V. Die alkal. Verseifung dieser Ester führt nun nicht zu dem Halbacetat VI, sondern zum isomeren Cyclodecanol-(1)-on-(6) (VII), das neben dem Acetat (VIII) u. Benzoat (IX) auch ein Oxim (X) zu bilden vermag. Auch der aus VII mit methanol. HCl gewonnene Methyläther (XI) gehört auf Grund seines UV-Spektr. u. der Oximbildg. dieser Reihe an. Die weitere Identifizierung von VII erfolgte durch Red. mit Na-Amalgam, die zu den beiden stereoisomeren Cyclodecandiolen-(1,6) führte. — Über eine ähnliche, unter Wanderung eines O-Atoms bei der Benzoylierung von Tritylperoxyd erfolgende Umlagerung vgl. WIELAND u. MATER (C. 1931. II. 49).

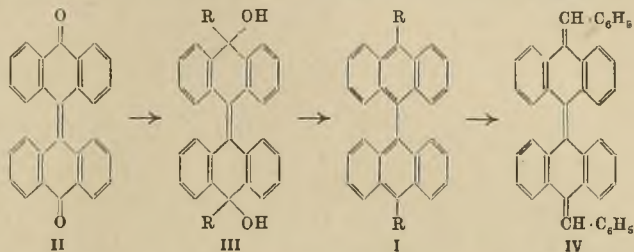


Versuche: II, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, aus I mit Acetanhydrid u. einer Spur konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 0°, Öl, Kp.<sub>0,02</sub> 86—92° (nicht ganz rein); beim Erhitzen Zers.; langsame Umwandlung zu IV. — Acetat des 1-Oxy-1,6-oxidocyclodecans (IV), C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, durch Erhitzen von rohem II in Acetanhydrid am Rückfluß oder durch Erhitzen beider Komponenten auf 110°, aus CH<sub>3</sub>OH sechseckige Prismen, F. 104,5°. Benzoat (V), C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, aus III (F. 67—68°) beim Erhitzen in Pyridin unter Zusatz von salzsaurem Pyridin u. Abscheidung durch Eingießen in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder aus I durch Erhitzen mit Benzoylchlorid in Pyridin, aus CH<sub>3</sub>OH Prismen, F. 96—97°; Umlagerung auch ohne Lösungsm. durchführbar. — Cyclodecanol-(1)-on-(6) (VII), C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, durch Verseifung von IV oder V mit methanol. KOH, nach Neutralisieren Extraktion mit CHCl<sub>3</sub>, aus PaE. Prismen, F. 70°. — Acetat VIII, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, aus VII mit Acetylchlorid in Pyridin, Öl, Kp.<sub>0,15</sub> 108°. Oxim, C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N, aus 50% ig. Methanol, F. 85°. — Benzoat IX, C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, aus VII mit Benzoylchlorid in Pyridin, aus verd. Methanol Nadelchen, F. 61°. Oxim, C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N, aus verd. Methanol, F. 101—102°. — Oxim X, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, durch Umsetzung von VII mit Hydroxylaminhydrochlorid in wss. Na-Acetat, aus Bzl. Nadeln, F. 111—112°. — Cyclodecanol-(1)-on-(6)-methyläther (XI), C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, aus VII mit methanol. HCl + geglühtem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder aus IV bzw. VIII u. methanol. HCl, Kp.<sub>12</sub> 125—129°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,001; Absorptionsmaximum im UV-Gebiet bei 2900 Å. Oxim, C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N, aus Bzl., F. 91—92°. — Cyclodecandiol-(1,6), C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, durch Red. von VII mit Na-Amalgam unter Durchleiten von CO<sub>2</sub> u. Extraktion mit Chlf., aus Bzl., Essigester u. Chlf., F. 145—147°; keine Depression mit der aus dem Diketon erhaltenen Verb. (vgl. HÜCKEL, Liebigs Ann. Chem. 474. [1929.] 121, u. PLATTNER u. HULSTAMP, C. 1944. II. 743). Aus den Mutterlaugen über das Acetat (F. 104—105°; aus Methanol) das Isomere, aus Essigester Prismen, F. 151°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 77. 722—26. 1944. Karlsruhe, TH, Chem. Inst.) ZOPFF. 1980

Alexander Schönberg und Abdel Fattah Aly Ismail, *Eine bequeme Methode zur Darstellung von Dianthrachinon*. Die Einwirkung von Pyridin auf Dianthranol und Dianthron. 1. Mitt. Dianthranol (I), C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, aus Dianthron (II) in sd. alkoh. KOH u. Ansäuern der kalten Lsg. mit eiskalter HCl, aus A. Kristalle; Ausbeute quantitativ. — Dianthrachinon, C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, aus II mit p-Benzochinon in Aceton bei Zimmertemp., aus Xylol, F. 300°; Chinhydron aus der aceton. Mutterlauge, F. 170°. — Pyridin-I-Komplex, C<sub>38</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus I oder II in sd. Pyridin als gelber kristalliner Nd., F. 190°, unter Gasentw. (Pyridin); nach dem Abdest. des Pyridins hinterbleibt I, F. 229°. II, C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, aus Vorst. mit sd. alkoh. HCl, aus Bzn. (Kp. 100—150°), F. 250°. (J. chem. Soc. [London] 1944. 307. Cairo, Ägypten, Fouad I. Univ.) GOLD. 2800



Alexander Schönberg und Abdel Fattah Aly Ismail, *Untersuchungen in der Anthracenreihe*. 2. Mitt. Die Einwirkung von Grignard-Verbindungen auf Dianthrachinon. Neue Derivate von 9.9'-Dianthranyl. (1. vgl. vorst. Ref.) Zur Prüfung auf ihre carcinogene Wirksamkeit werden einige Derivv. des Dianthranyl (I) dargestellt. — Die Umsetzung von Dianthrachinon (II) mit GRIGNARD-Verbb. liefert die Dioxydianthranene III, die durch Pyrolyse oder durch Behandeln mit Eisessig u. Essigsäureanhydrid in die I übergehen (vgl.



auch C. 1936. I. 2545). Abweichend von der beschriebenen Reaktionsfolge entsteht aus 10.10'-Dioxy-10.10'-dibenzylidianthranen (III, R =  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ) mit Eisessig u. Essigsäureanhydrid unter Abspaltung von W. 10.10'-Dibenzylidendianthranen (IV).

Versuche: 10.10'-Dioxy-10.10'-diphenylidianthranen,  $\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{O}_2$ , aus II u.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  in sd. Bzl. + Ae., aus Essigester u. Toluol prismat. Kristalle, F.  $>300^\circ$  (Zers.); in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  blaugrün. 10.10'-Diphenyl-9.9'-dianthranyl,  $\text{C}_{40}\text{H}_{26}$ , aus Vorst. mit wenig Essigsäureanhydrid in sd. Eisessig oder im Vakuum im sd. Hg-Bad, aus Bzl. oder Toluol gelbe Kristalle, F.  $>300^\circ$ ; in Bzl. blauviolette Fluoreszenz. 10.10'-Dioxy-10.10'-di-[o-chlorphenyl]-dianthranen,  $\text{C}_{40}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Cl}_2$ , aus Xylol prismat. Kristalle, F.  $>300^\circ$  (Zers.); in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  blaugrün. 10.10'-Di-[o-chlorphenyl]-9.9'-dianthranyl,  $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{Cl}_2$ , aus Bzl. gelbe Kristalle, F.  $>300^\circ$ ; dunkelgrüne Fluoreszenz. 10.10'-Dioxy-10.10'-di-[ $\alpha$ -naphthyl]-dianthranen,  $\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{O}_2$ , aus Xylol, F.  $>300^\circ$ ; in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  grünblau. 10.10'-Di-[ $\alpha$ -naphthyl]-9.9'-dianthranyl,  $\text{C}_{48}\text{H}_{30}$ , aus Toluol gelbe Kristalle, F.  $>300^\circ$ ; grüne Fluoreszenz. 10.10'-Dioxy-10.10'-dibenzylidanthranen,  $\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{O}_2$ , aus Bzl. gelbe Kristalle, F.  $300^\circ$  (Zers.); in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  grün. IV,  $\text{C}_{42}\text{H}_{28}$ , aus Vorst. mit Essigsäureanhydrid in sd. Eisessig, aus Bzl. gelbe Kristalle, dunkeln bei  $230^\circ$ . (J. chem. Soc. [London] 1945. 201—02. Abbasia-Cairo, Ägypten, Fouad I. Univ.) GOLD. 2800

J. W. Cook und R. Schoental, *Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe*. 30. Mitt. Synthese von Chrysenolen (29. vgl. C. 1947. 857) Im Rahmen der Unters. über die biochem. Oxydation des Chrysens (I) werden für Vergleichszwecke 1-, 3-, 4- u. 6-Oxychrysen (II, III, IV u. V) hergestellt, die noch unbekannt waren. — Während die Ring-erweiterung von 1.2-Benzfluorenon (VI) mit Diazomethan (vgl. z. B. SCHULTZ u. Mitarbeiter, C. 1942. I. 1626) nur in geringer Ausbeute den  $\text{CH}_3$ -A-ther von III liefert, kann das II-Acetat aus 2-[2'-Naphthyl]-phenyleisigsäure (VII) mit  $\text{ZnCl}_2$  erhalten werden. VII entstand aus  $\alpha$ -Chrysensäure (VIII) nach der ARNDT-EISSERT-Reaktion. Das Säurechlorid der VIII, das leicht in VI übergeht, liefert glatt 2-[2'- $\omega$ -Diaoacetylphenyl]-naphthalin (IX). IX zers. sich je nach den Versuchsbedingungen unter N-Abspaltung u. Bldg. von 2-Oxychrysen (X) bzw. der Verb. XI. — III u. V konnten aus 3- bzw. 6-Keto-3.4.5.6-tetrahydrochrysen (XII u. XIII) durch Dehydrieren mit Pd-Schwarz erhalten werden (vgl. auch WILDS u. SHUNK, C. 1945. I. 771). XII entstand aus 1-Keto-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren (XIV) durch Umsetzung mit  $\gamma$ -Bromcrotonsäuremethyl ester nach Art der REFORMATSKI-Rk. u. Cyclisieren des nach der Isomerisation erhaltenen Methyl esters der  $\gamma$ -[1-Phenanthryl]-buttersäure (XV) mit wasserfreier HF (vgl. FIESER u. HERSEBERG, C. 1939. II. 1486). IV konnte durch Kondensation von  $\beta$ -[m-Methoxyphenyl]-äthylmagnesiumchlorid mit  $\alpha$ -Tetralon über das Carbinol XVI neben Tetrahydro- u. Oktahydrodinaphthyl erhalten werden. Besser verlief die Darst. unter Anlehnung an die PSCHORRSche Phenanthrensynth. (vgl. WEITZENBÖCK u. LIEB, Mh. Chem. 33. [1912.] 549) durch Kondensation von 2-Nitro-5-methoxybenzaldehyd mit 1-Naphthyleisigsäure zu XVII, Ring-schluß des entsprechenden Amins mittels der Diazo-Rk. u. Decarboxylierung der erhaltenen 4-Methoxychrysen-1-carbonsäure (XVIII).

Versuche: 2-Methoxychrysen,  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}$ , aus VI u.  $\text{CH}_2\text{N}_2$  in Ae. u. Methanol bei Zimmertemp. u. Filtrieren der Lsg. des Verdampfungsrückstandes in PAe. durch eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule; aus der untersten violettfluoreszierenden Fraktion aus Bzl. + PAe., F.  $126$ — $127^\circ$  (vgl. NEWMAN u. CATHCART, C. 1941. II. 1737); Pikrat, F.  $165$ — $166^\circ$ ; 2.7-Dinitroanthrachinonverb.,  $\text{C}_{33}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2$ , aus Xylol F.  $230$ — $231^\circ$ . —  $\alpha$ -Chrysensäurechlorid (XIX), aus VIII vom F.  $189$ — $190^\circ$  (aus Bzl.) (vgl. GRAEBE u. HÖNIGSBERGER, Liebigs Ann. Chem. 311. [1900.] 257) in Bzl. mit  $\text{SOCl}_2$  bei  $40$ — $50^\circ$ , als Öl; VIII in sd.  $\text{SOCl}_2$  liefert VI. — IX,  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ , aus XIX in Bzl. mit äther.  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , gelbe Nadeln, F.  $131$ — $131,5^\circ$ .

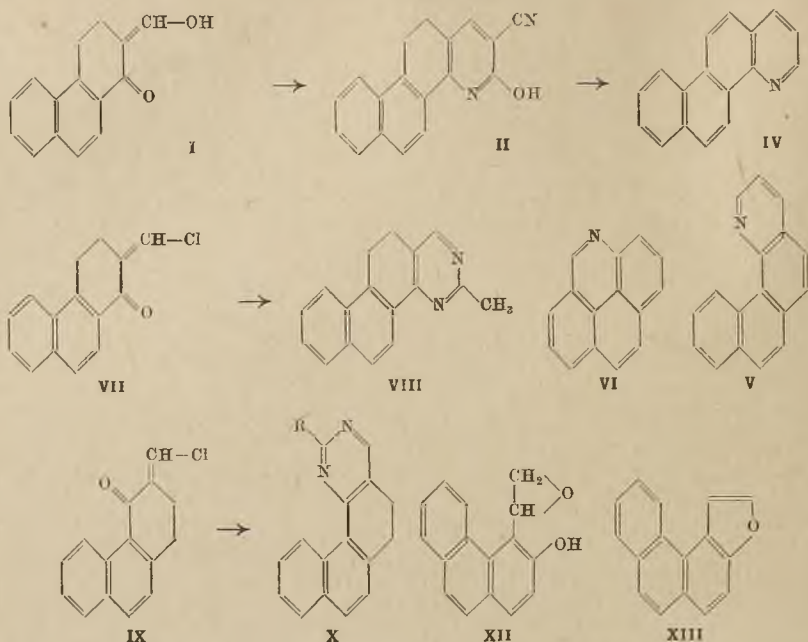




aus Bzl., F. 155—156° (vgl. BACHMANN u. STRUYE, C. 1941. I. 1163). — XII, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O, aus XV mit wasserfreier HF, nach der Sublimation im Vakuum aus Bzl. Blättchen, F. 227—228°. — III, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O, aus XH mit Pd in sd.  $\alpha$ -Methylnaphthalin, nach der Sublimation bei 170—190/0,2 mm aus Bzl. Blättchen, F. 281—283°; in Mesitylen werden nur Spuren erhalten; *Acetylverb.*, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, aus Bzl. Nadeln, F. 235—236°; *Methyläther*, C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O, aus Bzl. + P.Ae. Blättchen, F. 167—168°; 2,7-Dinitroanthrachinonverb., C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Xylol, F. 283—284,5°. —  $\beta$ -[*m*-Methoxyphenyl]-äthylchlorid, aus dem entsprechenden Alkohol mit SOCl<sub>2</sub> u. Dimethylanilin. — XVI, aus der GRIGNARD-Verb. des Letztgenannten mit  $\alpha$ -Tetralon in Ae. bei 0°, Kp.<sub>0,5</sub> 175—185°, neben 1,1'-Dioxy-1,2,3,4,1',2',3',4'-oktahydro-1,1'-dinaphthyl, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, Prismen vom F. 191,5—192,5°, u. 3,4,3',4'-Tetrahydro-1,1'-dinaphthyl, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>, als hochsd. Fraktion, Kp.<sub>0,5</sub> 200°, aus A., F. 140—141°. — 4-Methoxychrysen (XXII), C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O, aus rohem XVI mit KHSO<sub>4</sub> bei 170° u. Behandeln des Reaktionsprod. vom Kp.<sub>0,5</sub> 160—170° mit AlCl<sub>3</sub> in sd. CS<sub>2</sub>, nach dem Chromatographieren aus Bzl., F. 245—247°; 2,7-Dinitroanthrachinonverb., F. ca. 250°. — 2-Nitro-5-methoxy- $\alpha$ -1'-naphthylzimtsäure (XVII), C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N, aus 1-naphthyl-essigsäurem Na mit 2-Nitro-5-methoxybenzaldehyd in Essigsäureanhydrid mit ZnCl<sub>2</sub> bei 120—130°, aus Toluol + A. cremefarbene rhomb. Kristalle, F. 218,5—219,5°, neben einem durch Ae. extrahierbaren Prod., aus A. dunkelrote Nadeln, F. 160—161°. — 2-Amino-5-methoxy- $\alpha$ -1'-naphthylzimtsäure (XXIII), C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N, durch Red. von XVII in verd. NH<sub>3</sub> mit FeSO<sub>4</sub> u. Fällen des ammoniakal. Extrakts mit Essigsäure, aus A. Nadeln, F. 220—221°; *Hydrochlorid*, F. 246—247° (Zers.). — XVIII, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, durch Diazotieren von XXIII in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Zers. des erhaltenen gelben Nd. mit A. u. Soda, aus Bzl. u. Methanol gelbliche Nadeln, F. 244—245°; *Methylester*, C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, aus Methanol Nadeln, F. 172—173°. — XXII, C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O, aus XVIII mit Cu-Chromit in Chinolin bei 230—250°, aus Bzl. Blättchen, F. 250—251°; 2,4-Dinitroanthrachinonderiv., C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Xylol, F. 240—241°. — IV, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O, aus XXII mit HBr (D. 1,7) in sd. Eisessig, nach der Sublimation aus Bzl. Nadeln, F. 273—275°; *Acetat*, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, aus Bzl. Nadeln, F. 229—230°. — 4-Methoxy-1,2-chrysinon, C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, durch Oxydation von XXII mit Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in Eisessig, nach dem Chromatographieren der Benzollsg. des mit W. gefällten Reaktionsprod. aus Bzl. dunkelrote Nadeln, F. 233—234°, neben 4-Methoxy-3,6-chrysinon(?) C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, nach der Sublimation im Hochvakuum aus Bzl., F. 239—240° (J. chem. Soc. [London] 1945. 288—93. Mai. Glasgow, Univ.) GOLD. 2950

J. W. Cook und W. H. S. Thomson, *Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe*. 31. Mitt. *Einige Stickstoffanaloga von Chrysen, Pyren und 3,4-Benzphenanthren*. (30. vgl. vorst. Ref.) Zur Prüfung auf ihre inhibierende Wirksamkeit auf das Tumorenwachstum werden N enthaltende polycycl. Ringsysteme aufgebaut (vgl. auch BORSCH u. Mitarbeiter C. 1942. II. 526; FIESER u. HERSHBERG, C. 1940. II. 2750; MOSETIG u. KRÜGER C. 1939. I. 2763). 2-Oxymethylen-1-keto-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (I) liefert mit Cyanacetamid 5-Oxy-4-cyan-1,2-dihydro-6-azachrysen (II) (vgl. auch BASU u. BANERJEE, C. 1935. II. 851), das durch Hydrolyse u. Decarboxylierung u. Aromatisierung des aus dem entstandenen 5-Oxy-1,2-dihydro-6-azachrysen (III) erhältlichen Chlorids in 6-Azachrysen (IV) übergeht. IV konnte auch nach SKRAUP aus 1-Aminophenanthren erhalten werden; analog entstand aus 4-Aminophenanthren 3,4-Benz-5-azaphenanthren (V). 4-Acylaminophenanthrene konnten mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu 1-Azapyren (VI) u. seinen Deriv. dehydratisiert werden (vgl. auch MORGAN u. WALLS, J. chem. Soc. [London] 1931. 2447); VI soll mit dem von VONGERICHTEN (Ber. dtsh. chem. Ges. 34. [1901.] 767) beschriebenen Thebenidin ident. sein. — 2-Chlormethylen-1-keto-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (VII) liefert bei der Kondensation mit Acetamidin 5-Methyl-1,2-dihydro-4,6-diazachrysen (VIII) u. das isomere 3-Chlormethylen-1-keto-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (IX) mit Formamidin u. Acetamidin die 3,4-Benz-9,10-dihydro-5,7-diazaphenanthrene (X, R = H u. CH<sub>3</sub>), die gleichfalls aromatisiert werden konnten. Zur Prüfung der Tautomerieverhältnisse bei o-Oxyaldehyden der Phenanthrenreihe wurde der 3-Oxy-4-phenanthraldehyd (XI) mit Diazomethan methyliert. Dabei konnte eine Verb. der Konst. XII isoliert werden, die mit alkoh. HCl offenbar in Naphtha[1',2':4,5]-cumaron (XIII) übergeht.

Versuche: I, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, aus 1-Keto-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren u. Ameisensäureäthylester in Toluol mit Na bei Zimmertemp., aus der wss. Schicht des Zersetzungs-gemisches durch Ansäuern mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aus Methanol strohgelbe Kristalle, F. 84—85°; *Methyläther*, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, mit CH<sub>3</sub>N<sub>2</sub> in Ae., aus Methanol Platten, F. 96—97°. — VII, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>OCl, aus I mit SOCl<sub>2</sub> u. Extrahieren des mit W. erhaltenen Zersetzungsprod. mit P.Ae. aus A. u. P.Ae. Platten, F. 106—107°. — 2-Aminomethylen-1-keto-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>ON, aus VII in Chlf. mit NH<sub>3</sub>, aus Bzl. rote Nadeln, F. 147—148°. — 3-Oxymethylen-1-keto-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, aus 4-Keto-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren, wie für I beschrieben, aus P.Ae. gelbe Plättchen, F. 39—41°;

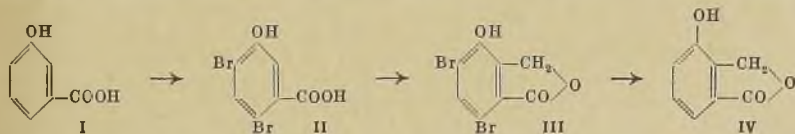


*Methyläther*,  $C_{16}H_{14}O_2$ , aus Aceton gelbe Nadeln, F. 110–112°. — IX,  $C_{15}H_{11}OCl$ , wie VII, zum Schluß auf dem Wasserbad, aus PAe. grünliche Platten, F. 94–96°. — II,  $C_{18}H_{12}ON_2$ , aus I mit Cyanacetamid in wss. A. in Ggw. von Piperidin bei 40°, mehrfach aus Eisessig krist., gelbe Nadeln, F. 364–366°. — 5-Oxy-1.2-dihydro-6-azachrysen-4-carbonsäure (XIV),  $C_{18}H_{13}O_3N$ , aus II mit HCl (D. 1,19) im Rohr bei 150°, aus Äthylenglykolmonomethyläther gelbe Nadeln, F. 324–325°. — 5-Methoxy-1.2-dihydro-6-azachrysen-4-carbonsäuremethylester,  $C_{20}H_{17}O_3N$ , aus XIV mit äther.  $CH_2N_2$ , aus A. Nadeln, F. 118 bis 120°. — III,  $C_{17}H_{13}ON$ , aus XIV durch Decarboxylieren bei 340–350°, nach dem Sublimieren bei 200°/0,2 mm neben 5-Oxy-6-azachrysen (XV), oder in 90%ig. Ausbeute aus II mit rauchender HCl im Rohr bei 170–180°, aus Methanol gelbe Prismen, F. 275–276°; das Na-Salz vom F. 526–528° liefert mit Dimethylsulfat, aber nicht mit  $CH_2N_2$  oder  $CH_3J$  eine nicht näher untersuchte Verb., aus Aceton grünelbe Rhomben, F. 211–212°; Acetylverb.,  $C_{19}H_{15}O_2N$ , aus A. Nadeln mit blauer oder violetter Fluoreszenz, F. 145 bis 147°; Benzoylverb.,  $C_{24}H_{17}O_2N$ , aus A. Nadeln, F. 209–210°. — XV,  $C_{17}H_{11}ON$ , aus III mit Pd-Schwarz bei 290–300°, später bei 350°, aus A. Nadeln, F. 355–365° (Zers.); Acetat,  $C_{19}H_{13}O_2N$ , aus A. Nadeln, F. 149–151°. — 5-Chlor-6-azachrysen (XVI),  $C_{17}H_{10}NCl$ , aus XV mit  $PCl_5$  in Chlorbenzol bei 150°, aus Essigsäure Blättchen, F. 179–180°. — 5-Chlor-1.2-dihydro-6-azachrysen (XVII),  $C_{17}H_{12}NCl$ , aus III mit  $POCl_3$  im Rohr bei 175° (7 Std.), aus verd. Essigsäure große Platten, F. 115–116°. — IV,  $C_{17}H_{11}N$ , aus XVI mit Pd-Schwarz in sd. Tetralin, gereinigt über das Pikrat, aus wss. Aceton u. Hexan Prismen, F. 137–138°; Pikrat,  $C_{23}H_{14}O_7N_4$ , aus A. gelbe Nadeln, F. 256–258°. IV, analog aus XVII, oder aus 1-Aminophenanthren in konz.  $H_2SO_4$  mit Glycerin u. Nitrobenzol in Ggw. von  $FeSO_4$  bei 145°, Entfernen des Nitrobenzols u. Fällen des Hydrochlorids mit NaCl. — 4-Aminophenanthren (XVIII), aus 4-Keto-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenoxim in Eisessig u. Essigsäureanhydrid durch Einleiten von trockenem HCl u. Fällen der wss. Lsg. des als Nd. entstandenen Hydrochlorids mit  $NH_3$ , F. 63–64°. — V,  $C_{17}H_{11}N$ , aus dem Letztgenannten mit Glycerin u. m-Nitrobenzolsulfonsäure in sd. 50%ig.  $H_2SO_4$ , nach dem Reinigen über das Hydrochlorid, aus Methanol Platten, F. 95–96°; Pikrat,  $C_{23}H_{14}O_7N_4$ , aus Methanol gelbe Plättchen, F. 200–201°. — 4-Formylaminophenanthren,  $C_{15}H_{11}ON$ , aus A. Nadeln, F. 208–210°. Hieraus VI,  $C_{16}H_9N$ , mit  $P_2O_5$  in Xylol bei 160° u. Fällen der wss. Lsg. des Nd. mit  $NH_3$ , nach der Reinigung über das Pikrat Nadeln, F. 157 bis 159°; Pikrat,  $C_{21}H_{14}O_8N_4$ , aus Essigsäure, F. 250–253° nach vorherigem Erweichen. — 2-Methyl-1-azapyren,  $C_{18}H_{11}N$ , analog aus 4-Acetaminophenanthren vom F. 198–200°, aus Hexan dicke rhomb. Platten, F. 139–141°; Pikrat,  $C_{22}H_{16}O_7N_4$ , aus A. orange-gelbe Nadeln, F. 240–241°. — 2-Phenyl-1-azapyren,  $C_{21}H_{13}N$ , aus Benzaminophenanthren vom



F. 216—218° (erhalten aus XVIII mit Benzoylchlorid in Pyridin, neben 4-Dibenzoylaminophenanthren, C<sub>28</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, F. 190—192°, aus A. Nadeln, F. 143—144°; *Pikrat*, C<sub>27</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, aus A. goldgelbe Blättchen, F. 256—258°. — 1-Oxy-2-phenanthraldehyd, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, aus I in alkoh. Na-Äthylat mit Acetamidinhydrochlorid bei Zimmertemp. (!) u. Extrahieren des nach dem Verdünnen mit W. erhaltenen Nd. mit PAe., aus PAe. gelbe Platten, F. 125—127°; *Oxim*, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, aus PAe. bräunliche Nadeln, F. 188—189°. Bei 100° (2 Std.) entsteht wenig 1-Keto-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren. — VIII, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>, aus VII u. Acetamidinhydrochlorid in A. mit Na-Äthylat auf dem Wasserbad, nach der Zers. mit verd. HCl u. Fällen mit NH<sub>3</sub> aus PAe. u. Hexan Plättchen, F. 142—143°; *Pikrat*, C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>, aus A. gelbes mikrokristallines Pulver, F. 225—227° (Zers.). — 5-Methyl-4.6-diazachrysen, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, aus VIII mit Pd-Schwarz bei 200—250°, aus A. grünelbe Blättchen, F. 196—197°; *Pikrat*, C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>, aus A. orange Prismen, F. 230—231° (Zers.). — X (R = H), C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, aus IX mit Formamidinhydrochlorid, wie für VIII beschrieben, u. Reinigen der benzol. Lsg. durch Filtrieren durch eine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule, aus PAe. Prismen, F. 70—71°; *Pikrat*, C<sub>22</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>, aus A. tiefgelbe Prismen, F. 238—239° (Zers.). — 3.4-Benz-5.7-diazaphenanthren, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>, aus X (R = H) mit Pd-Schwarz bei 200° unter CO<sub>2</sub> u. Sublimieren bei 140°/0,3 mm, aus A. u. Hexan Rhomben, F. 155—156°; *Pikrat*, C<sub>22</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>, gelbe Nadeln, F. 255—258° (Zers.). — 6-Methyl-3.4-benz-9.10-dihydro-5.7-diazaphenanthren (X, R = CH<sub>3</sub>), C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>, analog, aus PAe. oder Hexan Prismen, F. 102—103°; *Pikrat*, aus A. gelbe Nadeln, F. 216—217° (Zers.). — 6-Methyl-3.4-benz-5.7-diazaphenanthren, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, aus Hexan Nadeln, F. 133—134°; *Pikrat*, C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>, gelb, F. 217—219° (Zers.). — 3-Oxy-4-phenanthrylathylenoxyd (XII), C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, aus XI mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> in Ae. bei Zimmertemp., aus Bzl. + PAe. Blättchen, F. 152—153°. — XIII, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O, aus XII mit HCl in sd. wss. A. u. Sublimieren bei 95°/3 mm, mikrokristallines Pulver, F. 114—115°. (J. chem. Soc. [London] 1945. 395—99. Juni.) GOLD. 2950

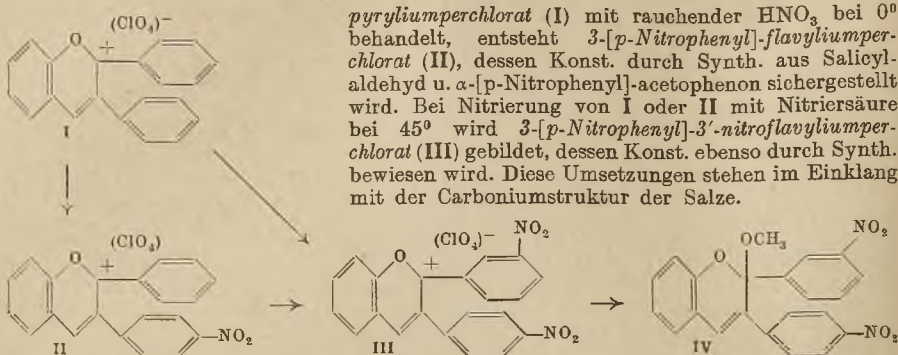
C. A. Buehler, Troy A. Powers und Julian G. Michels, *Die Einwirkung von Formaldehyd auf m-Oxybenzoesäure*. I. Mitt. *m-Oxybenzoesäure* gibt bei der Einw. von CH<sub>2</sub>O in Ggw. von HCl u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei ~20° 2 Kondensationsprodd. mit den FF. 175 u. 254°, von denen sich das eine als 4-Oxyphthalid (IV) erwiesen hat. Die phenol. OH-Gruppe wurde durch Verätherung u. Methylierung nachgewiesen; bei der Oxydation des Methyläthers entstand 3-Methoxyphthalsäure. Schließlich wurde IV auch auf folgendem Wege erhalten:



IV, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, direkt aus I oder aus III mit RANEY-Ni bei 150—200°/500 lbs H<sub>2</sub>-Druck in 3 Std., aus W., F. 254°; gibt beim Erhitzen mit Resorcin-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Fluoreszenz, aber keine Farb-Rk. mit FeCl<sub>3</sub> u. keinen Nd. mit alkoh. AgNO<sub>3</sub>-Lösung. — 4-Methoxyphthalid, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, aus IV mit Dimethylsulfat u. NaOH; aus W., F. 127°. — 4-Äthoxyphthalid, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, aus verd. A., F. 170°. — 4-Acetoxyphthalid, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, aus W., F. 96—97°. — 3-Methoxyphthalsäure, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>, aus dem Methyläther von IV durch Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> in nKOH bei 60—70°, aus Bzl. + A. (10 : 1) Kristalle, F. 167—168°. Dimethylester, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>, aus A. mit W., F. 73—74°. — 3-Oxy-4.6-dibrombenzoesäure (II), C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>, aus I in Eisessig mit Br<sub>2</sub> bei 50° in 2 Std.; aus W. Kristalle, F. 198—199°. — 3-Methoxy-4.6-dibrombenzoesäure, C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>, aus II mit Dimethylsulfat u. NaOH, aus CH<sub>2</sub>O mit W. Kristalle, F. 205°. — 4-Oxy-5.7-dibromphthalid (III), C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>, aus II mit CH<sub>2</sub>O, konz. HCl u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6 Std. bei 50—55°; aus Methanol mit W. Kristalle, F. 146°; Ausbeute 60%. (J. Amer. chem. Soc. 66. 417—18. März 1944. Knoxville, Tenn., Univ.) OHLE. 3061

C. F. H. Allen und A. Bell, *3-Amino-1.2.4-triazol*. Die Darst. erfolgt aus Aminoguanidincarboxylat (I) (vgl. C. 1946. I. 2036) über Aminoguanidinsulfat. — 68 g I werden mit einer Lsg. von 24,5 g konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 50 cm<sup>3</sup> W. 1 Std. auf dem Dampfbad erwärmt u. bei 15 mm eingedampft. Das weiße Sulfat wird mit 25 g 98—100%ig. Ameisensäure u. 2—3 Tropfen konz. HNO<sub>3</sub> 24 Std. auf dem Dampfbad erwärmt, der gebildete Sirup in 100 cm<sup>3</sup> W. bei 50° gelöst u. mit 25 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> behandelt. Die Lsg. wird eingedampft u. der Rückstand mit absol. A. extrahiert. Nach Verdampfen des A. wird das 3-Amino-1.2.4-triazol aus A. + Ae. umkrist., F. 153°; Ausbeute 20—25 g. (Org. Syntheses 26. 11—12. 1946.) TROFIMOW. 3153

R. L. Shriner und Robert Bruce Moffett, *Benzopyryliumsalze*. 4. Mitt. Nitrierung von 2.3-Diphenylbenzopyryliumperchlorat. (3. vgl. C. 1942. I. 2001.) Wird 2.3-Diphenylbenzo-



Versuche: Nach Zugabe von 3-Phenylflavylumperchlorat (I) zu rauchender  $\text{HNO}_3$  unter Kühlung, Gießen auf Eis, Lösen des Nd. in Ae. u. Zugabe von 72% ig.  $\text{HClO}_4$  wird 3-[p-Nitrophenyl]-flavylumperchlorat (II),  $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_9\text{NCl}$ , erhalten; gelb, F. 235—237° unter Zers. (Eisessig); Ausbeute 53,5%. 3-[p-Nitrophenyl]-flavylumferrichlorid,  $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_9\text{NCl}_2\text{Fe}$ , aus II in konz.  $\text{HCl}$  u.  $\text{FeCl}_3$ ; gelb, F. 137—138°. Wird  $\text{HCl}$  2 Std. in  $\alpha$ -[p-Nitrophenyl]-acetophenon, Salicylaldehyd, 72% ig.  $\text{HClO}_4$  u. Eisessig eingeleitet, scheidet sich II aus. — Wird II mit Nitriersäure zunächst unter Eiskühlung, dann bei 45° nitriert, auf Eis gegossen u.  $\text{HClO}_4$  zugegeben, werden 93% 3-[p-Nitrophenyl]-3'-nitroflavylumperchlorat (III),  $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{O}_9\text{N}_2\text{Cl}$ , erhalten; gelb, F. 258—258,5° unter Zers. (Eisessig + wenig  $\text{HClO}_4$  oder Essigsäure + Nitromethan). *Methoxyderiv.* (IV),  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_9\text{N}_2$ , aus III u. sd. Methanol; blaßgelbe krist. Platten, F. 177,5—178,5° ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). III entsteht zu 90,7% auch aus II u. Nitriersäure oder aus Salicylaldehyd in Essigsäure, 72% ig.  $\text{HClO}_4$  u. m-Nitro- $\alpha$ -[p-nitrophenyl]-acetophenon durch Einleiten von  $\text{HCl}$  in 60% ig. Ausbeute. (J. Amer. chem. Soc. 66. 301—02. Febr. 1944. Bloomington, Indiana Univ., Chem. Labor., u. Univ. of Illinois, Noyes Chem. Labor.) NITZSCHKE. 3211

F. Bergel, J. W. Haworth, A. L. Morrison und H. Rinderknecht, *Synthetische Analgetica*. I. Mitt. *Synthese von basischen Benzofuranderivaten und einigen 4-Phenylpiperidinverbindungen*. Vff. synthetisieren bas. Benzofuranderiv., um sie auf ihre analget. Wrkg. zu prüfen, da das Benzofurangerüst einen Teil des Morphinmol. darstellt. — Das K-Salz von  $\beta$ -Dimethylamino-2-oxy-4-methoxypropiofenon (I) gab mit einem  $\alpha$ -Halogenketon keine Cumaronderiv., mit  $\omega$ -Bromacetophenon wurden vielmehr nur  $\omega$ -Dimethylaminoacetophenon u. 2-Oxy-4-methoxyphenylvinylketon erhalten. Ebenso wurden 2-[ $\beta$ -Dimethylaminopropionyl]-5-methoxyphenoxyessigsäure u. ihr Äthylester bei der Rk. mit Na-Acetat u. Acetanhydrid zerstört. Dagegen konnte aus der Acetylverb. von I über die  $\alpha$ -Bromverb. nach Desacetylierung das instabile 2-Dimethylaminomethyl-6-methoxycumaron erhalten werden. — 7-Methoxy-2-acetylcumaron wurde nach MANNICH in 2-[ $\beta$ -Piperidinopropionyl]-7-methoxycumaron übergeführt. — Mit der Meth. von EISLEB (C. 1941. II. 2557) wurden die Isocumaronone 4-[2'-Oxyphenyl]-1-methylpiperidin-4-carbonsäurelacton u. seine 3'-Methoxyverb. aus den entsprechenden Phenylacetonitrilen gewonnen. Die zugehörigen Cumarone konnten daraus mit Alkylmagnesiumhalogeniden nicht erhalten werden, doch wurde 4-Acetyl-4-[2'-methoxyphenyl]-1-methylpiperidin (VIII) mit Na u. A. red., wobei nach Behandlung mit konz. HBr ein bas. Öl erhalten wurde, das sicher 2-Methyl-3,4'-spiro-[1'-methylpiperidin]-cumaron ist. — Aus 4-[2',3'-Dimethoxyphenyl]-1-methylpiperidin-4-nitril (X) konnte kein Keton dargestellt werden. — Beim Vers. der Darst. von prim. Aminen aus 4-Arylpiperidin-4-nitrilen wurde mit Na u. A. immer die CN-Gruppe abgespalten, im Fall von 4-[2'-Benzoyloxyphenyl]-1-methylpiperidin-4-nitril (IX) trat außerdem Debenzylierung ein. Die katalyt. Hydrierung von 4-Phenyl-1-methylpiperidin-4-nitril liefert hauptsächlich Bis-[4-phenyl-1-methylpiperidyl-(4)-methyl]-amin.

Versuche (Ausbeute in [ ]):  $\beta$ -Dimethylamino-2-acetoxy-4-methoxypropiofenonhydrochlorid (*Hydrochlorid der I-Acetylverb.*),  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{NCl}$ , F. 175° (A.), durch 1std. Kochen von 12,5 g Acetyl-päonol (2-Acetoxy-4-methoxyacetophenon) mit 2,4 g Paraformaldehyd (II) u. 5,4 g  $(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ ; [11,3 g]. — Entacetylierung durch 1std. Kochen mit  $\text{HCl}$ , Eindampfen, Aufnehmen in A. u. Zugabe von Ae. zu  $\beta$ -Dimethylamino-2-oxy-4-methoxypropiofenon (I)-Hydrochlorid,  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{NCl}$ , F. 166—167° (A.-Essigester); mit  $\text{FeCl}_3$  tiefrot. —  $\beta$ -Piperidino-2-oxy-4-methoxypropiofenonhydrochlorid,  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{NCl}$ , F. 188—189°, aus 1 g Päonol (2-Oxy-4-methoxyacetophenon), 0,5 g II u. Piperidinhydrochlorid in A. durch 6std. Kochen; aus Essigester-A. Nadeln; [1,4 g]. — Nach Lösen von



I-Hydrochlorid in wss. KOH, 3std. Kochen mit *o*-Bromacetophenon in A., Abdest., Eingießen in verd. NaOH, Ausäthern u. Zugabe von HCl wurde *o*-Dimethylaminoacetophenonhydrochlorid, F. 173—174° (Essigester-A.) erhalten; aus der NaOH ließ sich mit CO<sub>2</sub> ein Öl abscheiden, das ausgeäthert wurde u. mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin 2-Oxy-4-methoxyphenylvinylketon-2,4-dinitrophenylhydrazon, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, gab; F. 244—245°. — 2-[β-Dimethylaminopropionyl]-5-methoxyphenoxyessigsäureäthylesterhydrochlorid, C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>NCl, F. 149° (Essigester-A.), aus 5-Methoxy-2-acetylphenoxyessigsäureäthylester (aus NCl u. Bromessigester), II u. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH·HCl durch 2std. Kochen in C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. — 2-[β-Piperidinopropionyl]-5-methoxyphenoxyessigsäureäthylesterhydrochlorid, C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>O<sub>3</sub>NCl, F. 134°, wird ebenso gewonnen; aus A.-Essigester Prismen. — Analog wird 2-[β-Dimethylaminopropionyl]-5-methoxyphenoxyessigsäurehydrochlorid (III), C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>NCl, gewonnen; aus A. Nadeln, F. 197°. — 2-[β-Piperidinopropionyl]-5-methoxyphenoxyessigsäurehydrochlorid, C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>NCl, F. 183—184° (A.). — III konnte mit CH<sub>3</sub>COONa + Acetanhydrid nicht umgesetzt werden; im Falle der Rk. des III-Äthylesters konnte nach <sup>3</sup>/<sub>4</sub>std. Kochen u. Aufarbeiten nur eine stickstofffreie Verb. vom F. 112° isoliert werden. — α-Brom-β-dimethylamino-2-acetoxy-4-methoxypropiofenonhydrobromid, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>NBr<sub>2</sub>, F. 161°, aus 4,5 g I-Acetylverb. u. Br in Eisessig bei 40°, Vakuumdest. u. Waschen des viscosen Öls mit Ae.; aus A. Platten; [6,2 g]. — Hydrolyse mit 50%ig. HBr in A. nach 3 Std. zu α-Brom-β-dimethylamino-2-oxy-4-methoxypropiofenonhydrobromid, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>NBr<sub>2</sub>, aus A. Nadeln, F. 179°; mit FeCl<sub>3</sub> tiefrot. — 2-Dimethylaminomethyl-6-methoxycumaronhydrochlorid, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>NCl, F. 144—145°, aus 1 g vorst. Hydrobromids u. 8 g Soda durch kurzes Aufkochen in Aceton u. Zugabe von alkoh. HCl zum Filtrat; [0,4 g]. Pikrat, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub>, Nadeln, F. 123—124°. Beide Verbb. lassen sich nicht umkristallisieren, vielmehr polymerisieren bzw. zers. sie sich dabei. — 7-Methoxy-2-acetylcumaron, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, F. 92°, aus 10 g *o*-Vanillin in wss. KOH, 12 g Chloraceton u. absol. A. durch 4std. Kochen, Fällen mit W. u. Ausäthern; aus A. oder Leichtbenzin Nadeln; [10 g]. — 2-[β-Piperidinopropionyl]-7-methoxycumaronhydrochlorid, C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>NCl, F. 170—172° (absol. A.), aus 6 g vorst. Verb., 2 g II u. 4,5 g Piperidinhydrochlorid durch 6std. Kochen in A., Fällen mit Aceton u. Ae., Lösen in W., Zugabe von konz. Sodalsg., Ausäthern u. Überführung in das Hydrochlorid, da die Base sich auch im Hochvakuum nicht dest. läßt; [1,38 g Base aus dem Hydrochlorid]. Pikrat, C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub>, F. 158—159° (W.). — Azlacton von 2-Benzylloxybenzaldehyd, C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N, F. 167—169° (A.), aus 2-Benzylloxybenzaldehyd, Hippursäure, N-Acetat u. Essigsäureanhydrid durch 1std. Erhitzen auf dem Dampfbad u. Zugabe von A. u. W.; [63%]. — Daraus 2-Benzylloxyphenylbrenztraubensäure, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, F. 119—120° (50%ig. Essigsäure), durch 5std. Kochen mit 10%ig. NaOH unter N<sub>2</sub>, Zugabe von W., Sättigen mit SO<sub>2</sub>, Ausziehen des Filtrats mit Ae. u. Ansäuern mit 20%ig. HCl; [70%]. — 2-Benzylloxyphenylacetoneitril (IV), C<sub>15</sub>N<sub>13</sub>ON, F. 75—77° (Leichtbenzin), durch Überführung der vorst. Säure in ihr Oxim, Erwärmen des rohen Oxims mit Acetanhydrid, Eingießen auf Eis u. Ausäthern; [90%]. — Azlacton von 2-Methoxybenzaldehyd, C<sub>17</sub>N<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N, F. 154—156° (A.). — 2-Methoxyphenylacetoneitril (VII), F. 66—69°. — Azlacton von 2,3-Dimethoxybenzaldehyd, C<sub>18</sub>N<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N, F. 167—168° (A.). — Daraus 2,3-Dimethoxybenzylcyanid (V), C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>12</sub> 158—160°, durch 5std. Kochen mit 10%ig. NaOH unter N<sub>2</sub>, Zugabe von NH<sub>2</sub>OH·HCl bei 50°, dann nach 24 Std. von überschüssiger verd. HCl, Erwärmen des Gemisches mit Acetanhydrid u. Zers. mit Eiswasser. — 4-[2'-Benzylloxyphenyl]-1-methylpiperidin-4-nitril (IX)-Hydrochlorid, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>2</sub>Cl, F. 220—221° (A.-Essigester), durch Zugabe von NaNH<sub>2</sub> zu IV u. β,β'-Dichlordiäthylmethylamin (VI) in Toluol bei n. Temp., 1std. Kochen, Zugabe von W., Ausziehen mit Ae., Ausziehen der organ. Lsgg. mit verd. HCl, Alkalisieren, Ausäthern, Eindampfen, Aufnehmen in Bzn. u. Einleiten von HCl. — Aus vorst. Verb. entsteht nach 5std. Erhitzen mit konz. HCl im Rohr auf 120—130°, Zugabe von W., Ausäthern, Alkalisieren mit verd. Sodalsg., Ausäthern u. Einleiten von HCl 4-[2'-Oxyphenyl]-1-methylpiperidin-4-carbonsäurelactonhydrochlorid, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>NCl· $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O, das durch Sublimation bei 200°/0,2 mm gereinigt wurde; F. 260 bis 263°. — 4-[2'-3'-Dimethoxyphenyl]-1-methylpiperidin-4-nitril (X), C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 107 bis 110°, aus V u. VI in Toluol bei 80° mit NaNH<sub>2</sub>; Kp.<sub>0,06</sub> 155—157°. Pikrat, F. 194 bis 196° (A.). — 4-[2'-Oxy-3'-methoxyphenyl]-1-methylpiperidin-4-carbonsäurelacton, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N, F. 115—117° (Leichtbenzin), aus vorst. Nitril durch 5std. Erhitzen mit HBr (D. 1,3) in mit N<sub>2</sub> gefülltem Rohr auf 120°, Sublimation des entstehenden Hydrobromids (F. 265 bis 270°) im Hochvakuum u. Behandeln mit Ae. + verd. Sodalsgung. — Aus VII, VI u. NaNH<sub>2</sub> entsteht in Toluol bei 80° 4-[2'-Methoxyphenyl]-1-methylpiperidin-4-nitril, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>2</sub>, F. 97—99° (Leichtbenzin). Pikrat, F. 250° (A.). — 4-Acetyl-4-[2'-methoxyphenyl]-1-methylpiperidin (VIII), aus CH<sub>3</sub>MgJ in Bzl. durch 16std. Kochen mit vorst. Verb., Zugabe von Eis + 20%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Alkalisieren. Pikrat, C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, F. 197—200° (A.). Oxim, F. 150—153° (wss. CH<sub>3</sub>OH). — 4-Phenyl-4-[*o*-oxyäthyl]-1-methylpiperidin, C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>ON, F. 117—119° (Bzn.), aus 4-Acetyl-4-phenyl-1-methylpiperidin in A. durch Zugabe

von Na, 2std. Erhitzen auf 120°, Abdest. von etwas A., Zugabe von W. u. Ausäthern. Acetat, Öl, Kp.<sub>0,1</sub> 113—115°. — 2-Methyl-3,4'-spiro-[1'-methylpiperidin]-cumarin, aus 2,8 g VIII durch Red. mit Na u. A., 2std. Erhitzen auf 120°, Abdest. des A., Zugabe von W., Ausziehen mit Ae., 5std. Erhitzen der 2,3 g in rohem Alkohol mit HBr (D. 1,7) auf 120° im Rohr, Alkalisieren u. Ausäthern; Kp.<sub>0,2</sub> ca. 150°; [1 g]. Pikrat, C<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, F. 182 bis 184°. — 4-Phenyl-1-methylpiperidin entsteht durch Zugabe von Na zu der Lsg. von 2 g 4-Phenyl-1-methylpiperidin-4-nitril in absol. A., 1/2std. Erhitzen auf 120°, weitere Zugabe von Na + A. u. weiteres Erhitzen, Eingießen in W. u. Ausäthern; Öl, Kp.<sub>10</sub> 120 bis 122°; [1,5 g]. Pikrat, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, F. 239—240° (A.). — Ebenso 4-[2'-Oxyphenyl]-1-methylpiperidin, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>ON, F. 179—181° (Bzl.), aus IX. — 4-[2'-3'-Dimethoxyphenyl]-1-methylpiperidin, C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N, Kp.<sub>1</sub> 125—127°, ebenso aus X. — Daraus durch 4std. Kochen mit 66% ig. HBr u. Essigsäure u. Alkalisieren 4-[2'-3'-Dioxyphenyl]-1-methylpiperidin, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, F. 200—205° (Bzl.-A.). —  $\gamma$ -Diäthylamino- $\alpha$ -phenyl- $\alpha$ -äthylbutyronitril, C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>, Kp.<sub>10-12</sub> 161—166°, durch Kondensation von  $\alpha$ -Phenylbutyronitril mit  $\beta$ -Chloräthyl-diäthylamin in Toluol u. NaNH<sub>2</sub>, zuletzt bei 130—140°. —  $\gamma$ -Phenyl-n-amyldiäthylamin, C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>N, entsteht bei der Red. der vorst. Verb. mit Na in A.; Öl, Kp.<sub>15</sub> 134°. — Bis-[4-phenyl-1-methylpiperidyl-(4)-methyl]-amin, C<sub>26</sub>H<sub>37</sub>N<sub>3</sub>, F. 90—93° (Leichtbenzin), aus 4-Phenyl-1-methylpiperidin-4-nitril in absol. A. durch Hydrierung mit PdCl<sub>2</sub>-Kohle; Kp.<sub>0,05</sub> 160—170°. (J. chem. Soc. [London] 1944. 261—65. Juni. Welwyn Garden City, Roche Products Ltd., Res. Dep.) NITZSCHKE. 3231

F. Bergel, A. L. Morrison und H. Rinderknecht, *Synthetische Analgetica*. 2. Mitt. Eine neue Synthese von Pethidin und ähnlichen Verbindungen. (1. vgl. vorst. Ref.) Die für wichtige Analgetica als Zwischenprodd. notwendigen 4-Arylpiperidin-4-nitrile werden nach einer neuen Meth. synthetisiert. — Die  $\alpha$ - $\alpha$ -Bis-['-halogenäthyl]-arylacetonitrile (die mit prim. Aminen zu den Piperidinnitrilen führen würden) konnten aus Phenylacetonitrilen u. 2 Mol Chlorbromäthan nicht dargestellt werden, da als Hauptprodd. Cyclopropanderiv. anfielen. Phenylacetonitril (I) läßt sich über die Na-Verb. nur mit einem Mol. Äthylenchlorhydrin umsetzen.  $\beta$ -Halogenäthylalkyläther gaben Prodd., die nicht in die gewünschten Dihalogennitrile übergeführt werden konnten, da die Spaltung der Ätherbindung immer mit einer Hydrolyse der Nitrilgruppe zur Carbonsäure einhergeht unter Bldg. von  $\alpha$ -Phenylbutyrolactonderivaten. Dagegen gibt I in Ggw. von NaNH<sub>2</sub> mit 2 Mol  $\beta$ -Chloräthylvinyläther (VII)  $\alpha$ - $\alpha$ -Bis-['-vinylöxyäthyl]-phenylacetonitril (IV), das bei milder Hydrolyse zu  $\alpha$ - $\alpha$ -Bis-['-oxyäthyl]-phenylacetonitril (VI) führt. Dieses wird auch durch milde Hydrolyse von  $\alpha$ - $\alpha$ -Bis-['-methoxymethoxyäthyl]-phenylacetonitril (dieses aus I, NaNH<sub>2</sub> u. Methyl- $\beta$ -chloräthylformal [II]) erhalten u. liefert mit SOCl<sub>2</sub>  $\alpha$ - $\alpha$ -Bis-['-chloräthyl]-phenylacetonitril, aus dem durch Kondensation mit prim. Aminen die gesuchten 1-Alkyl-4-phenylpiperidin-4-nitrile entstehen. — Von 4-Phenyl-1-methylpiperidin-4-carbonsäure (VIII), die aus dem Nitril schon durch sd. konz. HCl erhalten wird, werden außer dem Äthylester (Pethidin), der auch direkt aus dem Nitril durch alkoh. Verseifung zugänglich ist, weitere Ester dargestellt.

Versuche: Methyl- $\beta$ -chloräthylformal (II), C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl, Kp. 134—139°, aus 80 g Chlormethylmethyläther durch langsame Zugabe zu 0,6 g HgCl<sub>2</sub> in 44 g fl. Äthylenoxyd bei -10°, Stehen bei Zimmertemp. u. Dest.; Ausbeute 78,5 g. —  $\beta$ -Chloräthyläthylformal (III), C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl, Kp.<sub>50</sub> 62—65°; 72%. —  $\alpha$ - $\alpha$ -Bis-['-vinylöxyäthyl]-phenylacetonitril (IV), C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>0,15</sub> 125—135°, durch Zugabe von 431 g Phenylacetonitril (I) zu 317 g NaNH<sub>2</sub> in 867 g  $\beta$ -Chloräthylvinyläther (VII) u. Bzl. bei 40—50° u. 1std. Kochen; 730 g Öl, das schwierig von dem nebenher entstehenden  $\alpha$ -['-Vinylöxyäthyl]-phenylacetonitril vom Kp.<sub>0,15</sub> 110° zu trennen ist. — Ebenso aus I u. II  $\alpha$ - $\alpha$ -Bis-['-methoxymethoxyäthyl]-phenylacetonitril, C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N, blaßgelbes Öl, Kp.<sub>0,05-0,1</sub> 147—155°; 61%. — Aus I u. III  $\alpha$ - $\alpha$ -Bis-['-äthoxymethoxyäthyl]-phenylacetonitril (V), blaßgelbes Öl, Kp.<sub>0,05</sub> 167—169°; 77%. —  $\alpha$ - $\alpha$ -Bis-['-oxyäthyl]-phenylacetonitril (VI), C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, F. 96—98° (Essigester, Chlf. oder W.), aus 7,9 g IV in W. durch Erhitzen auf 80° u. Zugabe von konz. HCl; 4,4 g. Die Verb. entsteht auch aus 13 g V zu 5,9 g. —  $\alpha$ - $\alpha$ -Bis-['-chloräthyl]-phenylacetonitril, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NCl<sub>2</sub>, F. 52° (A.), aus 6 g VI u. 12 g SOCl<sub>2</sub> in Diäthylanilin, zuletzt bei 80° u. Eingießen in W. + Ae.; gelbes Öl, Kp.<sub>0,1-0,2</sub> 135—138°; 6,6 g. — 4-Phenyl-1-methylpiperidin-4-nitril, F. 53°, aus 5 g vorst. Verb., A. u. 5,1 g CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> in 50% ig. wss. Lsg. durch 17std. Erhitzen auf 145° im Rohr, Vakuumdest., Aufnehmen des Rückstandes in verd. HCl, Alkalisieren u. Ausäthern; blaßgelbes Öl, Kp.<sub>0,5</sub> 126°; 3,4 g. Pikrat, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>, F. 239—240° (A.). — 4-Phenyl-1-methylpiperidin-4-carbonsäure (VIII)-Äthylester (Pethidin), Kp.<sub>0,2</sub> 115°, aus 20 g vorst. Verb., 30 g 98% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, etwas W., 46 g A. u. 5,36 g NH<sub>4</sub>Cl durch 7std. Erhitzen auf 160° im Autoklaven, Alkalisieren u. Ausäthern; 11,1 g Öl; aus der alkal. Lsg. 6,5 g VIII. VIII-n-Propylesterhydrochlorid, C<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>NCl, F. 181—183° (A.-Ae.), nach EISLEB (C. 1941. II. 2557) aus 4-Phenyl-1-methylpiperidin-4-carbonsäurechlorid u.



n-Propanol. — VIII-Isopropylesterhydrochlorid, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>NCl, F. 192—195° (A.-Ae.). — VIII-β-Oxyäthylesterhydrochlorid, C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>NCl, F. 195—200° (A.-Ae.). — VIII-Allylesterhydrochlorid, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>NCl, F. 155—158° (A.-Ae.). Der freie Ester wird aus dem Säurechloridhydrochlorid u. Allylalkohol in Ggw. von 2 Mol Pyridin gewonnen, um die Addition von HCl an die Doppelbindung zu vermeiden. — VIII-Cyclohexylesterhydrochlorid, C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>NCl, F. 234—236° (A.-Ae.). — α,α-Bis-[β'-vinyloxyäthyl]-o-tolylacetonitril, C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N, Kp<sub>0,1</sub> 135—140°, aus NaNH<sub>2</sub>, o-Tolylacetonitril u. VII in Toluol bei 40°, nachher 2std. Kochen u. Eingießen in W.; gelbliches Öl. — Darau α,α-Bis-[β'-oxyäthyl]-o-tolylacetonitril, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, F. 95—100°, durch Hydrolyse mit verd. HCl bei 90°; aus Bzl. Nadeln. — 4-[o-Tolyl]-1-methylpiperidin-4-nitrilhydrochlorid, F. 279—280°, aus 5 g rohem α,α-Bis-[β'-chloräthyl]-o-tolylacetonitril (dieses aus vorst. Verb. u. SOCl<sub>2</sub>), 11 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> in 33% ig. Lsg. u. A. durch 8std. Erhitzen auf 120—140° im Rohr, Eindampfen im Vakuum u. Aufnehmen in 2nHCl; 4 g. Pikrat, C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>, F. 265° (Zers.). — 4-[o-Tolyl]-1-methylpiperidin-4-carbonsäureäthylester, C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N, Kp<sub>11</sub> 175°, aus 4 g vorst. Verb. durch 5std. Erhitzen mit konz. HCl auf 130° im Rohr, Alkalisieren mit 4nNaOH, Einleiten von CO<sub>2</sub> (4-[o-Tolyl]-1-methylpiperidin-4-carbonsäure, Nadeln, F. 300—310°), Rk. mit SOCl<sub>2</sub> u. dann mit A.; 2,9 g Öl. Hydrojodid, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>NJ, F. 175—176°. (J. chem. Soc. [London] 1944. 265—67. Juni.) NITZSCHKE. 3231

F. Bergel, A. L. Morrison und H. Rinderknecht, *Synthetische Analgetica*. 3. Mitt. Die Einwirkung von Halogenwasserstoffen auf Äther von α,α-Bis-[β'-oxyäthyl]-phenylacetonitril. (2. vgl. vorst. Ref.) α,α-Bis-[β'-äthoxyäthyl]-phenylacetonitril (I) entsteht aus Phenylacetonitril u. β-Bromäthyläthyläther in Ggw. von NaNH<sub>2</sub>. Die entsprechende β'-Vinyloxy-(VI) u. β'-Methoxymethoxyverb. geben mit sd. verd. HCl α-[β'-Oxyäthyl]-α-phenylbutyrolacton; alle 3 Diäther führen mit wss., bei 0° gesätt. HBr im Einschlußrohr bei 100—130° zu α-[β'-Bromäthyl]-α-phenylbutyrolacton (II) als Hauptprodukt. Im Fall des 4-Phenylpentamethylenoxyd-4-nitrils wurde das saure Hydrolyseprod. nicht dest., sondern gleich mit A. verestert u. mit CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> kondensiert, doch konnte kein Pethidin = 4-Phenyl-1-methylpiperidin-4-carbonsäureäthylester (III) erhalten werden, woraus hervorgeht, daß das zunächst gebildete Hydrolyseprod. II ist. — Mit wss., bei -10° gesätt. HBr kann bei 120—130° aus allen Äthern u. dem Dialkohol (V) α,α-Bis-[β'-bromäthyl]-phenylethylsäure (IV) gewonnen werden, die im Gegensatz zu den Angaben von EISLEB (C. 1941. II. 2557) fest, allerdings ziemlich instabil ist, weil wahrscheinlich II gebildet wird. Mit HCl (bei -20° gesätt.) konnte die entsprechende α,α-Bis-[β'-chloräthyl]-phenylethylsäure nur in Spuren gewonnen werden; als Hauptprod. entstand das entsprechende Lacton. III wurde aus IV durch Veresterung u. Kondensation mit CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> dargestellt.

Versuche: α,α-Bis-[β'-äthoxyäthyl]-phenylacetonitril (I), C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N, Kp<sub>0,05</sub> 120 bis 123°, aus 24 g NaNH<sub>2</sub> durch Zugabe zu 24 g Phenylacetonitril u. 92 g β-Bromäthyläthyläther in Toluol bei 40—50°; 29 g gelbliches Öl. — α-[β'-Oxyäthyl]-α-phenylbutyrolacton, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, Kp<sub>0,1</sub> 172°, aus 9,8 g α,α-Bis-[β'-vinyloxyäthyl]-phenylacetonitril (VI) in nHCl durch 1std. Erhitzen auf dem Wasserbad u. Aufnehmen in Ae.; 5,1 g viscoses Öl. — α-[β'-Bromäthyl]-α-phenylbutyrolacton (II), C<sub>2</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br, Kp<sub>0,05</sub> 140—142°, aus 5 g I durch 2std. Erhitzen mit bei 0° gesätt. wss. HBr im Rohr; 7,3 g gelbliches Öl. — α-[β'-Chloräthyl]-α-phenylbutyrolacton, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Cl, aus α,α-Bis-[β'-oxyäthyl]-phenylacetonitril (V) durch 3std. Erhitzen mit bei -20° gesätt. wss. HCl auf 130° im Rohr; goldgelbes Öl. — α-[β'-Piperidinöthyl]-α-phenylbutyrolacton, C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N, Kp<sub>0,1</sub> 154°, aus 4 g II u. 2,5 g Piperidin in Ae. nach mehrstd. Rk., 6std. Kochen, Ausziehen mit verd. HCl u. Neutralisation; 2,5 g blaßgelbliches viscoses Öl. Hydrochlorid, C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>NCl, F. 216—217° (A.). — α,α-Bis-[β'-bromäthyl]-phenylethylsäure (IV), C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, F. 118° (Bzl.-Leichtbzn.), a) aus 5 g 4-Phenylpentamethylenoxyd-4-nitril u. bei -10° gesätt. wss. HBr durch 2std. Erhitzen auf 120—130° im Rohr, Aufnehmen in Ae. u. Verdrängen des Ae. durch Bzl.; b) ebenso aus V oder I; c) aus VI oder α,α-Bis-[β'-methoxymethoxyäthyl]-phenylacetonitril in W. durch Einleiten von HBr bis zur Lsg. des Öls, Sättigen mit HBr bei -10°, 2std. Erhitzen auf 100—120° im Rohr u. Aufarbeitung wie vorstehend. — 4-Phenyl-1-methylpiperidin-4-carbonsäureäthylester = Pethidin (III), Kp<sub>0,2</sub> 115°, aus 8 g IV in A. durch Sättigen mit HCl in der Kälte, 5tägiges Stehen, Gießen auf Eis, Ausäthern, Rk. der aus dieser Lsg. erhaltenen 7 g Öl mit 33% ig. alkoh. CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, 2std. Erhitzen auf 110° im Rohr, Lösen des nach Vakuumabdampfen erhaltenen Rückstandes in HCl, Alkalisieren u. Ausäthern; bewegliches Öl. Hydrochlorid, F. 187—189° (A.-Ae.). Aus rohem α,α-Bis-[β'-chloräthyl]-phenylethylsäureäthylester wurde III nur in sehr geringer Ausbeute erhalten. (J. chem. Soc. [London] 1944. 267—69. Juni.) NITZSCHKE. 3231

F. Bergel, N. C. Hindley, A. L. Morrison und H. Rinderknecht, *Synthetische Analgetica*. 4. Mitt. Synthese von 3-substituierten Piperidinen und Pyrrolidinen. (3. vgl. vorst. Ref.) Beim Vers. der Darst. von γ-Methylamino-α-phenylbutyronitril (I) aus γ-[N-Benzyl-

*N*-methylamino]- $\alpha$ -phenylbutyronitril (V) durch selektive Red. wurde 3-Phenyl-1-methylpyrrolidin (II) erhalten; offenbar wird nach der Red. der CN-Gruppe NH<sub>2</sub> abgespalten unter Cyclisierung. Diese Rk. wird zur Darst. von 3-Phenylpyrrolidin- u. (bei Verwendung von  $\delta$ -Benzylalkylamino- $\alpha$ -phenylvaleronitrilen) 3-Phenylpiperidinverb. ausgebaut, von denen einige Vertreter analget. wirksam sind. Liegt eine zweite Benzylgruppe am Amino-N vor, wird auch diese bei der Rk. abgespalten, u. sek. Basen werden gebildet. — Geht man von Phenylcyanessigsäureesterderiv. aus, kommt man bei derselben Rk. zu Estern von 3-Phenyl-1-methylpyrrolidin- bzw. -piperidin-3-carbonsäure (XI). — Wird  $\beta$ -Aldehydo- $\alpha$ -phenylpropionitril in Ggw. von CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> hydriert, wird auch nicht I, sondern II erhalten.

Versuche:  $\gamma$ -Chlorpropylbenzylmethylamin (X), C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>NCl, Kp.<sub>16</sub> 137—138°, durch langsame Zugabe von 37,8 g Benzylmethylamin (VIII) zu 24,5 g  $\alpha$ -Chlor- $\gamma$ -brompropan (XII) in Ae., anschließendes 1½std. Erwärmen auf 30°, dann 7 Std. auf 40—45° Badtemp., Ausziehen des Filtrats mit verd. HCl, Alkalisieren u. Ausäthern; 19,4 g Öl; Selbstkondensation bei längerem Stehen. —  $\beta$ -Cyano- $\beta$ -phenylpropionaldehyddiäthylacetal, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>0,2</sub> 120—121°, durch langsame Zugabe von 13 g Phenylacetonitril (III) zu 4,3 g NaNH<sub>2</sub> in Ae., 10minütiges Kochen, 2std. Zugabe von 21,7 g Bromacetal u. Gießen auf Eis nach mehreren Std.; 10 g Öl.  $\beta$ -Cyano- $\beta$ -phenylpropionaldehyd (IV), C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ON, Kp.<sub>0,1</sub> 109—111°, aus 5 g Acetal durch 24std. Schütteln mit 15% ig. HCl unter N<sub>2</sub> u. Ausäthern; 2,7 g Öl. —  $\gamma$ -[*N*-Benzyl-*N*-methylamino]- $\alpha$ -phenylbutyronitril (V), C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>, Kp.<sub>0,1</sub> 158°, durch Zugabe von 48 g III zu 16,2 g NaNH<sub>2</sub>, 20minütiges Kochen, langsame Addition von 69 g  $\beta$ -Chloräthylbenzylmethylamin (VI) bei 15°, Gießen in W. nach mehreren Std., Ausziehen der äther. Lsg. mit HCl, Alkalisieren u. Ausäthern; 74 g gelbes Öl. *Reineckat*, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Cr, F. 104—107°. — 3-Phenyl-1-methylpyrrolidin (II), Kp.<sub>11</sub> 105—110°, a) in geringer Ausbeute aus IV durch Red. mit Pd-Kohle in A. + 33% ig. wss. CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, Ausziehen des nach Vakuumverdampfung erhaltenen Rückstandes mit verd. HCl, Alkalisieren u. Ausäthern, b) aus V durch Red. mit Pd-Kohle in CH<sub>3</sub>OH. *Pikrat*, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, F. 155—158° (W.). —  $\alpha$ -Cyano- $\gamma$ -[*N*-benzyl-*N*-methylamino]- $\alpha$ -phenylbuttersäureäthylester (IX), C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Kp.<sub>0,2</sub> 176—178°, a) aus 3,5 g Phenylcyanessigsäureäthylester (VII) durch Zugabe von 0,43 g Na in Ae., Addition von 3,5 g VI in Toluol, Abdest. des Ae., 16std. Erhitzen auf dem Wasserbad u. Gießen in W.; 5,4 g gelbes Öl; b) aus 0,5 g Na u. 7,6 g VII in A. durch Zugabe von 7,6 g Äthylbromid, 3std. Erhitzen auf 115° im Rohr, Eindampfen des Filtrats, Aufnehmen in Ae., Trocknen durch Dest. mit Bz', 2std. Erhitzen der 9,2 g Öl mit 6,1 g VIII in A. auf 100° im Rohr, Eindampfen des Filtrats, Aufnehmen in Ae., Ausziehen mit HCl, Alkalisieren u. Ausäthern. — 3-Phenyl-1-methylpyrrolidin-3-carbonsäureäthylester, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>0,4</sub> 114°, aus IX durch Hydrierung mit vorhydrierter PdCl<sub>2</sub>-Kohle in A.; Öl. *Pikrat*, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>, F. 115—118° (A.). —  $\alpha$ -Cyano- $\delta$ -[*N*-benzyl-*N*-methylamino]- $\alpha$ -phenylvaleriansäureäthylester, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Kp.<sub>0,2</sub> 180°, aus 18,9 g VII in Toluol u. 4 g NaNH<sub>2</sub> durch ½std. Kochen, 2std. Kochen mit 21 g X u. Behandeln mit W.; 26,8 g viscoses gelbes Öl. — 3-Phenyl-1-methylpiperidin-3-carbonsäure (XI)-Äthylester, C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>0,2</sub> 104°, aus 12,8 g des vorst. Esters durch Pd-Hydrierung; 5,6 g Öl. *Hydrochlorid*, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>NCl, F. 177—180° (A.-Ae.); hygroskopisch. — XI-*Hydrochlorid*, F. 265°, aus 2,5 g Ester durch 2std. Kochen mit 10% ig. alkoh. KOH, Eindampfen im Vakuum, kongosauer machen, Vakuumverdampfen, Trocknen über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ausziehen mit A., Verdampfen u. Sublimation bei 200°/0,1 mm; Nadeln. *Pikrat*, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, F. 196—199° (A.). — XI-*Methylester*, Kp.<sub>0,4</sub> 110°, durch ¼std. Kochen des rohen Gemisches des obigen Hydrochlorids mit KCl u. 50 cm<sup>3</sup> SOCl<sub>2</sub>, Vakuumverdampfung, ¼std. Kochen mit CH<sub>3</sub>OH, Abdampfen des CH<sub>3</sub>OH, Aufnehmen in kalter verd. HCl, Ausäthern, Alkalisieren der wss. Lsg. u. Ausäthern; 1,4 g Öl. *Hydrochlorid*, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>NCl, F. 177—179° (CH<sub>3</sub>OH-Ae.). — XI-*n*-Propylester, Kp.<sub>0,2</sub> 110°. *Hydrochlorid*, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>NCl, F. 174—175°. — XI-*Isopropylester*, Kp.<sub>0,2</sub> 110°. *Hydrochlorid*, F. 191—193°. — XI-*Diäthylamid*, C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>2</sub>, aus dem Säurechlorid u. überschüssigem Diäthylamin bei 0°; viscoses gelbes Öl, Kp.<sub>0,1</sub> 125—128°; 74%. — *o*-Tolylcyanessigsäureäthylester, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>0,1</sub> 110—114°, aus 21,5 g *o*-Tolylacetonitril in Ae., 7,2 g NaNH<sub>2</sub> u. 25 g Äthylcarbonat; 1½std. Kochen u. Eingießen in W.; 19,8 g blaßgelbes Öl. —  $\alpha$ -Cyano- $\delta$ -[*N*-benzyl-*N*-methylamino]- $\alpha$ -[*o*-tolyl]-valeriansäureäthylester, C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Kp.<sub>0,2</sub> 199—200°, aus 1,2 g NaNH<sub>2</sub> u. 6,1 g des vorst. Esters in Toluol nach Zugabe von 6 g X in der Kälte, 3std. Kochen, Ausziehen mit HCl, Alkalisieren u. Ausäthern; 7,1 g gelbes viscoses Öl. — 3-[*o*-Tolyl]-1-methylpiperidin-3-carbonsäureäthylester, C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N, durch Pd-Hydrierung von 6,6 g des vorst. Esters; Öl, Kp.<sub>0,2</sub> 126—128°; 3,2 g. *Hydrochlorid*, C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>NCl, F. 200—201° (A.-Ae.). *Hydrojodid*, C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>NJ, F. 178 bis 180° (A.). —  $\alpha$ -Cyano- $\delta$ -[*N*-benzyl-*N*-methylamino]- $\alpha$ -benzylvaleriansäureäthylester, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Benzylcyanessigsäureäthylester, X u. NaNH<sub>2</sub> in Toluol durch 7std. Kochen; viscoses Öl, Kp.<sub>0,4</sub> 225—235°. — 3-Benzyl-1-methylpiperidin-3-carbonsäureäthylester, C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N, aus 5 g des vorst. Esters durch Hydrierung mit Pd-Kohle; Kp.<sub>0,3</sub> 125



bis 135°; 2,1 g. —  $\delta$ -Chlor- $\alpha$ -cyano- $\alpha$ -phenylvaleriansäureäthylester, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>NCl, aus 0,92 g Na in A., 8 g VII u. 12,6 g XII durch 7 std. Erhitzen auf dem Wasserbad, Eindampfen u. Aufnehmen in Ae.; Öl, Kp.<sub>0,1</sub> 128—129°; 9,6 g. —  $\alpha$ -Cyano- $\delta$ -dibenzylamino- $\alpha$ -phenylvaleriansäureäthylester (XIII), C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Kp.<sub>0,1</sub> 215—217°, aus 43,5 g der vorst. Verb., 65,25 g Dibenzylamin u. 26,95 g NaJ in Aceton durch 21 std. Kochen, Eindampfen des Filtrats u. Aufnehmen in Ae.; 64,5 g gelbes viscoses Öl. —  $\alpha$ - $\gamma$ -Dicyano- $\alpha$ -phenylbuttersäureäthylester (XIV), C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Kp.<sub>0,1</sub> 145°, aus 15 g VII in Toluol, 3,1 g NaNH<sub>2</sub> u. 7 g  $\beta$ -Chlorpropionitril nach 2 std. Kochen u. Gießen in W.; 12,2 g Öl. —  $\alpha$ - $\beta$ -Dicyano- $\alpha$ -phenylpropionsäureäthylester (XV), C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Kp.<sub>0,1</sub> 141—142°, aus 11 g VII in Toluol, 2,1 g NaNH<sub>2</sub> u. 4 g Chloracetonitril nach 2 std. Kochen; 8,1 g Öl. — 3-Phenylpiperidin-3-carbonsäureäthylester, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>0,1</sub> 115—117°, a) aus 12,9 g XIII durch Red. mit Pd-Kohle in alkoh. HCl; 5,3 g Öl; b) aus 2,2 g XIV durch Pd-Hydrierung in A.; 0,8 g Nitrosoderiv., C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 88—89° (Leichtbenzin). — 3-Phenylpyrrolidin-3-carbonsäureäthylester, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>0,1</sub> 97°, aus 2,3 g XV durch Hydrierung mit Pd-Kohle, nachher mit PtO<sub>2</sub>; 0,6 g Öl. (J. chem. Soc. [London] 1944. 269—72. Juni.) NITZSCHE. 3231

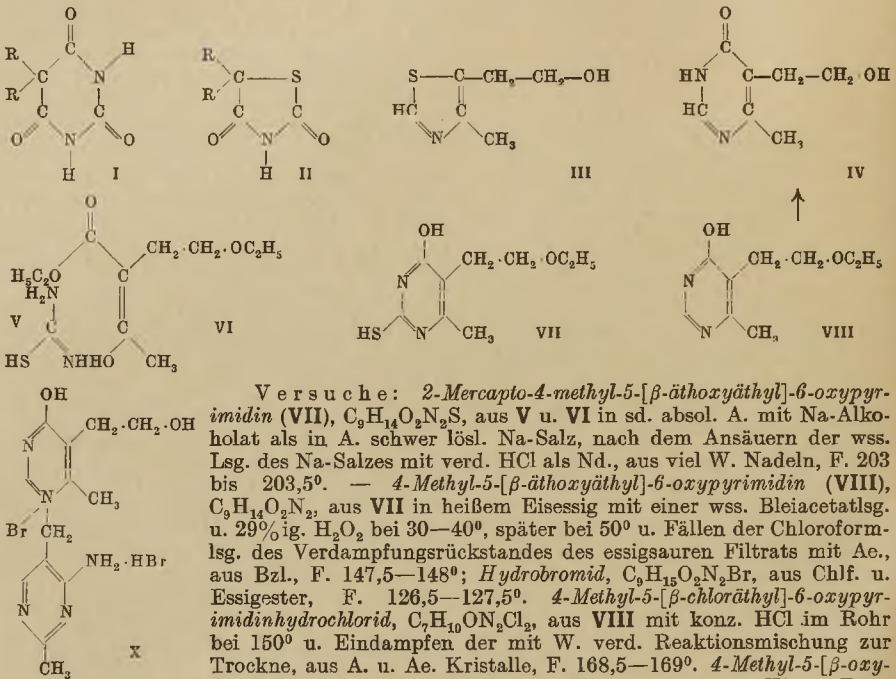
J. C. E. Simpson, *Cinnoline*. 7. Mitt. Weitere Untersuchungen über die Widman-Stoermer-Reaktion. (6. vgl. C. 1947. 1197.) Der Bildungsmechanismus der aus o-Aminoaryläthylenen über die Diazoniumsalze (I) erhältlichen *Cinnoline* (II) wird weiter untersucht (vgl. SIMPSON, C. 1944. I. 1178, u. SCHOFIELD u. SIMPSON, J. chem. Soc. [London] 1945. 520). Eine wesentliche Rolle scheint dabei die Polarisierbarkeit der Äthylenbindung in I zu spielen, deren Größe durch die Substituenten R<sub>1</sub> u. R<sub>2</sub> bestimmt wird. Ganz unabhängig von der ster. Anordnung der diazotierten o-Aminoaryläthylene tritt bei Anwesenheit von Phenyl- oder Anisylresten in R<sub>1</sub> Cinnolinbildg. ein. Normaler Zerfall der Diazoniumsalze ist dagegen bei verminderter Polarisation der Äthylenbindung zu beobachten. Dies ist der Fall, wenn in R<sub>1</sub> nur H oder COOH u. in R<sub>2</sub> eine stark kationoide Gruppe, wie der Pyridin- oder Chinolinrest steht.

Versuche: 4-Phenyl-3-methyl-cinnolin, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, aus o-Aminobenzophenon mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgJ zum Phenyl-o-aminophenyläthylcarbinol (F. 102—103°), hieraus durch Wasserabspaltung mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 100° ein Gemisch stereoisomerer Aminoäthylene, das sich in einzelne Hydrochloride (F. 204—205°, F. 208° u. F. 185—198°) trennen läßt; aus allen Fraktionen in 2nHCl mit 10% ig. Na-Nitrit-Lsg. Bldg. des Diazoniumsalzes u. Cyclisierung mit NH<sub>3</sub>, aus verd. A. gelbe Kristalle, F. 134—136°. — 3-Phenyl-4-p-anisyl-cinnolin, C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>, aus 2-Amino-4'-methoxybenzophenon u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>MgCl in Ae. unter Bldg. des 2-Aminophenylanisylbenzylcarbinols (C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N, aus wss. A. oder Bzl. + Ligroin, F. 133—134,5°) u. Weiterbehandlung wie vorst. (Diazoniumchlorid vom F. 216 bis 217° unter Aufschäumen), aus A. gelbe Nadeln, F. 169—170,5°. — 4-p-Anisyl-3-methyl-cinnolin, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>, aus 2-Amino-4'-methoxybenzophenon u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgJ analog wie vorst., aus verd. A. gelbe Blättchen, F. 131—133°. — 2-[2'-Aminostyryl]pyridin, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, durch Red. der Nitroverb. mit Fe in Eisessig, aus Ae. + Ligroin hellgelbe Nadeln, F. 85—86°; in Ae. blaue Fluorescenz; Diacetylverb., C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Ae. + Ligroin, F. 111—112°. Die diazotierte Base kuppelt mit  $\beta$ -Naphthol, ist aber nicht cyclisierbar. Durch Verkochen entsteht 2-[2'-Oxystyryl]pyridin, hexagonale Platten, F. 143 bis 144°. Aus dem Diazoniumsalz mit CuCl in verd. HCl 2-[2'-Chlorstyryl]pyridinhydrochlorid, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, Nadeln, F. 184—186°; freie Base, aus dem Hydrochlorid mit NH<sub>3</sub> in verd. A., prismat. Nadeln, F. 77—78°. — 2-[2'-Aminostyryl]-chinolin, durch Red. der Nitroverb. in einem Gemisch von Eisessig u. verd. HCl, F. 157—158°. Durch Diazotierung in Eisessig + konz. HCl u. Verkochen mit CuCl in HCl nach SANDMEYER entsteht 2-[2'-Chlorstyryl]-chinolin, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>NCl, aus Eisessig + Ligroin prismat. Nadeln, F. 78—79°; Pikrat, F. 236—237° (aus Methyläthylketon); einfaches Verkochen des Diazoniumsalzes liefert neben der Halogenverb. 2-[2'-Oxystyryl]-chinolin, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>ON, kleine gelbliche Prismen aus Essigester, F. 212—213°; Acetoxyverb., C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, beim Erhitzen mit Acetanhydrid, schwach gelbe prismat. Nadeln aus verd. A. + Ligroin, F. 89—90°. (J. chem. Soc. [London] 1946. 673—75. Aug. Univ. of Durham, Liverpool School of Tropical Med.)

7 OPFF. 3272

Yolanda A. Tota und Robert C. Elderfield, Die Synthese der Pyrimidinanalogen von Thiaminbromid. ERLÉNMEYER u. v. MEYENBURG (C. 1938. I. 892) fanden, daß der Ersatz der —CONH—Gruppe bei Dialkylbarbitursäuren (I) durch —S— zu II die Wirkamskeit kaum verändert. Vff. synthetisieren nun von den, umgekehrt durch Ersatz des S-Atoms in Thiazolanteil (III) des Thiamins durch —CONH—, möglichen Verb. 4-Methyl-5-[ $\beta$ -oxyäthyl]-6-oxypyrimidin (IV). Durch Kondensation von Thioharnstoff (V) mit  $\beta$ -Äth-

oxyäthylacetessigsäureäthylester (VI) entsteht 2-Mercapto-4-methyl-5-[β-äthoxyäthyl]-6-oxypyrimidin (VII) (vgl. auch ANDERSAG u. WESTPHAL, Ber. dtsch. chem. Ges. 70. [1937.] 2052), das durch oxydative Abspaltung der SH-Gruppe in 4-Methyl-5-[β-äthoxyäthyl]-6-oxypyrimidin (VIII) übergeht u. schließlich durch Spaltung der Äthergruppe IV liefert. IV kondensiert leicht mit 2-Methyl-4-amino-5-brommethylpyrimidin (IX) unter Beanspruchung des sicher stärker bas. N-Atoms in 3-Stellung unter Bldg. einer dem Thiaminbromid analogen Verb. der Konst. X (vgl. auch TRACY u. ELDERFIELD, C. 1941. II. 1153).



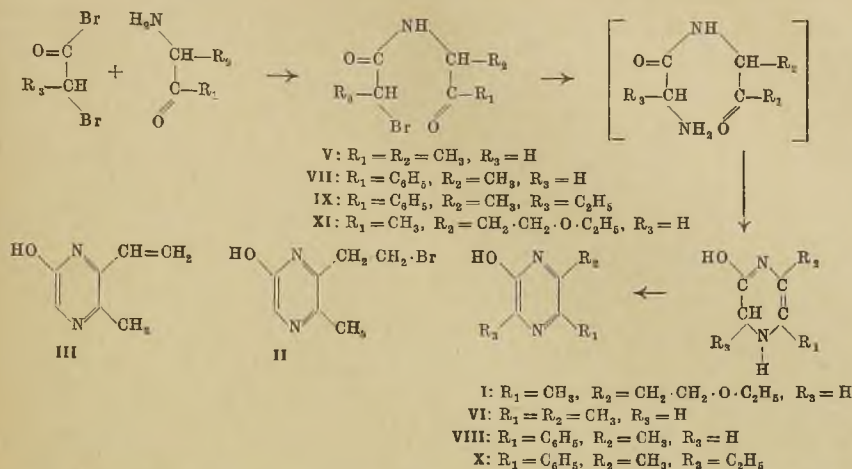
Versuche: 2-Mercapto-4-methyl-5-[β-äthoxyäthyl]-6-oxypyrimidin (VII), C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, aus V u. VI in sd. absol. A. mit Na-Alkoholat als in A. schwer lösl. Na-Salz, nach dem Ansäuern der wss. Lsg. des Na-Salzes mit verd. HCl als Nd., aus viel W. Nadeln, F. 203 bis 203,5°. — 4-Methyl-5-[β-äthoxyäthyl]-6-oxypyrimidin (VIII), C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus VII in heißem Eisessig mit einer wss. Bleiacetatlg. u. 29% ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei 30–40°, später bei 50° u. Fällen der Chloroformlg. des Verdampfungsrückstandes des essigsäuren Filtrats mit Ac., aus Bzl., F. 147,5–148°; Hydrobromid, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br, aus Chlf. u. Essigester, F. 126,5–127,5°. 4-Methyl-5-[β-chloräthyl]-6-oxypyrimidinhydrochlorid, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aus VIII mit konz. HCl im Rohr bei 150° u. Eindampfen der mit W. verd. Reaktionsmischung zur Trockne, aus A. u. Ae. Kristalle, F. 168,5–169°. 4-Methyl-5-[β-oxyläthyl]-6-oxypyrimidin (IV), C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. mit W. im Rohr bei 150° u. Spalten des Hydrochlorids mit Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, aus absol. A., F. 154–154,5°; Hydrochlorid, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus Methanol u. A., F. 198,5–199° (Zers.); p-Nitrobenzoat, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus A., F. 207,5–208°. 3-[(4-Amino-2-methyl)-pyrimidin-(5)-methyl]-4-methyl-5-[β-oxyläthyl]-6-oxypyrimidiniumbromidhydrobromid (X), C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>, aus dem Hydrobromid von IX u. IV in Bzn. bei 100° als leicht hygroskop. Verb., aus absol. A., F. 195 bis 195,5°. (J. org. Chemistry 7. 309–12. Juli 1942. New York, N. Y., Columbia Univ., Dep. of Chem.)

GOLD. 3272

Yolanda A. Tota und Robert C. Elderfield, Eine allgemeine Synthese 2,3-disubstituierter und 2,3,6-trisubstituierter 5-Oxypyrazine. (Vgl. auch vorst. Ref.) Im Zusammenhang mit der Betrachtung über den Ersatz des S-Atoms im Thiazolanteile des Thiamins durch —CONH— wird ein Weg zur Synth. 2,3-disubstituierter u. 2,3,6-trisubstituierter 5-Oxypyrazine mitgeteilt. Die Kondensation von α-Aminoketonen mit α-Chloracylchloriden oder besser mit α-Bromacylbromiden führt zu Chlor- bzw. Bromacylamino-ketonen, die mit alkoh. NH<sub>3</sub> in Ggw. geringer Mengen NaJ direkt Dihydro-pyrazine liefern. Die Selbstkondensation der α-Aminoketone, die bei diesen Kondensations-Rkk. störte, konnte durch Abstimmung der Reaktionsbedingungen unterdrückt werden. Der Übergang der Dihydro-pyrazine zu den entsprechenden Pyrazinen erfolgte durch Luftoxydation. Diese allg. anwendbare Pyrazinsynth. ist begrenzt durch die schwere Zugänglichkeit der o-Aminoketone u. bringt als Nebenprodd. dunkle Öle. Das nach diesem Verf. leicht erhaltliche 2-Methyl-3-[β-äthoxyäthyl]-5-oxypyrazin (I) konnte nur mit HBr in Eisessig in ein Prod. übergeführt werden, das, wie es von dem erwarteten 2-Methyl-3-[β-bromäthyl]-5-oxypyrazin (II) gefordert werden könnte, zwar nicht in die entsprechende Oxäthylverb. übergeht, sondern in 2-Methyl-3-vinyl-5-oxypyrazin (III) übergeht.

Versuche: 3-Aminobutanon-(2)-hydrochlorid, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>ONCl, durch Red. von Diacetylmonoxim nach KÜNNE (Ber. dtsch. chem. Ges. 28. [1895.] 2036) mit SnCl<sub>2</sub> u. konz.





HCl als sehr hygroskop. kristalline Masse. 3-Chloracetylaminobutanon-(2) (IV), C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NCl, aus Vorst. in W. mit CaCO<sub>3</sub>, Chlf. u. Chloracetylchlorid bei Zimmertemp., nach dem Eindampfen der Chloroformlg. bei 20 mm aus Ae. u. Ligroin, F. 54—55°. — 3-Bromacetaminobutanon-(2) (V), C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NBr, analog mit Bromacetylchlorid, aus Ae. u. Ligroin Nadeln, F. 71—71,5°; *p*-Nitrophenylhydrazon, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>Br, aus A., F. 169,5°. — 2,3-Dimethyl-5-oxypyrazin (VI), C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>, aus V mit alkoh. NH<sub>3</sub> + wenig NaJ bei Zimmertemp. (48 Std.) u. Extrahieren des Verdampfungsrückstands mit Chlf., aus Essigester, F. 200—201°. —  $\alpha$ -Chloracetaminopropiophenon, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NCl, aus  $\alpha$ -Aminopropiophenonhydrochlorid mit Chloracetylchlorid wie für IV beschrieben, aus Chlf. durch Fällen mit Ligroin, F. 85—85,2°.  $\alpha$ -Bromacetaminopropiophenon (VII), C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NBr, analog, aus Ae. u. Ligroin, F. 82°; sintert bei 80°. 2-Phenyl-3-methyl-5-oxypyrazin (VIII), C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>, wie VI, aus Chlf. u. Bzn. u. aus Essigester, Zersetzungspunkt 254°. —  $\alpha$ -[ $\alpha$ -Brombutyryl]aminopropiophenon (IX), C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>NBr, aus  $\alpha$ -Aminopropiophenonhydrochlorid mit  $\alpha$ -Brombutyrylchlorid wie für IV beschrieben, aus Ae. u. Bzn., F. 88,5—90°; *p*-Nitrophenylhydrazon, C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>Br, aus A., F. 185—185,5°. 2-Phenyl-3-methyl-6-äthyl-5-oxypyrazin (X), C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>, aus IX wie VI, aus Bzn., F. 192—193°. —  $\alpha$ -Nitroso- $\gamma$ -äthoxypropylmethylketon, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N, nach MEYER u. ZUBLIN (Ber. dtsh. chem. Ges. 11. [1878.] 320) durch Ansäuern einer Mischung von  $\alpha$ -[ $\beta$ -Äthoxyäthyl]-acetessigsäurem Natrium (erhalten aus dem Ester mit NaOH) u. NaNO<sub>2</sub> mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Öl, Kp.<sub>1,4</sub> 116—116,5°, E. 29,5°; *p*-Nitrophenylhydrazon, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus A., F. 182—184°.  $\alpha$ -Amino- $\gamma$ -äthoxypropylmethylketonhydrochlorid, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>NCl, aus Vorst. durch Red. mit SnCl<sub>2</sub> u. konz. HCl, aus Essigester als hygroskop. u. lichtempfindliche kristalline M., F. 97—98°.  $\alpha$ -Bromacetamino- $\gamma$ -äthoxypropylmethylketon (XI), C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>NBr, aus Vorst. mit Bromacetylchlorid, wie für IV beschrieben, aus Ae. u. Ligroin, F. 30—31,2°; *p*-Nitrophenylhydrazon, C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Br, aus A., F. 121—122°. 2-Methyl-3-[ $\beta$ -äthoxyäthyl]-5-oxypyrazin (I), C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus XI mit alkoh. NH<sub>3</sub> (+ NaJ) bei Zimmertemp., nach Zugabe von W. u. Abdest. des alkoh. NH<sub>3</sub> als kristalliner Nd., aus Essigester, F. 157—159°. Bromverb. (II ?), aus I mit bei 0° mit HBr gesätt. Eisessig auf dem Wasserbad (2 Std.), Einengen der mit W. versetzten Reaktionslg. u. Extrahieren des Rückstands mit Chlf., aus Essigester, F. 159°, mit beginnender Zers. bei 156°. 2-Methyl-3-vinyl-5-oxypyrazin (III), C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>, aus Vorst. mit sd. wss. Soda, aus Essigester, F. 139—140°. (J. org. Chemistry 7. 313—19. Juli 1942.)

GOLD. 3272

Welcome I. Weaver, J. K. Simons und Wilmer E. Baldwin, *Morpholinomethyl-derivate von Harnstoff und substituierten Harnstoffen*. Morpholinomethyl- (IV) u. Bis-[morpholinomethyl]-harnstoff (III) entstehen in ausgezeichneten Ausbeuten aus Harnstoff (I) u. Morpholinomethanol (V) oder aus I, Paraformaldehyd u. Morpholin (II), während die Ausbeute an III aus Dimethylolharnstoff (VI) u. II u. die an IV aus Methylenbismorpholin u. I geringer sind. Die Hydrolyse der Verb. führt quantitativ zu II zurück, nascierender u. katalyt. erregter H liefern *N*-Methylmorpholin. Mit Acetanhydrid entsteht *N*-Acetylmorpholin aus IV neben einem Prod., das wahrscheinlich polymerer Dimethylharnstoff ist. Pikrinsäure reagiert mit III u. IV in A. oder W. zu unreinen Verb., die nach mehrfacher Kristallisieren II-Pikrate sind; die Pikrate von III u. IV können aber in Eisessig gewonnen werden. — Von den vielen dargestellten Morpholinomethylverb. von substituierten Harn-

stoffen erwies sich *N*-Morpholinomethyl-*N*-acetylharnstoff (VII) gegenüber hydrolysierenden Agentien als bes. stabil. — Es werden ferner Morpholinomethylverb. von Thioharnstoff, Säureimiden u. Sulfonamiden dargestellt. — V reagiert nur mit solchen Amidogruppen im Harnstoff, die nicht substituiert sind. VI liefert mit II die Bisverb. III. Das aus *N*-Carbamylmorpholin gewonnene Monomorpholinomethylderiv. muß die symm. Struktur besitzen.

Versuche (Ausbeuten sind Rohausbeuten):  $\beta$ -Benzoyloxyäthylaminhydrochlorid (I) aus Benzoylchlorid u. Äthanolaminhydrochlorid) liefert nach Erhitzen mit Harnstoff (I) auf 130—140°  $\beta$ -Benzoyloxyäthylharnstoff, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 122—124° (A.); Ausbeute 36%. — Morpholinomethylharnstoff (IV), C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 162,0—163,0° (A.—Aceton): 1. aus gleichmol. Mengen I u. wss. Morpholinomethanol (V) durch Erhitzen auf 80—90°; 92%; 2. aus äquimol. Mengen I, Morpholin (II) u. Paraformaldehyd in sd. Dioxan; 84%; 3. aus Methylenbismorpholin u. I in sd. Dioxan; 33%. — Bis-[morpholinomethyl]-harnstoff (III), C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, F. 163,0—164,0° (A.): 1. aus I u. der doppelmtol. Menge V in W. durch Kochen; 95%; 2. aus I u. je doppelmtol. Mengen Paraformaldehyd u. II in sd. Dioxan; 90%; 3. aus Dimethylharnstoff (VI) u. überschüssigem II in W.; 60%. — Die Morpholinomethylderiv. substituierter Harnstoffe wurden im allgemeinen aus der entsprechenden Harnstoffverb. u. 1 Äquivalent V in wss. Lsg. erhalten; *N*-Morpholinomethyl-*N*-sek.-hexylharnstoff u. *N*-Morpholinomethyl-*N*-*N*-dimethylharnstoff schm. unterhalb Zimmertemp.; *N*-Morpholinomethyl-*N*-*N*-diäthylharnstoff konnte nicht krist. werden. — *N*-Morpholinomethyl-*N*-methylharnstoff, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 124,4—125,4° (Methylisobutylketon); 44%. — *N*-Morpholinomethyl-*N*-äthylharnstoff, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 109,6—110,8° (Aceton); 77%. — *N*-Morpholinomethyl-*N*-*n*-propylharnstoff, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 89,2—90,0° (Bzl.—Ligroin); 57%. — *N*-Morpholinomethyl-*N*-isopropylharnstoff, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 126,8—128,0° (Methyläthylketon); 80%. — *N*-Morpholinomethyl-*N*-allylharnstoff, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 104,0—105,0° (Methylisobutylketon); 85%. — *N*-Morpholinomethyl-*N*-*n*-butylharnstoff, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 109,0—109,6° (Methyläthylketon); 70%. — *N*-Morpholinomethyl-*N*-isobutylharnstoff, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 112,0—112,6° (Bzl.—Ligroin); 74%. — *N*-Morpholinomethyl-*N*-sek.-butylharnstoff, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 111,0—112,0° (Methyläthylketon); 75%. — *N*-Morpholinomethyl-*N*-tert.-butylharnstoff, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 137,8—138,8° (Bzl.—Ligroin); 54%. — *N*-Morpholinomethyl-*N*-sek.-amylharnstoff, C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 107,0—108,4° (Methylisobutylketon); 83%. — *N*-Morpholinomethyl-*N*-tert.-amylharnstoff, C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 107,4—109,0° (Aceton); 68%. — *N*-Morpholinomethyl-*N*-cyclohexylharnstoff, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 138,0 bis 139,0 (Aceton); 64%. — *N*-Morpholinomethyl-*N*-phenylharnstoff, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 149,4 bis 150,0° (A.—W.); 97%. Pikrat, F. 156—158°. — *N*-Morpholinomethyl-*N*-benzylharnstoff, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 149,3—149,8° (A.); 67%. — *N*-Morpholinomethyl-*N*-acetylharnstoff (VII), C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 161,0—161,8° (Aceton-Dioxan); 87%. Pikrat, F. 195°. — *N*-Morpholinomethyl-*N*-[ $\beta$ -oxyäthyl]-harnstoff, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 118,0—119,8° (Aceton); 82%. — *N*-Morpholinomethyl-*N*-[ $\beta$ -benzoyloxyäthyl]-harnstoff, C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 125,4—127,6° (A.—W.); 52%. — *N*-Carbamylmorpholin, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N, F. 131,6—133,0° (Aceton); 63%. — symm. Diphenylharnstoff u. symm. Di-*n*-butylharnstoff wurden nach Kochen mit V in A. unverändert wieder zurückgewonnen. — Die Morpholinomethylderiv. von Thioharnstoff, Säureimiden u. Sulfonamiden wurden durch ½ std. Kochen der Komponenten in Dioxan, W. oder wss. A. dargestellt: Morpholinomethylthioharnstoff, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>S, F. 141,4—142,0° (A.); 71%. — *N*-Morpholinomethylsuccinimid, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 109,6—110,4° (Aceton); 67%. Pikrat, F. 188—189°. — *N*-Morpholinomethylphthalimid, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 117,8 bis 118,8° (Aceton); 81%. Pikrat, F. 205°. — *N*-Morpholinomethylbenzolsulfonamid, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, F. 81,6—82,6° (Bzl.) 81%. — *N*-Morpholinomethyl-*p*-toluolsulfonamid, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, F. 109,6—111,2° (A.—W.); 90%. — IV gibt in 10%ig. NaOH nach Dampfdest., Ansäuern, Konz. des Destillats u. Behandeln mit Benzolsulfochlorid u. 20%ig. Alkali 97% *N*-Benzolsulfonmethylmorpholin, F. 118—119°. — Nach Zugabe von Zn-Staub zu der sd. Lsg. von IV in 10%ig. HCl, Alkalisieren u. Dampfdest. konnte aus dem Destillat *N*-Methylmorpholin als Pikrat, F. 224—226°, isoliert werden; 79%; II ist nicht anwesend. Ebenso liefern III u. IV bzw. 57% Methylmorpholin. Die Verb. entsteht auch bei Pt-Hydrierung von IV in absol. A. oder Eisessig bei n. Druck u. Temp.; Ausbeute quantitativ neben I. — Mit Acetanhydrid reagiert IV nicht in der Kälte, wohl jedoch auf dem Dampfbad zu einem Prod. vom F. 235—236°, das auch mit Buttersäureanhydrid entsteht u. vielleicht ein I-HCHO-Kondensationsprod., (—CH<sub>2</sub>NC(=O)NCH<sub>2</sub>—)<sub>x</sub> ist. Mit Acetanhydrid

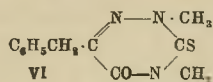
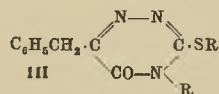
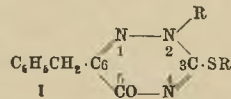
werden daneben 62% *Acetylmorpholin* aus den Mutterlaugen erhalten. — *N*-Acetylmethyl-*N*-acetylharnstoff, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, durch 3std. Erhitzen von VII u. Acetanhydrid auf dem Dampfbad; F. 144,6—145,2° (Essigester). Aus den Mutterlaugen werden 72% *Acetylmorpholin*, F. 230—240°, isoliert. — *N*-Butyroxyethyl-*N*-acetylharnstoff, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus VII u. Buttersäureanhydrid durch ½ std. Erhitzen auf dem Dampfbad; blätt-



chenförmige Kristalle, F. 116,8—117° (Essigester). — Die Pikrate aus III u. IV sind instabil (F. 140—160°), wenn sie aus alkoh. oder wss. Lsg. gefällt werden. III-Pikrat, in Eisessigsig. gewonnen, F. 163—164°. IV-Pikrat, ebenso, F. 162,0—163,3°. Die Morpholino-methylverb. der Alkylharnstoffe bilden auch in Eisessig keine Pikrate; die in wss. oder alkoh. Lsg. gewonnenen geben beim Umkristallisieren II-Pikrat, F. 148,8—149,2°. (J. Amer. chem. Soc. 66. 222—25. Febr. 1944. Toledo, O., Univ. of Pittsburgh, Dep. of Chem., u. Mellon Inst. of Ind. Res.)

NITZSCHKE. 3282

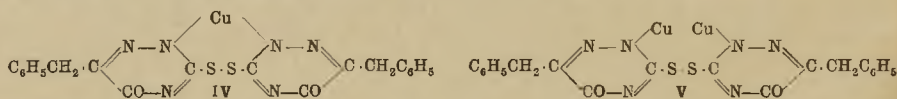
Eugène Cattelain, *Beitrag zum Studium der asymm. Triazine: Über die stellungsisomeren Dialkylderivate des 3-Thio keto-5-keto-6-benzyl-1.2.4-triazins*. 4. Mitt. (3. vgl. Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 11. [1944.] 273.) 2.3-Dialkylderiv. des 3-Thio keto-5-keto-6-benzyl-1.2.4-triazins (II) der allg. Formel I lassen sich durch Erhitzen der 2- oder 3-Monoalkylverb. nach Neutralisation mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Lsg. mit Alkylhalogenid im Rohr darstellen. Die 2.3-Dimethylverb. wird auch gewonnen aus dem Jodhydrat des 2.3-Dimethylthiosemicarbazids, HN:C(SCH<sub>3</sub>)·N(CH<sub>3</sub>)NH<sub>2</sub>, welches aus 2-Methylsemicarbazid u. CH<sub>3</sub>J entsteht, u. Phenylbrenztraubensäure (IV), wobei das IV-Thiosemicarbazon Zwischenprod. sein dürfte, welches unter Wasserabspaltung Ring-schluß erleidet. Von Br oder J in Alkali werden die 2.3-Dialkyverb. nicht angegriffen. Die HCl-Hydrolyse führt zur 2-Monoalkylverb. des 3.5-Dioxo-6-benzyl-1.2.4-triazins (V) u. dem entsprechenden Mercaptan. — Die 3.4-Dialkyverb. von II der allg. Formel III werden durch Alkylierung der 4-Monoalkylverb. erhalten. — 4-Methylsemicarbazid gibt mit CH<sub>3</sub>J das Jodmethylat des 3.4-Dimethylthiosemicarbazids, dem die Formeln CH<sub>3</sub>N:C(SCH<sub>3</sub>)·NHNH<sub>2</sub> oder CH<sub>3</sub>NH·C·(SCH<sub>3</sub>):NNH<sub>2</sub> zukommen könnte; es liefert mit IV eines der beiden entsprechenden Thiosemicarbazone; von dem der ersteren Formel wird man eine Cyclisierung unter Wasserabspaltung nicht erwarten können, wohl jedoch von dem der zweiten; tatsächlich gelang jedoch die Cyclisierung nicht; demnach dürfte dem 3.4-Dimethylthiosemicarbazid die erste der angegebenen Formeln zukommen. — Br oder J in Alkali verändern auch die 3.4-Dialkyverb. von II nicht. Die Hydrolyse mit verd. Säuren gibt die 4-Monoalkylverb. von V. — 2.4-Dimethyl-3-thio keto-5-keto-6-benzyl-1.2.4-triazin (VI) wurde aus dem IV-2.4-Dimethylthiosemicarbazon durch Dehydratisierung erhalten. Die Darst. von 2.4-Dimethylthiosemicarbazid aus Methylhydrazin u. Methylsenföhl verläuft wahrscheinlich über eine Zwischenverb., die im Falle der analogen Darst. des 2.4-Dibenzylthiosemicarbazids nicht gefaßt werden konnte. Mit IV konnte die letzte Verb. nicht zur Rk. gebracht werden; wahrscheinlich liegt eine ster. Hinderung vor. Br u. J in Alkali geben mit II-2.4-Dialkyverb. die 2.4-Dialkyverb. von V; hydrolysierbar sind die II-2.4-Dialkyverb. im Gegensatz zu den Verb. vom Typ I u. III nicht.



Versuche: 3-Thio keto-5-keto-6-benzyl-1.2.4-triazin (II)-2.3-Dimethylverb. = 2-Methyl-3-methylmercapto-5-keto-6-benzyl-1.2.4-triazin, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub>S, aus 3-Methylmercapto-5-keto-6-benzyl-1.2.4-triazin in A. durch Neutralisation bei 95° mit 33% ig. NaOH, 2std. Erhitzen mit CH<sub>3</sub>J im Rohr auf dem Wasserbad, Eingießen in W. u. Beseitigen von etwas Ausgangsmaterial mit verd. Lauge; F. 116,5° (A.); unlösl. in W., lösl. in sd. A. u. Aceton. Die saure Hydrolyse führt zu 2-Methyl-3.5-dioxo-6-benzyl-1.2.4-triazin u. CH<sub>3</sub>SH. — Nach 24std. Rk. von 2-Methylsemicarbazid in A. mit CH<sub>3</sub>J u. Waschen mit Ae. konnte aus der wss. Schicht nur eine viscose M., aber kein reines 2.3-Dimethylthiosemicarbazidjodhydrat erhalten werden, doch gab die wss. Lsg. mit der alkoh. Lsg. von Aldehyden Thiosemicarbazone: Benzaldehyd-2.3-dimethylthiosemicarbazonjodhydrat, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>S·HJ, F. 187°. Anisaldehyd-2.3-dimethylthiosemicarbazonjodhydrat, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>S·HJ, F. 195°. Die wss. Lsg. führte mit wss. Phenylbrenztraubensäure (IV) nach 24std. Rk. zu dem obenst. Triazin. — 2.3-Diäthylverb. von II = 2-Äthyl-3-äthylmercapto-5-keto-6-benzyl-1.2.4-triazin, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>S, aus 3-Äthylmercapto-5-keto-6-benzyl-1.2.4-triazin u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J wie oben; ölige gelbe Fl.; saure Hydrolyse führt zu 2-Äthyl-3.5-dioxo-6-benzyl-1.2.4-triazin u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH. — 2.3-Dibenzylverb. von II = 2.6-Dibenzyl-3-benzylmercapto-5-keto-1.2.4-triazin, C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>3</sub>S, aus 3-Benzylmercapto-5-keto-6-benzyl-1.2.4-triazin u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Cl wie oben; F. 106°, unlösl. in W., lösl. in sd. A.; saure Hydrolyse gibt 2.6-Dibenzyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazin u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>SH. — 3.4-Dimethylverb. von II = 4-Methyl-3-methylmercapto-5-keto-6-benzyl-1.2.4-triazin (VII), C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub>S, aus 4-Methyl-3-thio keto-5-keto-6-benzyl-1.2.4-triazin in CH<sub>3</sub>OH u. CH<sub>3</sub>J; F. 112°; unlösl. in W., lösl. in sd. A. u. Aceton; saure Hydrolyse gibt 4-Methyl-3.5-dioxo-6-benzyl-1.2.4-triazin, F. 150°, u. CH<sub>3</sub>SH. — 3.4-Dimethylthiosemicarbazidjodhydrat, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>N<sub>3</sub>S·HJ, aus 4-Methylthiosemicarbazid in A. u. CH<sub>3</sub>J in quan-

titativer Ausbeute; F. 160,5°, lösl. in W., weniger in Alkohol. Benzaldehyd-3,4-dimethylthiosemicarbazonjodhydrat, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>S.HJ, F. 162°. Anisaldehyd-3,4-dimethylthiosemicarbazonjodhydrat, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>S.HJ, F. 139—140°. Mit IV-Na-Salz entsteht das IV-3,4-Dimethylthiosemicarbazon, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S, F. 154,5°, unlösl. in W., lösl. in sd. Alkohol. Wird die Verb. in Alkali 2 Std. erhitzt, kann kein VII erhalten werden. — 3,4-Diäthylverb. von II = 4-Äthyl-3-äthylmercapto-5-keto-6-benzyl-1,2,4-triazin, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>S, aus 4-Äthyl-3-thioke-5-keto-6-benzyl-1,2,4-triazin u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J in A.; Fl.; saure Hydrolyse führt zu 4-Äthyl-3,5-dioxo-6-benzyl-1,2,4-triazin, F. 117°, u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH. — 2,4-Dimethylthiosemicarbazid, aus Methylhydrazinsulfat in sd. CH<sub>3</sub>OH durch Neutralisation mit 3nKOH, Filtration, Zugabe von CH<sub>2</sub>NCS u. ½ std. Erhitzen; F. 116,5°, lösl. in heißem CH<sub>3</sub>OH u. A., weniger in der Kälte, wenig lösl. in Äther. — Daraus 2,4-Dimethyl-3-thioke-5-keto-6-benzyl-1,2,4-triazin (VI), C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub>S, in wss. Essigsäure durch Zugabe des Na-Salzes von IV u. Alkalisieren; F. 83°; unlösl. in W., lösl. in heißem A. u. Aceton; Oxydation mit Br oder J in Alkali gibt 2,4-Dimethyl-3,5-dioxo-6-benzyl-1,2,4-triazin, F. 95 bis 96°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 39—47. Jan./März 1945. Paris, Fac. de Pharmacie.) NITZSCHKE. 3313

Eugène Cattelain, Beitrag zum Studium der asymm. Triazine: Über einige neue Eigenschaften des 3-Thioke-5-keto-6-benzyl-1,2,4-triazins. 5. Mitt. (4. vgl. vorst. Ref.) 3-Thioke-5-keto-6-benzyl-1,2,4-triazin (I) reagiert mit 3 Mol Br<sub>2</sub> in Alkali als Salz der Thioform zunächst unter Bldg. des in Alkali stabilen sulfonsauren Salzes II, das mit starken Säuren 3,5-Dioxo-6-benzyl-1,2,4-triazin (VI) liefert. Mit viel überschüssigem Br<sub>2</sub> gibt I α,α-Dibrom-β-phenylpropionamid. — 1 Mol J<sub>2</sub> reagiert in neutralem Medium mit 2 Mol I (als Thiol) zu Bis-[6-benzyl-5-keto-1,2,4-triazinyl-(3)]-disulfid (III), das mit milden Reduktionsmitteln zu I zurückführt u. im Gegensatz zu I NESSLERs Reagens u. Cu-Salz nicht reduziert. Na-Amalgam red. u. spaltet den Ring von III wie bei I zu α-Thiosemicarbazido-β-phenylpropionsäure. III verhält sich wie eine zweibas. Säure u. kann titriert werden; mit CuSO<sub>4</sub> entsteht das grüne Cu-Salz IV, mit Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> das gelbe Cu-Salz V. Frisch dargestelltes III macht in saurer Lsg. aus KJ Jod frei unter Rückbldg. von I. — Mit überschüssigem J in Alkali reagiert I wie mit 3 Br<sub>2</sub> unter Bldg. von II, das in saurer Lsg. VI liefert. — Cu(II)-Salz liefert wie J in neutraler Lsg. III u. Cu(I)-Salz, das beim Arbeiten in äquimol. Mengen quantitativ zu V führt.



Versuche: Die Rk. von Br<sub>2</sub> in Alkali mit 3-Thioke-5-keto-6-benzyl-1,2,4-triazin (I) wurde mit titrierter NaOBr-Lsg. durchgeführt; ihr Ende wird durch Entfärbung von Phenolphthalein angezeigt, wobei sich herausstellt, daß 3 Br<sub>2</sub> = 3 O verbraucht werden. — Nach Lösen von I in sd. A., Füllen mit W., Zugabe von nNaOH bis zur Lsg. u. Addition von n/10-J-Lsg. entsteht Bis-[6-benzyl-5-keto-1,2,4-triazinyl-(3)]-disulfid (III), C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>, gelbe, amorphe M., F. 172,5°; unlösl. in W., wenig lösl. in A., lösl. in verd. Alkali. Die Verb. wird mit sd. alkoh. HCl im Gegensatz zu 3-Monoalkyl- bzw. 2,3- u. 3,4-Dialkylverb. von I nicht hydrolysiert. Saure (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S- oder NaHSO<sub>3</sub>-Lsg. red. III zu I, F. 194°. Die Red. von III mit Na-Amalgam in W. gibt α-[Thiosemicarbazido]-β-phenylpropionsäure, F. 198° (A.). — Nach Lösen von I in 20% ig. Sodalsg., 24std. Stehen mit viel nJodlg., Beseitigung des überschüssigen J mit Hydrazinhydratlsg. u. Zugabe von 50% ig. HJ entwickelt sich SO<sub>2</sub> (aus intermediär entstandenem sulfonsaurem Salz II) unter Bldg. von 3,5-Dioxo-6-benzyl-1,2,4-triazin (VI), F. 208°. — Die Rk. von titrierter wss. CuSO<sub>4</sub>-Lsg. mit I u. III wurde unter verschied. Bedingungen durchgeführt; Cu wird jodometr. zurücktitriert. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 47—53. Jan./März 1945.) NITZSCHKE. 3313

Eugène Cattelain, Beitrag zum Studium der asymm. Triazine: Über einige neue Eigenschaften des 3,5-Dioxo-6-benzyl-1,2,4-triazins. 6. Mitt. (5. vgl. vorst. Ref.) 4-Monoalkyl-deriv. des 3,5-Dioxo-6-benzyl-1,2,4-triazins = Benzylodioxytriazins (I) werden durch HCl-Hydrolyse von 3,4-Dialkylverb. des 3-Thioke-5-keto-6-benzyl-1,2,4-triazins (II) erhalten. 2-Monoalkylderiv. von I entstehen durch HCl-Hydrolyse von 2,3-Dialkylverb. von II oder aus 2-Alkylsemicarbazid u. Phenylbrenztraubensäure (III). — Die mit Acetanhydrid aus I erhaltene Acetylverb. enthält die Acetylgruppe wahrscheinlich in 4-Stellung, denn die Verb. ist überaus leicht hydrolysiert, schon Spuren von W. hydrolysieren zu I zurück; auch mit absol. A. oder C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa konnte die entsprechende Äthylverb. nicht erhalten werden. — In heißem wss. A. lassen sich 2,4-Dialkylverb. von I mit Na-Amalgam



zu  $\alpha$ -[2.4-Dialkylsemicarbazido]- $\beta$ -phenylpropionsäuren reduzieren. Deren Oxydation mit NESSLERS Reagens führt zu den entsprechenden III-2.4-Dialkylsemicarbazonen, die gegen hydrolysierende Agentien sehr stabil sind im Gegensatz zu den 4-Alkylsemicarbazonen.

Versuche: 2-Methyl-3.5-dioxo-6-benzyl-1.2.4-triazin, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus der 2.3-Dimethylverb. von 3-Thioketo-5-keto-6-benzyl-1.2.4-triazin (II) = 2-Methyl-3-methylmercapto-5-keto-6-benzyl-1.2.4-triazin in A. durch Kochen in wenig konz. HCl unter CH<sub>3</sub>SH-Entw., Eingießen in W., Herauslösen mit NaOH u. Ansäuern mit 10% ig. Essigsäure: F. 137° (A.); unlösl. in W., lösl. in heißem Alkohol. — 2-Äthyl-3.5-dioxo-6-benzyl-1.2.4-triazin, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, ebenso neben C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH aus 2-Äthyl-3-äthylmercapto-5-keto-6-benzyl-1.2.4-triazin; F. 103° (A.); unlösl. in W.; lösl. in warmem Alkohol. — 2.6-Dibenzyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazin (IV), C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus 2.6-Dibenzyl-3-benzylmercapto-5-keto-1.2.4-triazin; F. 113° (A.); unlösl. in W., lösl. in A.; das nebenher entstehende Benzylmercaptan, Kp.<sub>25</sub> 71°, wurde durch Überführung in das Benzyldisulfid, F. 71–72°, identifiziert. — Phenylbrenztraubensäure (III)-2-Benzylsemicarbazon, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus 2-Benzylsemicarbazid in A. u. dem Na-Salz von III in W. nach Ansäuern; F. 80°: unlösl. in W., lösl. in warmem Alkohol. Die Verb. gibt in W. nach Zugabe von nNaOH, 4std. Kochen u. Ansäuern mit 10% ig. Essigsäure IV. — 3.5-Dioxo-6-benzyl-1.2.4-triazin(I)-Acetylverb., C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus I u. Acetanhydrid durch 1std. Kochen u. Eingießen in W.; F. 110°; Hydrolyse in W., lösl. in A., gut lösl. in Ae., wenig in Benzol. —  $\alpha$ -[2.4-Dimethylsemicarbazido]- $\beta$ -phenylpropionsäure, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus 2.4-Dimethyl-3.5-dioxo-6-benzyl-1.2.4-triazin in wss. A. mit Na-Amalgam; F. 165°; unlösl. in W., lösl. in heißem A.; zeigt red. Eigenschaften. — III-2.4-Dimethylsemicarbazon, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus vorst. Säure nach Neutralisation, Rk. mit NESSLERS Reagens, Abzentrifugieren u. Ansäuern der Fl. mit konz. HCl; Reinigung durch Lösen in konz. HCl u. Fällen mit W.; F. 165,5°; Ausbeute 75%; unlösl. in W. u. Ae., lösl. in heißem A.; keine Hydrolyse mit konz. HCl, auch nicht im Sieden; keine red. Wirkung. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 53–59. Jan./März 1945.)

NITZSCHKE 3313

Eugène Cattelain, Beitrag zum Studium der asymm. Triazine: 3.5-Dioxo-6-alkyl-(oder-aryl)-1.2.4-triazine und 3-Thioketo-5-keto-6-alkyl-(oder-aryl)-1.2.4-triazine. Vergleich der beiden Heterocyklen. 7. Mitt. (6. vgl. vorst. Ref.) Die Eigg. u. Rkk. von 3.5-Dioxo-6-alkyl- bzw. -aryl-1.2.4-triazinen (I) werden mit denen von 3-Thioketo-5-keto-6-alkyl- bzw. -aryl-1.2.4-triazinen (II) verglichen. Gleichartig ist die Darst. der Vertreter beider Verbindungsreihen aus Semicarbazonen bzw. Thiosemicarbazonen von  $\alpha$ -Ketosäuren, wobei allerdings die Cyclisierung der Thiosemicarbazone wesentlich schneller u. glatter verläuft, u. ihre Eig. als einbas. Säuren; jedoch sind nur die Verb. II exakt titrierbar. — Sowohl I als auch II geben Mono- u. Dialkylverb., bei I setzt die Alkylierung zunächst in 4-Stellung, bei II in 3-Stellung ein; weitere Alkylierung führt bei I zu 2.4-Dialkylverb., bei II zu 2.3-Dialkylderivaten. — Die Verb. I reagieren stets in der Lactamform, nie in der Lactimform, während die Verb. II immer als Thiole reagieren. Die 4-Monoalkylverb. von I sind sehr schwache Säuren, die acidimetr. kaum zu titrieren sind im Gegensatz zu den 2-Monoalkylverb.; dagegen sind alle 2-, 3- oder 4-Monoalkylverb. von II gleichstarke einbas. Säuren. — Die Na-Amalgamred. von 2- oder 4-Monoalkylverb. von I gibt die entsprechende 2- oder 4-Alkylsemicarbazidocarbonsäure, während 2-Monoalkylverb. von II nicht angegriffen u. 3-Monoalkylverb. von II in 3-Monoalkylverb. der 3.4-Dihydroverb. von II umgewandelt werden; 4-Monoalkylverb. von II geben dabei die 4-Monoalkylverb. von 3-Thioketo-1.6-dihydro-5-keto-6-alkyl- bzw. -aryl-1.2.4-triazin. — Br<sub>2</sub> gibt mit den Verb. I durch Oxydation u. Bromierung ein dibromiertes Amid, das auch aus den Verb. II über die entsprechenden Verb. I entsteht. — Die Verb. I werden von J nicht angegriffen, während die Verb. II in neutralem Medium zum Disulfid dehydriert werden u. im alkal. Medium die Verb. I liefern. — CuSO<sub>4</sub> u. NESSLERS Reagens geben mit den Verb. I keine Rk.; mit den Verb. II entsteht im ersten Fall das Disulfid; NESSLERS Reagens wird reduziert. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 59–60. Jan./März 1945.)

NITZSCHKE 3313

Walter Militzer und Robert Angier, l-Galakturonsäure aus d-Galaktose. Bei der Oxydation von d-Galaktose mit HNO<sub>3</sub> zu Schleimsäure entsteht als Zwischenprod. l-Galakturonsäure, die als gemischtes Na-Sr-Salz direkt aus dem Reaktionsgemisch herauskrist. wurde. Das Salz gab bei der Zerlegung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> l-Galakturonsäure in relativ reiner Form u. guten Ausbeuten.

Versuche: Na-Sr-L-Galakturonat (I), NaSr(C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>21</sub>NaSr, durch Stehenlassen von D-Galaktose u. halbkonz. HNO<sub>3</sub> bei Zimmertemp. unter Luftabschluß (24 Std.) u. Neutralisation mit NaHCO<sub>3</sub> u. SrCO<sub>3</sub> bis kongorot. Das Salz fiel nach einigen Tagen aus: [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> –36,3° (c = 1 in H<sub>2</sub>O). L-Galakturonsäure, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> · H<sub>2</sub>O, aus I mit weniger als der theoret. Menge H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Verrühren, Verdünnen mit A.,

nach 24 Std. Abfiltrieren von den Sulfaten u. Einengen zur Trockne,  $[\alpha]_D^{25} -51,9^{\circ}$  ( $c = 1$  in H<sub>2</sub>O). (Arch. Biochemistry 10. 291—93. 1946. Lincoln, Univ. of Nebraska, Chem. Labor.) F. FISCHER. 3400

**D. J. Bell**, *Die Charakterisierung der 2.6-Dimethyl-D-galaktose*. Vf. überprüft die Konst. der 2.6-Dimethyl-D-galaktose (I) (OLDHAM u. BELL, C. 1938. I. 3474) durch Peroxydation von I u. ihres  $\beta$ -Methylgalaktosids. Die Eig. von I u. einiger Deriv. werden untersucht. I läßt sich am besten als *Gluconsäurephenylhydrazid* charakterisieren.

Versuche: 2.6-Dimethyl- $\beta$ -methylgalaktosid (II), C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>, aus 3.4-Isopropyliden- $\beta$ -methylgalaktosid (MICHEEL, Ber. dtsh. chem. Ges. 62. [1929.] 687) durch Methylieren mit PURDIE'S-Reagens zum entsprechenden Dimethylderiv. [F. 55<sup>0</sup>,  $[\alpha]_D^{21} -4,5^{\circ}$  ( $c = 5,8$ , Chlf.)] u. Erhitzen mit 5% ig. Essigsäure auf 95<sup>0</sup>; nach Eindampfen Sirup, der bei 0,01 mm u. 140<sup>0</sup> (Badtemp.) dest. wird, Nadeln aus Chlf.-Ligroin, F. 73—75<sup>0</sup>,  $[\alpha]_D^{21} -24,0^{\circ}$  ( $c = 6,98$ , Chlf.),  $[\alpha]_D^{18} +2,0^{\circ}$  ( $c = 10,8$ , W.). — 2.6-Dimethyl- $\beta$ -D-galaktose (I), C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>, aus II durch Erhitzen mit 5% ig. HCl auf 95<sup>0</sup>, Neutralisation mit BaCO<sub>3</sub>, Ausfällen der Salze mit Aceton, Eindampfen, Extrahieren des Rückstandes mit Aceton u. dessen Abdampfen; der so erhaltene Sirup wird aus Essigester umkrist., F. 106—108<sup>0</sup>,  $[\alpha]_D^{21} +45,0^{\circ} \rightarrow +88^{\circ}$  nach 1030 Min. ( $c = 5,4$ , W.). *Anilid*, aus I durch Erhitzen mit Anilin in A., schnell zersetzlich. 2.6-Dimethylgalaktosäurephenylhydrazid, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus I durch Oxydation mit Br<sub>2</sub>, Lactonisieren bei 120<sup>0</sup> u. 0,05 mm u. Kochen mit Phenylhydrazin, Nadeln, F. 140<sup>0</sup>,  $[\alpha]_D^{21} -44,8^{\circ}$  ( $c = 2,25$ , A.). (J. chem. Soc. [London] 1945. 692—94. Okt. Cambridge, Biochem. Labor.) ZINNER. 3400

**John Lee und Werner Freudenberg**, *Piperidinderivate*. 1. Mitt. *Lobelin und verwandte Verbindungen*. *Lobelan* (1-Methyl-2.6-diphenäthylpiperidin), die Muttersubstanz der Lobeliaalkaloide, wurde aus 2.6-Distyrylpiperidin durch Hydrieren des daraus mittels p-Toluolsulfonsäuremethylester erhaltenen 2.6-Distyryl-N-methylpyridinium-p-toluolsulfonats mit RANEY-Ni oder Pd-Katalysatoren dargestellt. Durch analoge Reaktionsfolgen wurden weitere ähnlich gebaute Verbb. sowie solche, die sich von 2.4-disubstituierten Piperidinen ableiten, gewonnen. Die neuen Verbb. zeigen sowohl neurotrop. als auch musculetrop. Wirkungen, die bei 1-Methyl-2.6-bis- $[\beta$ -(p-methoxyphenyl)-äthyl]-piperidin (XV)  $1/10$  der von Atropin u. 7 mal die von Papaverin erreichen. Außerdem besteht beträchtliche analept. Wirksamkeit.

Versuche: 2.6-Distyrylpiperidin (I), nach der von CLEMO u. GOURLAY (J. chem. Soc. [London] 1938. 478) zur Darst. von 4-Styryl-2-methylpyridin beschriebenen Methode. — 2.6-Bis-[p-methoxyphenäthyl]-pyridin (II), C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N, aus 2.6-Lutidin u. Anisaldehyd durch 60std. Erhitzen mit Acetanhydrid, aus Bzl. gelbe Nadeln, F. 183—186<sup>0</sup>; [61% Ausbeute]. — 2-[p-Methoxyphenäthyl]-6-methylpyridin, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>ON, aus den Mutterlaugen von II, aus Ae. gelbe Nadeln, F. 59—62<sup>0</sup>. *Hydrochlorid*, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>ON·HCl, aus verd. HCl gelbe Kristalle, F. 103—108<sup>0</sup>. — Analog wie II wurden dargestellt: 2-[3.4-Methylenedioxyphenäthyl]-6-methylpyridin, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, aus A. Kristalle, F. 114—116<sup>0</sup>. — 2.6-Bis-[3-oxy-4-methoxyphenäthyl]-pyridin (IV), C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N, aus Äthylacetat gelbe Kristalle, F. 147—148<sup>0</sup>. — 2.6-Bis-[3.4-methylenedioxyphenäthyl]-pyridin (V), C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N, aus Bzl. gelbe Kristalle, F. 195—196<sup>0</sup>. — 2.4-Distyrylpiperidin (VI), C<sub>27</sub>H<sub>17</sub>N, aus A. Kristalle, F. 174<sup>0</sup>. — 2.4-Bis-[p-methoxyphenäthyl]-pyridin (VII), C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N, aus A. Kristalle, F. 205<sup>0</sup>. — 2.4-Bis-[3.4-methylenedioxyphenäthyl]-pyridin, C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, aus A. gelbe Kristalle, F. 215<sup>0</sup>. — 2.6-Bis-[p-methoxyphenäthyl]-N-methylpyridinium-p-toluolsulfonat (IX), C<sub>31</sub>H<sub>31</sub>O<sub>5</sub>NS, aus II u. p-Toluolsulfonsäuremethylester durch 8std. Erhitzen auf 160—180<sup>0</sup>, aus Methanol gelbe Kristalle, F. 242—244<sup>0</sup>. — Analog wurden erhalten: 2.6-Distyryl-N-methylpyridinium-p-toluolsulfonat (III), C<sub>29</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>NS, aus I, aus Methanol gelbe Kristalle, F. 232—234<sup>0</sup>. — 2.6-Distyryl-N-äthylpyridinium-p-toluolsulfonat (XIII), C<sub>30</sub>H<sub>29</sub>O<sub>3</sub>NS, aus I, aus A. gelbe Kuben, F. 205—206<sup>0</sup>. — 2.4-Distyryl-N-methylpyridinium-p-toluolsulfonat (X), C<sub>29</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>NS, aus VI, aus Methanol gelbe Kristalle, F. 201<sup>0</sup>. — 2.4-Distyryl-N-äthylpyridinium-p-toluolsulfonat (XI), C<sub>30</sub>H<sub>29</sub>O<sub>3</sub>NS, aus A. gelbe Kristalle, F. 230—232<sup>0</sup>. — 2.6-Dimethyl-N-methylpyridinium-p-toluolsulfonat, C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>NS, aus A. + PAe. gelbe Nadeln, F. 110—120<sup>0</sup>. — 2.6-Bis-[p-methoxyphenäthyl]-N-äthylpyridinium-p-toluolsulfonat (XII), C<sub>35</sub>H<sub>33</sub>O<sub>5</sub>NS, aus II, aus A. gelbe Nadeln, F. 140—145<sup>0</sup>. — 2.6-Bis-[p-methoxyphenäthyl]-N-benzoyläthylpyridinium-p-toluolsulfonat (VIII), C<sub>33</sub>H<sub>39</sub>O<sub>5</sub>NS, aus II, aus A. gelbe Nadeln, F. 201—203<sup>0</sup>. — 2.6-Bis-[phenäthyl]-N-propylpyridinium-p-toluolsulfonat (XIV), C<sub>31</sub>H<sub>31</sub>O<sub>3</sub>NS, aus I, aus A. gelbe Nadeln, F. 204—205<sup>0</sup>. — 2-Styryl-N-äthylpyridinium-p-toluolsulfonat, C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>NS, aus A. gelbe Kristalle, F. 142<sup>0</sup>. — *cis*-1-Methyl-2.6-bis-[p-methoxyphenäthyl]-piperidin (XV), C<sub>24</sub>H<sub>33</sub>O<sub>2</sub>N, aus IX mit PtO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> bei 4,5 atü in A. + Eisessig oder mit RANEY-Ni/H<sub>2</sub> bei 4,5—90 atü, aus wenig PAe. Kristalle, F. 73—75<sup>0</sup>. *Hydrochlorid*, C<sub>24</sub>H<sub>33</sub>O<sub>2</sub>N·HCl, aus A. Kuben, F. 176—178<sup>0</sup>. *Lactat*, Sirup, zers. sich beim Auflösen in Wasser. *Tartrat*, (C<sub>24</sub>H<sub>33</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>·C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>, aus Äthylacetat Nadeln, F. 124—125<sup>0</sup>. *Citrat*, (C<sub>24</sub>H<sub>33</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>, aus Bzl. Prismen, F. 149—150<sup>0</sup>. *Athansulfo-*



nat,  $C_{24}H_{33}O_2N \cdot C_2H_5O_3S$ , aus Bzl. oder Äthylacetat Prismen, F. 119—120°. — Analog wurden dargestellt: 2.6-Bis-[ $\beta$ -phenäthyl]-1-methylpiperidinhydrochlorid (Lobelanhydrochlorid),  $C_{22}H_{29}N \cdot HCl$ , aus III, aus A. hexagonale Prismen, F. 195—196°. — 2.6-Bis-[ $\beta$ -phenäthyl]-piperidinhydrochlorid (Norlobelanhydrochlorid),  $C_{21}H_{27}N \cdot HCl$ , aus I, aus A. + Ae. Nadeln, F. 192—194°. — 2.6-Bis-[ $\beta$ -phenäthyl]-1-äthylpiperidinhydrochlorid,  $C_{23}H_{31}N \cdot HCl$ , aus XIII, aus A. Platten, F. 187—188°. — 2.6-Bis-[ $\beta$ -phenäthyl]-1-propylpiperidinhydrochlorid,  $C_{24}H_{33}N \cdot HCl$ , aus XIV, aus Aceton + Ae. Platten, F. 174—176°. — 2.6-Bis-[ $\beta$ -phenäthyl]-1-[ $\beta$ -oxyäthyl]-piperidinhydrochlorid,  $C_{23}H_{31}ON \cdot HCl$ , aus A. Kristalle, F. 180 bis 182°. — 2.6-Bis-[ $\beta$ -(p-methoxyphenyl)-äthyl]-piperidinhydrochlorid,  $C_{23}H_{31}O_2N$ , aus II, aus A. Kristalle, F. 154—155°. Hydrochlorid,  $C_{23}H_{31}O_2N \cdot HCl$ , aus A. Kristalle, F. 209—211°. — 2.6-Bis-[ $\beta$ -(p-methoxyphenyl)-äthyl]-1-äthylpiperidinhydrochlorid,  $C_{25}H_{35}O_2N \cdot HCl$ , aus XII, aus Aceton + Ae. prismat. Kristalle, F. 184—186°. — 2.6-Bis-[ $\beta$ -(p-methoxyphenyl)-äthyl]-1-[ $\beta$ -oxyäthyl]-piperidinhydrochlorid,  $C_{25}H_{35}O_3N \cdot HCl$ , aus VIII, aus A. Nadeln, F. 209—211°. — 2.6-Bis-[ $\beta$ -(3-oxy-4-methoxyphenyl)-äthyl]-piperidinhydrochlorid,  $C_{23}H_{31}O_4N \cdot HCl$ , aus IV, aus A. + Ae. prismat. Kristalle, F. 225—240° (Zers.). — 2.6-Bis-[ $\beta$ -(3.4-methylenoxyphenyl)-äthyl]-piperidinhydrochlorid,  $C_{23}H_{27}O_4N \cdot HCl$ , aus V, aus A. Prismen, F. 215—216°. — 2.4-Bis-[ $\beta$ -phenäthyl]-1-methylpiperidinhydrochlorid (Isolobelanhydrochlorid),  $C_{22}H_{29}N \cdot HCl$ , aus X, aus Aceton + Ae., Prismen F. 58—61°. — 2.4-Bis-[ $\beta$ -phenäthyl]-1-äthylpiperidinhydrochlorid,  $C_{23}H_{31}N \cdot HCl$ , aus XI, aus A. + PAe. Kristalle, F. 155—156°. — 2.4-Bis-[ $\beta$ -(p-methoxyphenyl)-äthyl]-1-äthylpiperidinhydrochlorid,  $C_{25}H_{35}O_2N \cdot HCl$ , Kristalle. — 2-[ $\beta$ -Phenäthyl]-1-äthylpiperidinhydrochlorid (im Original irrtümlich 1-methyl-, der Referent),  $C_{15}H_{23}N \cdot HCl$ , aus A. + Ae. Kristalle, F. 250°. — 2-[ $\beta$ -Phenäthyl]-1.4-dimethylpiperidinhydrochlorid,  $C_{15}H_{23}N \cdot HCl$ , aus Bzl. + PAe. Nadeln, F. 194—196°. (J. org. Chemistry 9. 537—46. Nov. 1944. Nutlet, N. J., Hoffmann-La Roche, Res. Labors.) K. FABER. 3500

Michel Polonovski und Henri Lecoq, Zur Struktur des Cylisins. PRELOG u. SEIWERTH (C. 1939. II. 3097) behaupteten, daß das von CLEMO u. RAMAGE (C. 1931. I. 3127) erhaltene Prod. kein Pyridocollinderiv., sondern ein unsymm. Bicyclus ist. Vff. weisen darauf hin, daß sie in einer 1939, jedenfalls früher als PRELOG, durchgeführten Arbeit (vgl. C. 1943. II. 903) die von CLEMO angegebene Konst. für richtig erachteten. Unter Hinweis auf die Arbeit von PRELOG kritisieren SPATH u. GALINOVSKY (vgl. C. 1944. I. 96) die früheren Ergebnisse der Vff.; eine Aufklärung der Widersprüche kann nur durch neue Unters. erfolgen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 83—84. Jan./März 1945.)

NITZSCHKE. 3500

O. Jeger, J. Redel und R. Nowak, Zur Kenntnis der Triterpene. 108. Mitt. Über die Ultraviolettbestrahlungsprodukte der  $\alpha$ -Amyradienolderivate. (107. vgl. C. 1946. I. 615.) UV-Bestrahlung von  $\alpha$ -Amyradienolacetat (I) in Bzl. an der Quarzlampe lagert in ca. 20%ig. Ausbeute um zu Lumi- $\alpha$ -amyradienolacetat,  $C_{32}H_{50}O_2$  (II), Nadeln aus Aceton + Methanol, F. 131,5—132,5°,  $[\alpha]_D + 72,6^\circ$  ( $c = 1$ ) (alle FF. kor., die die  $[\alpha]_D$  in Chlf., die Absorptionsspektren in A.); das Absorptionsspekt. ist gegenüber I um ca. 60  $m\mu$  gegen den kurzwelligen Teil des Spektr. verschoben; sd. methanol. KOH verseift zu Lumi- $\alpha$ -amyradienol,  $C_{30}H_{48}O$  (III), Nadeln aus Aceton + Methanol, F. 141,5—142,5°,  $[\alpha]_D + 64^\circ$  ( $c = 1$ ). — 2wöchiges Aufbewahren von II mit Phthalmonopersäure in Chlf. bei 0° oxydiert zum ungesätt. (Gelbfärbung) Monoxyd,  $C_{32}H_{50}O_3$ , Kristalle in Aceton, F. 156—158°, u. gesätt. Dioxid,  $C_{32}H_{50}O_4$ , Kristalle aus Aceton, F. 159—160°; Oxydation von II mit Benzoesäure lieferte nur letzteres. — Hydrierung von II in Essigsäure an PbO<sub>2</sub> ergab das amorphe Tetrahydroderiv. vom Allophanat,  $C_{22}H_{54}O_3N_2$ , Kristalle aus Aceton + Methanol, F. 180—182°. — Erhitzen von II im Hochvakuum auf 200° isomerisiert zu Pyrolumi- $\alpha$ -amyradienolacetat,  $C_{32}H_{50}O_2$ , das auch aus III bei 200° u. folgender Einw. von Acetanhydrid + Pyridin erhältlich ist, Kristalle aus Aceton + Methanol, F. 161,5—162° (evakuierete Capillare),  $[\alpha]_D + 94^\circ$  ( $c = 0,5$ ); Absorptionsspekt. zeigt Maximum (Max.) bei 263  $m\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,2$ ; gibt mit  $C(NO_2)_4$  Braunfärbung; bildet bei UV-Bestrahlung II zurück. — Lumiacetyldehydroursolsäuremethylester,  $C_{33}H_{50}O_4$ , durch UV-Belichtung von Acetyldehydroursolsäuremethylester in A. Nadeln aus Aceton + Methanol, F. 162 bis 163°; Max. 220  $m\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,5$ ; gibt bei 200° Pyrolumiacetyldehydroursolsäuremethylester,  $C_{33}H_{50}O_4$ , Nadeln, F. 139—141°, Max. 260  $m\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,35$ . — Lumiacetyldehydro- $\beta$ -boswellinsäuremethylester,  $C_{33}H_{50}O_4$ , analog den vorst. Luminoverbb., Nadeln aus Aceton + Methanol, F. 198—199°, Max. 225  $m\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,5$ . (Helv. chim. Acta 29. 1241—46. 1/8. 1946. Zürich, Univ.) BEHRLE. 3600

L. Ruzicka, S. Szpilfogel und O. Jeger, Zur Kenntnis der Triterpene. 109. Mitt. Überführung der Chinovasäure in eine neue Oxytriterpensäure. (108. vgl. vorst. Ref.) Aus Benzoylchinovasäuredichlorid (WIELAND u. SCHLENK, C. 1939. II. 3417) entsteht mit  $CH_3SH$  u. Pyridin (vgl. JEGER u. Mitarbeiter, C. 1948. I. 994) eine Monothioester-säure, deren Methyl ester nach red. Entschwefelung eine Oxyverb. liefert; deren Jodid





u. Aufspaltung des Oxydringes entstanden ist. Die beiden so gebildeten OH-Gruppen liegen in  $\alpha$ -Glykolgruppierung, denn sie reagieren mit  $(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Pb}$  zu VII, das eine Monoacetylverb. liefert. — Durch die Verss. ist ein Weg zum Abbau der zur  $\alpha$ -Amyrin-Gruppe gehörenden *Ursolsäure* aufgezeigt worden.

Versuche (alle FF. korr.): Die Oxydation von 10 g *Acetylurolsäure* (I) wurde in 200 cm<sup>3</sup> Eisessig durch schnelle Zugabe von 100 cm<sup>3</sup> 30%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in 100 cm<sup>3</sup> Eisessig durchgeführt, daß die Mischung gerade im Sieden blieb. Nach 1½ std. Rk., Eingießen in 3 Liter W., Ausschütteln mit Ae., Auswaschen mit W., in Sodasalg., 2n NaOH u. erneut mit W. wurden die sauren u. neutralen Anteile getrennt aufgearbeitet. — Das gesätt. *Acetyllacton* III, C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>O<sub>5</sub>, wurde nach Eindampfen der äther. Lsg., Aufnehmen in PAe. + Bzl. (1 : 1), Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Eluierung mit demselben Lösungsmittelgemisch in der 1. Fraktion gefunden; Ausbeute 8,3 g; aus Chlf. + CH<sub>3</sub>OH Nadeln, F. 280—282°;  $[\alpha]_D + 51^\circ$  (Chlf., c = 0,554); reagiert nicht mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Acetanhydrid in Pyridin oder NH<sub>4</sub>OH. Die 3. Fraktion (Eluierung mit Bzl. u. Bzl. + Ae. 1 : 1) lieferte 6,8 g des *Acetyllactons* IV, C<sub>32</sub>H<sub>40</sub>O<sub>5</sub>, aus Aceton + CH<sub>3</sub>OH rhomb. Blättchen, F. 279°;  $[\alpha]_D + 30^\circ$  (Chlf., c = 0,976); nicht acetylierbar, keine Rk. mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Aus Fraktion 5 der chromatograph. Adsorption (Ae. + CH<sub>3</sub>OH als Elutionsmittel) wurden 2,5 g I, C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>, zurückgehalten. F. 286° (Vakuum);  $[\alpha]_D + 73^\circ$  (Chlf., c = 0,618). — Aus dem NaOH-Auszug der Oxydationsprodd. von I konnten keine krist. Verb. isoliert werden, wohl jedoch 3,4 g *Acetylketo-dihydroursolsäure* II, C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>O<sub>5</sub>, aus dem Sodaauszug; aus Chlf. + CH<sub>3</sub>OH rhomb. Blättchen, F. 321° (Vakuum). *Methylester* (IIa), C<sub>33</sub>H<sub>52</sub>O<sub>5</sub>, dargestellt mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>; aus Chlf. + CH<sub>3</sub>OH Prismen, F. 246—250°;  $[\alpha]_D + 35^\circ$  (Chlf., c = 0,550). IIa entsteht auch aus 5 g I-Methylester (Ia) in 100 cm<sup>3</sup> Chlf. durch Ozonisierung mit 3—6%ig. O<sub>3</sub> (24 Liter/Std.), bis keine C(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Rk. mehr festzustellen ist, 2 std. Kochen der nach Beseitigung des Chlf. im Vakuum gewonnenen M. mit 5 cm<sup>3</sup> Eisessig + 150 cm<sup>3</sup> W., Aufnehmen in Ae. u. chromatograph. Reinigung der neutralen Anteile; Ausbeute 0,12 g. — Aus 0,2 g III in 2 cm<sup>3</sup> Bzl. u. 8 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>OH entsteht bei der sauren Verseifung mit 1 cm<sup>3</sup> konz. HCl nach 3½ std. Kochen das *Lacton* IIIa, C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>, aus Chlf. + CH<sub>3</sub>OH sehr feine Nadelchen, F. 294—298°;  $[\alpha]_D + 39^\circ$  (Chlf., c = 0,636). — Werden 7,7 g III in 150 cm<sup>3</sup> 10%ig. alkoh. KOH mit 10% W. 5 Std. gekocht, können nach Versetzen mit 25 cm<sup>3</sup> konz. HCl u. 50 cm<sup>3</sup> A. unter Eiskühlung u. mehrstd. Rk. bei Zimmertemp. durch Ausschütteln mit Ae., W. u. 2n NaOH 2,7 g neutrales u. 4,6 g saures Reaktionsprod. isoliert werden. Ersteres ist das *Trioxylacton* VI, C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>6</sub>, Ausbeute 2,0 g; aus Aceton + Ae. derbe Rhomboeder, aus Aceton + CH<sub>3</sub>OH derbe, regelmäßige Vielflächner, F. 316—318°;  $[\alpha]_D + 25^\circ$  (Chlf., c = 1,101). Der NaOH-Auszug enthält 3,3 g der *Säure* V, C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>5</sub>, aus CH<sub>3</sub>OH + W. oder aus Ae. Prismen, F. 281—285°;  $[\alpha]_D - 37^\circ$  (A., c = 0,819); im Gegensatz zu VI Gelbfärbung mit C(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, jedoch nur in CH<sub>3</sub>OH, nicht in Chlf. oder Eisessig. — Werden 0,1 g III jedoch in 10 cm<sup>3</sup> methanol. 0,5n KOH 14 Std. gekocht, können nach Eingießen in 2n wss. NaOH durch Ausschütteln mit Ae. 0,03 g IIIa isoliert werden, das auch durch saure Verseifung von III entsteht u. mit Acetanhydrid u. Pyridin zu III wieder acetyliert werden kann. Die bei der Rk. von III mit KOH in CH<sub>3</sub>OH nach Ansäuern des NaOH-Auszuges mit konz. HCl, Ausschütteln mit Ae. u. Umkristallisation aus Aceton + Ae. erhaltenen 0,02 g Rhomboeder erwiesen sich als VI. *V-Methylester* (Va), C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>O<sub>5</sub>, aus Aceton + Ae. oder Aceton + PAe. quadrat. Tafeln u. derbe Vielflächner, F. 154—158°;  $[\alpha]_D - 35^\circ$  (Chlf., c = 0,858); Gelbfärbung mit C(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> in Chloroform. Va kann mit Acetanhydrid in Pyridin zu dem *Diacetylmethylester* Vb, C<sub>35</sub>H<sub>54</sub>O<sub>7</sub>, acetyliert werden; aus Aceton + CH<sub>3</sub>OH Prismen, F. 231°;  $[\alpha]_D - 9^\circ$  (Chlf., c = 0,681); Gelbfärbung mit C(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> in Chloroform. — Nach Lösen von VI in Pyridin, 3 std. Rk. mit Acetanhydrid bei Zimmertemp., Eingießen in W., Aufnehmen in Ae., Waschen mit W., 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2n NaOH u. erneut mit W. entsteht das *Diacetyltrioxylacton* VIa, C<sub>34</sub>H<sub>52</sub>O<sub>7</sub>, aus Aceton + PAe. sehr feine, verzigte Nadelchen, F. 296—298°;  $[\alpha]_D + 61^\circ$  (Chlf., c = 0,406); keine Rk. mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> in Ae., keine Färbung mit C(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>. VIa entsteht auch aus V u. Acetanhydrid in Pyridin durch 14 std. Rk. bei Zimmertemp., Eingießen in W., Ausäthern u. Waschen der Lösung. — 15std. Oxydation von 1,4 g in 150 cm<sup>3</sup> Eisessig mit 1,7 g 78%ig. Pb(COCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. bei Zimmertemp., Aufnehmen in Ae., Waschen mit W., eiskalter 2n NaOH u. Aufarbeiten mit W., liefert aus den 1,15 g neutralen Anteilen nach Filtration in PAe. + Bzl.-Lsg. (1 : 1) durch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Eluierung mit dem gleichen Lösungsm. VII, C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>5</sub>; Ausbeute 0,63 g; aus Aceton + Ae. + PAe. oder Essigester + PAe. Nadeln, F. 204—207°;  $[\alpha]_D + 26^\circ$  (Chlf., c = 0,609). Acetylierung liefert das *Monoacetal* VIIa, C<sub>33</sub>H<sub>48</sub>O<sub>6</sub>; aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + PAe. Blättchen oder büschelige Nadeln, F. 226—231°, im Vakuum F. 263—266°;  $[\alpha]_D + 44^\circ$  (Chlf., c = 0,363). (Helv. chim. Acta 29. 1999—2006. 2/12. 1946.) NITZSCHE. 3600

L. Ruzicka, Cl. Nisoli und O. Jeger, *Zur Kenntnis der Triterpene*. 111. Mitt. Die oxydative Spaltung des Ringes D oder E in der *Echinocystsäure*. (110. vgl. vorst. Ref.) Vff. haben den Ring, der in der *Echinocystsäure* die zweite OH-Gruppe der Verb. in  $\beta$ -Stellung





in W., Aufnehmen in Ae. + Chlf., Waschen, Eindampfen, Behandeln mit Acetanhydrid in Pyridin u. Eintrocknen im Vakuum, werden 0,12 g rohes 2-Monoacetat VIII,  $C_{11}H_{16}O_4$ , gewonnen, die durch Aufnehmen in PAe. + Bzl. (3:1), Chromatographieren durch eine  $Al_2O_3$ -Säule u. Eluierung mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch gereinigt werden; Ausbeute 0,07 g; aus Aceton + W. feine filzige Nadeln, F. 271,5—272°;  $[\alpha]_D + 92^\circ$  (Chlf.,  $c = 1,061$ ). — Werden 0,4 g IV in 60 cm<sup>3</sup> Eisessig bei 90—95° mit 0,3 g CrO<sub>3</sub> in 30 cm<sup>3</sup> Eisessig oxydiert, können nach 1/2std. weiteren Erwärmen, Zugabe von wenig CH<sub>3</sub>OH, Eingießen in W., Filtration u. Aufnehmen des festen Reaktionsprod. in Ae. 0,33 g neutrale n. 0,02 g saure Anteile erhalten werden; der Neutralanteil besteht aus dem *o*-Diketone IX,  $C_{13}H_{18}O_2$ ; aus Chlf. + CH<sub>3</sub>OH intensiv gelbe, feine Nadeln, F. 266—268° (Zers.);  $[\alpha]_D - 32^\circ$  (Chlf.,  $c = 1,081$ ); keine FeCl<sub>3</sub>-Reaktion. IX konnte mit Pb(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, nicht oxydiert werden. — Nach Lösen von 0,76 g IX in 25 cm<sup>3</sup> Chlf. + CH<sub>3</sub>OH (1:1), Versetzen mit 6 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. 0,6 g KOH in 25 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>OH, 2std. Schütteln, Eingießen in W., Ansäuern mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Aufnehmen in Ae. + Chlf. u. Entziehen der sauren Anteile mit verd. NaOH konnten 0,74 g Neutralanteile erhalten werden, die nach Behandeln mit Acetanhydrid-Pyridin, Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen des Rückstandes in PAe. + Bzl., Chromatographie über  $Al_2O_3$  u. Eluierung mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch aus den ersten der mittleren Fraktionen eine Verb.  $C_{12}H_{16}O_6$  lieferten; aus Chlf. + CH<sub>3</sub>OH Blättchen, F. 254—255°;  $[\alpha]_D - 58^\circ$  (Chlf.,  $c = 0,630$ ). Die Verb. ist nicht ident. mit der Verb.  $C_{12}H_{16}O_6$ , die aus den mit Bzl. eluierten weiteren mittleren Fraktionen gewonnen wurde; aus Chlf. + CH<sub>3</sub>OH Nadeln, F. 269—270°;  $[\alpha]_D - 156^\circ$  (Chlf.,  $c = 0,833$ ). Aus den unlösl. sauren Anteilen wurde nach 1std. Kochen mit 5%ig. methanol. KOH, Eingießen in W., Aufnehmen in Ae. + Chlf. u. Eindampfen das Anhydrid X,  $C_{11}H_{14}O_6$ , isoliert; aus Aceton oder aus Chlf. + CH<sub>3</sub>OH oder aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + Aceton Prismen, F. 263,5 bis 264,5°;  $[\alpha]_D + 25^\circ$  (Chlf.,  $c = 0,729$ ). Die Verb. wurde auch aus den lösl. sauren Anteilen erhalten. (Helv. chim. Acta 29. 2017—23. 2/12. 1946.) NITZSCHKE. 3600

F. Schlenk, Identifizierung der Kohlenhydratgruppe der Nicotinamidnucleotide. Codehydrase I wurde enzymat. hydrolysiert, das Nicotinamidnucleosid isoliert u. zu Nicotinamid u. *α*-Ribose aufgespalten. Der Zucker wurde krist. isoliert u. als *p*-Bromphenylhydrazon identifiziert. Ferner wurde aus reiner Cozymase die Pentosephosphorsäure dargestellt u. auf Grund ihres Verh. gegen NaJO<sub>4</sub> u. ihrer Hydrolysegeschwindigkeit als *d*-Ribose-5-phosphorsäure identifiziert. (J. biol. Chemistry 146. 619—25. Dez. 1942. Galveston, Tex., Univ.) OHLR. 3850

F. Schlenk, Nicotinamidribosid. (Vgl. vorst. Ref.) Nicotinamidribosid (I),  $C_{11}H_{15}O_5 \cdot nCl \cdot \frac{1}{2} H_2O$ , wurde durch enzymat. Hydrolyse von Codehydrase I gewonnen. Als Enzym Niente dieses aus Bittermandelpreßkuchen nach BREDEBECK (C. 1938. I. 3064) gewonnene Präparat. Die Hydrolyse wurde bei  $p_H$  4,5 u. 30° durchgeführt. Die Menge des Enzympräp. richtet sich nach seiner Aktivität u. ist so zu bemessen, daß 50% des Gesamtphosphats der Codehydrase I in 24—48 Std. abgespalten sind. Wegen der Unbeständigkeit des I müssen die Hydrolysate bei 0° aufgearbeitet werden: Fällung der  $PO_4^{3-}$  mit  $Ba(OH)_2$ , Entfernung des  $Ba(OH)_2$ -Überschusses mit  $H_2SO_4$ , Einengen im Vakuum, Fällung mit A., Entfernung des A. aus dem Filtrat durch Vakuumdest., Fällung des restlichen Adenosins mit Hg-Acetat, Entfernung des Hg<sup>2+</sup> aus dem Filtrat mit H<sub>2</sub>S u. Fällung des I mit Phosphorwolframsäure, Zerlegung des Nd. mit 0,1n  $H_2SO_4$  u. Ausschütteln mit Amylalkohol + Ae., Entfernung von  $PO_4^{3-}$  u.  $SO_4^{2-}$  aus der wss. Lsg. mit  $Ba(OH)_2$  bis  $p_H$  6—7, Einengen des Filtrats u. Abscheidung des I durch Zusatz von Aceton u. Äther. Sirup, der langsam fest wird. Reinheitsgrad 50—80%. Weitere Reinigung durch Fällung von Verunreinigungen mit  $Ag_2SO_4$  u. Umfällen aus wenig CH<sub>3</sub>OH mit Äther. Die katalyt. Hydrierung des I mit koll. Pd führte wie bei der Codehydrase I u. II zur Hexahydroverbindung. Dihydroverb. von I (II) zeigte eine charakterist. Absorptionsbande mit  $\lambda_{max}$  bei 340  $\mu$ ,  $E = 5,7 \cdot 10^3$  (entsprechend den Dihydrocodehydrasen). I hat  $\lambda_{max}$  bei 260  $\mu$ . Bei der Red. des I mit Na-Hydrosulfid trat als Zwischenprod. die tiefgelbe Monohydroverb. auf (vgl. ADLER, HELLESTRÖM u. v. EULER, C. 1938. I. 4667). I ist bei 20° in schwachsaurem Medium stabil, wird aber von Alkali sehr leicht zu Nicotinamid u. Ribose hydrolysiert. II ist dagegen in schwach alkal. Lsg. beständig, aber sehr empfindlich gegen Säuren. Bromwasser u. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> haben keinen Einfl. auf I, NaOJ zerstört den Pyridinring. — I wirkt in Dehydrogenasesystemen nicht als Coenzym. (Arch. Biochemistry 3. 93—103. Okt./Dez. 1943.) OHLR. 3850

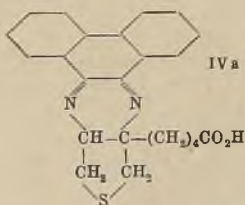
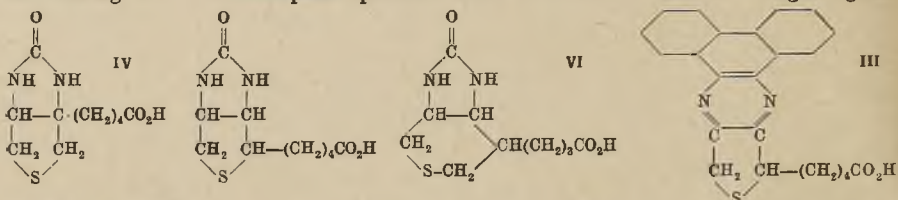
Donald B. Melville, Klaus Hofmann und Vignaud, Die Hydrolyse des Biotinsulfons. (Vgl. C. 1942. II. 1698.) Die aus Biotin durch Hydrolyse mit  $Ba(OH)_2$  entstehende Diaminocarbonsäure (I) ließ sich mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nicht in ein Sulfon überführen. Andererseits ließ sich das Biotinsulfon (II) mit  $Ba(OH)_2$  nicht an der Harnstoffgruppe hydrolysieren unter Bedingungen, unter denen sonst dieser Ring geöffnet wird. Dagegen gelang es,

das Diacetylderiv. von I zum Sulfon (III) zu oxydieren u. dieses mit konz. HCl zum Sulfon von I zu hydrolysieren. Sein *Hydrochlorid* (IV) erwies sich als ident. mit einer Verb., die KÖGL u. DE MAN (C. 1941. II. 2338) durch Hydrolyse von II mit konz. HCl bei 200° erhalten u. als *Hydrochlorid* einer *Diaminocarboxysulfonsäure* mit 9 C-Atomen angesprochen hatten. Daß IV jedoch tatsächlich das *Hydrochlorid* des Sulfons von I ist, wurde durch Rückverwandlung in II mit COCl<sub>2</sub> u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei 0° bewiesen.

Versuche (Alle F.-Angaben beziehen sich auf Mikroschmelzpunkte): *Diacetylderiv. der Diaminocarbonsäure* I, C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, aus Methanol Prismen, F. 134—186°, nach Sublimation bei 170°/10<sup>-5</sup> mm: F. 187—189°. *Sulfon* III, C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S, aus vorst. Verb. in Essigsäure mit 30%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 16 Std. bei 20°; aus Methanol + Ae. Nadeln, F. 209—211°. — IV, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S · 2 HCl, aus III mit konz. HCl 1 Std. bei 120°; aus konz. HCl längliche Platten vom F. 142—152°; *Diliturat*, F. 235—240° (Zers.); oder aus II mit konz. HCl ½ Std. bei 200°. — *Biotinsulfon* (II), C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, aus IV in 5%ig. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. mit COCl<sub>2</sub> bei 0°; aus W. Nadeln, F. 273—275°. (J. biol. Chemistry 145. 101—05. Sept. 1942. New York, Cornell Univ.)

OHLF. 3900

Klaus Hofmann, Glen W. Kilmer, Donald B. Melville, Vincent du Vigneaud und Hugh H. Darby, *Die Kondensation von Phenanthrenchinon mit der Diaminocarbonsäure aus Biotin*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Kondensation von 3,4-Diaminotetrahydrothiophen mit Phenanthrenchinon in A. (9,5std. Kochen) führte zu einem *Dibenzodihydrochinoxalinderiv.* (I), C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S, orangefarbene Prismen, F. 171—174°, aus Chlf. + Hexan F. 183—185°. Die Benzollsg. zeigt schmutzig blaue Fluoreszenz. Gibt mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Grünfärbung. Beim Erhitzen von I auf 200° (10 Min.) geht es zum Teil in das entsprechende *Dibenzochinoxalinderiv.* II, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S, über, aus Chlf., dann aus Chlf. + Hexan hellgelbe Prismen, F. 228—233°, deren Benzollsg. leuchtend blaue Fluoreszenz zeigt. Gibt mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Rotfärbung. Die UV-Absorptionsspektren von I u. II weichen bes. im langwelligeren



Teil stark voneinander ab. I hat ein Maximum bei ca. 2600 Å; log ε = ~ 4,6 u. ein 2. schwach ausgeprägtes Maximum bei ~ 3080 Å; log ε = ~ 3,8; II hat das 1. Maximum ähnlich wie I bei ~ 2550 Å; log ε = 4,8, das 2. Maximum dagegen bei ~ 3670 Å mit log ε = 4,1. Nach diesem 2. Maximum fällt die Absorptionskurve steil ab. Das zwischen den beiden Maxima liegende Minimum ist sehr flach u. ausgedehnt. — Die Diaminocarbonsäure aus Biotin lieferte mit Phenanthrenchinon sofort das *Benzochinoxalinderiv.* III, C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, aus verd. A. hellgelbe Nadeln, F. 202—204°, dessen Benzollsg. gleichfalls starke blaue Fluoreszenz zeigte u. das mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Rotfärbung gab. Das UV-Absorptionsspekt. von III stimmt fast genau mit dem von II überein. — Aus diesen Befunden folgt 1., daß der Harnstoffrest des Biotins nicht in einem 6gliedrigen Ring enthalten sein kann u. 2. daß von den 3 möglichen Biotinformeln IV—VI die Formel IV nicht mehr in Betracht kommt, da daraus nur ein Dihydrochinoxalinderiv (IVa), nicht aber ein Chinoxalinderiv. entstehen könnte. (J. biol. Chemistry 145. 503—09. Okt. 1942.)

OHLF. 3900

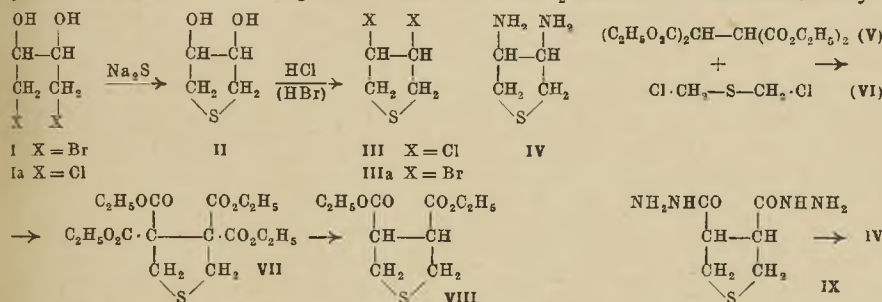
Donald B. Melville, A. W. Moyer, Klaus Hofmann und Vincent du Vigneaud, *Die Struktur des Biotins: Bildung von Thienylvaleriansäure aus Biotin*. (Vgl. vorst. Ref.) Nachdem das Vorhandensein einer n-Valeriansäure-Seitenkette im Biotin nachgewiesen u. das Vorliegen eines 5gliedrigen Harnstoffringes wahrscheinlich gemacht worden ist, konnten Vff. nunmehr durch HOFMANNschen Abbau der Diaminocarbonsäure, die aus Biotin durch alkal. Hydrolyse entsteht, δ-[α-Thienyl]-valeriansäure (II) gewinnen, die mit einem synthet. aus Thiophen u. Glutarsäureanhydrid mit AlCl<sub>3</sub> u. anschließender Red. mit Zn u. HCl erhaltenen Präp. ident. war. Vff. schreiben daher dem *Biotin* die Konst. I zu.

Versuche: II, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S, aus dem Sulfat der Diaminocarbonsäure (aus Biotin) mit Dimethylsulfat + KOH u. anschließendem 2std. Kochen mit konz. HCl, Extraktion mit Ae. u. Dest. im Hochvakuum, lange Nadeln vom F. 40—41°; gibt mit LIEBERMANN'S



Nitrit-Schwefelsäure-Reagens eine tief blaugrüne Färbung u. mit Isatinschwefelsäure eine sich langsam entwickelnde Purpurfärbung. —  $\gamma$ -[ $\alpha$ -Thenoyl]-buttersäure, aus Thiophen u. Glutarsäureanhydrid mit  $\text{AlCl}_3$  nach FIESER u. KENNELLY (C. 1936. I. 547); F. 92 bis 94°; lieferte bei der Oxydation mit alkal.  $\text{KMnO}_4$   $\alpha$ -Thiophensäure, F. 125–126°. — II hat im UV ein Absorptionsmaximum bei 234  $\mu$  (in alkoh. Lsg.); spezif. Extinktion  $k \sim 40$  ( $c = 1$ ;  $l = 1$ ). (J. biol. Chemistry 146. 487–92. Dez. 1942.) OHLE. 3900

Glenn W. Kilmer, Marvin D. Armstrong, George Bosworth Brown und Vincent du Vigneaud, *Synthese des 3,4-Diaminotetrahydrothiophens und Vergleich seiner Stabilität mit der Diaminocarbonsäure aus Biotin*. (Vgl. C. 1942. II. 1698.) Nachdem sich gezeigt hatte, daß das Biotin leicht zu einer S-haltigen Diaminocarbonsäure hydrolysiert werden kann, gewann die Unters. des 3,4-Diaminotetrahydrothiophens (IV) an Interesse. Der erste Vers., diese Verb. auf dem durch die Formeln I–IV gekennzeichneten Wege zu synthetisieren, scheiterte daran, daß die Umsetzung von III bzw. IIIa mit  $\text{NH}_3$ , Phthalimid, Kalium oder anderen Reagenzien versagte. Dagegen führte der durch die Formeln V bis IX gekennzeichnete Weg zum Ziel. Während aus der Diaminocarbonsäure (X) aus Biotin dieser Wirkstoff durch Behandlung mit  $\text{COCl}_2$  u.  $\text{NaOH}$  leicht wieder zurückgewonnen werden kann, reagiert IV weder mit  $\text{COCl}_2$  noch mit Kohlensäurediäthyl-



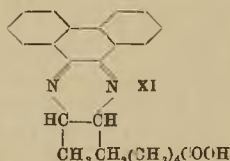
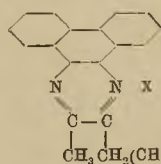
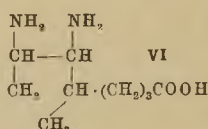
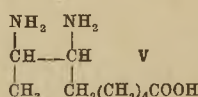
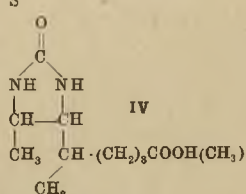
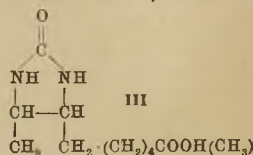
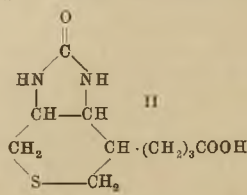
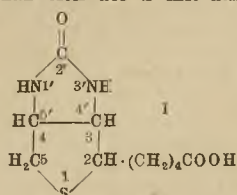
ester unter Ringschluß zum Imidazolinderivat. Vff. nehmen an, daß dieser Mißerfolg darauf zurückzuführen ist, daß sich X von der anderen stereomeren Form von IV ableitet. Dafür sprechen auch andere Beobachtungen über die verschied. Beständigkeit von IV u. X gegen Alkali oder HJ bei höheren Temperaturen. Gegen rauchende HJ bei 210° sind beide innerhalb von 2 Std. beständig, bei 250° (5 Stoffe) gab IV 5–10% des S u. 10–15% N ab, während X 50% S u. 80–90% des N verlor; II spaltet schon bei 210° beträchtliche Mengen  $\text{H}_2\text{S}$  ab. Gegen Alkalien verhielt sich dagegen IV ebenso stabil wie X.

Versuche: 3,4-Dichlorotetrahydrothiophen (III),  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2\text{S}$ , aus dl-1,4-Dibrom-2,3-dioxybutan (I) in W. mit  $\text{Na}_2\text{S}$  bei 50–60°, dann 2 Std. bei 100° u. anschließender Behandlung des entstandenen II mit konz. HCl 5 Std. bei 150°; Reinigung durch Dest. mit Wasserdampf u. Umkristallisation aus PAe., Nadelbüschel, F. 60–61°; (Ausbeute) 32%; die beim Kochen mit 50%ig. KOH entweichenden Dämpfe geben mit Isatin- $\text{H}_2\text{SO}_4$  Grünfärbung. — 3,4-Dibromtetrahydrothiophen (IIIa),  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_2\text{S}$ , aus I über II mit wss. rauchender HBr 5 Std. bei 100°, Kp. 83–89°; 25%. Das daraus mit  $\text{KMnO}_4$  in Ggw. von Essigsäure u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (30 Min. bei 20°) bereitete Sulfon,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_2\text{SO}_2$ , hatte F. 137 bis 142°. — 1,4-Dichlor-2,3-dioxybutan (Ia),  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2$ , aus 1,4-Dichlorbuten-(2) mit verd.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. nach THEILE, Kp. 113–118°, aus Bzl. + Hexan Kristalle, F. 62–63°; 35%. Anscheinend liegt das Stereomere des Erythritdichlorhydrins vom F. 126° vor. — 3,4-Dioxytetrahydrothiophen (II),  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$ , aus Ia mit  $\text{Na}_2\text{S}$ , nach Sublimation bei 95°/3 bis 4 mm feine Prismen, F. 54–58°; 51%. — Tetrahydrothiophen-3,3,4,4-tetracarbonsäure-äthylester (VII), aus Äthan-1,1,2,2-tetracarbonsäureäthylester (V) in absol. A. mit Na (zur Umwandlung in die Di-Na-Verb. 1 Std. Kochen) u. Bis-[chloromethyl]-sulfid (VI), Öl, Kp. 200–208°. — Tetrahydrothiophen-3,4-dicarbonsäuredihydrazid (IX),  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}$ , aus VII über VIII ohne besondere Reinigung der Zwischenprodd.; aus verd. A. feine Nadeln, F. 226–227°; 17% bezogen auf VII. — 3,4-Bis-[carbäthoxyamino]-tetrahydrothiophen,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ , aus vorst. Verb. u. nHCl mit  $\text{NaNO}_2$  in Ggw. von Ae. u. Umsetzung des Azids mit absol. A.; aus verd. A. Blättchen, F. 176–178°. — 3,4-Diaminotetrahydrothiophen (IV), Dihydrochlorid,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$ , aus vorst. Verb. mit konz. HCl 3 Std. bei 100–105°; aus wenig W. mit 2 Vol. Dioxan Kristalle, Zers. bei ~ 250°. Die beim Erhitzen mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  entweichenden Dämpfe geben mit Isatin- $\text{H}_2\text{SO}_4$  blaugrüne Färbung. Dipikrat, Zers. bei ~ 250°, fast unlösl. in W. oder Alkohol. Dibenzoylderiv.,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ , aus verd. Essig-

säure dünne Prismen, F. 275—300°. *Diacetylderiv.*, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, aus Methanol-Ae. Nadeln, F. 260—265°, lösl. in H<sub>2</sub>O. — Das freie IV wurde nicht rein erhalten; aus Cblf. beim Eindunsten Kristalle, F. ~ 40°. (J. biol. Chemistry 145. 495—501. Okt. 1942.)

OHELE. 3900

Vineent du Vigneaud, Donald B. Melville, Karl Folkers, Donald E. Wolf, Ralph Mozingo, John C. Kereztesy und Stanton A. Harris, *Die Struktur des Biotins: Desthiobiotin*. (Vgl. vorst. u. drittvorst. Ref.) Um eine Entscheidung zwischen den beiden möglichen Formeln I u. II für *Biotin* herbeizuführen, erschien die Entschwefelung des Biotins als der einfachste Weg. Nachdem Vorunters. mit verschied. Thioäthern (VII—IX) gezeigt hatten, daß sich der S mit RANEY-Ni im Sinne des Schemas R—S—R' → RH + R'H recht



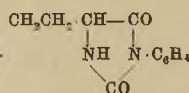
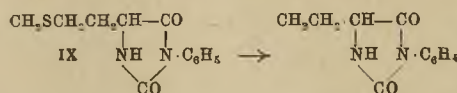
glatt herausreagieren läßt, wurde *Biotinmethylester* in den *Desthiobiotinmethylester* übergeführt, für den die Formeln III u. IV in Betracht kommen. Für die daraus durch Hydrolyse mit konz. HCl oder Ba(OH)<sub>2</sub> erhaltliche *Desthiodiaminocarbonsäure* würden sich mithin die

Formeln V oder VI ergeben. Der oxydative Abbau dieser Säure mit HNO<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub>, Pb-Tetraacetat oder alk. Hypochlorit-Lsg. gab keine eindeutigen Resultate, dagegen gelang

$$S(CH_2CH_2CH_2COOH)_2 \rightarrow 2 CH_3(CH_2)_2COOH \quad CH_3SCH_2CH_2CHCOOH \rightarrow CH_3CH_2CHCOOH$$

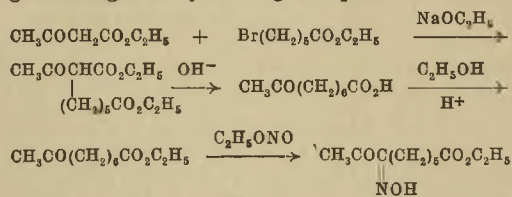
VII

VIII

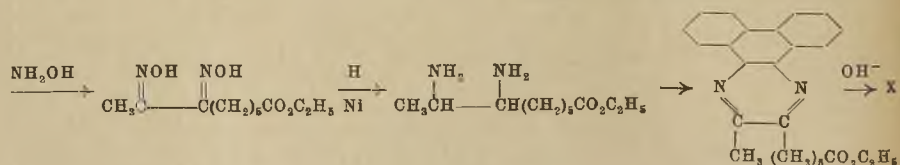
NHCOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NHCOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

bei der Oxydation mit alk. Perjodat die Isolierung reiner *Pimelinsäure*, identifiziert als Di-p-bromphenacyl-ester, womit bereits eine Entscheidung zugunsten der Formelreihe I, III, V erbracht war. Dieses

Ergebnis wurde erhärtet durch die Kondensation von V mit Phenanthrenchinon, die unter gleichzeitiger Dehydrierung des prim. anzunehmenden Kondensationsprod. XI zu dem



Chinoxalinderiv. X führte, wobei die beiden asym. C-Atome von V ihren asym. Charakter verlieren. X konnte nach nebenst. Schema synthetisiert werden u. erwies sich mit dem aus Biotin bereiteten Prod. als identisch. Die UV-Absorptionskurve von X stimmte weitgehend überein mit derjenigen des Kondensationsprod. von





Phenanthrenchinon mit der Diaminocarbonsäure aus Biotin, die noch den Tetrahydrothiophenring enthält. *Biotin* hat demnach die Konst. I u. ist als 2'-*Ketoimidazolido*-[4'.5':3.4]-*tetrahydrothiophen-2-valeriansäure* zu bezeichnen.

Versuche: *Desthiobiotinmethylester* (5-Methyl-2-imidazolidon-4-capronsäuremethylester: III), C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus I-Methylester in 90%ig. A. mit RANEY-Ni (5 Std. kochen), Reinigung durch Sublimation bei 100°/10<sup>-5</sup> mm, F. 69–70°, [α]<sub>D</sub><sup>28</sup> +2,6° (Chf.; c = 2). *Desthidiaminocarbonsäure* = ζ-η-Diaminopelargonsäure (V)-Dihydrochlorid, C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus III mit konz. HCl 1 Std. bei 200°, aus CH<sub>3</sub>OH + A. (1:3) mit Ae. Kristalle, F. 180 bis 182°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +4,04° (CH<sub>3</sub>OH; c = 0,75). *Sulfat*, aus III mit Ba(OH)<sub>2</sub> u. W. 16–17 Std. bei 140° u. Ansäuern mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aus wenig W. mit 3 Teilen CH<sub>3</sub>OH Kristalle, F. 242–243°; [α]<sub>D</sub><sup>26</sup> +7,75° (W.; c = 1,4). — *Pimelinsäure*, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, aus V-Sulfat mit alkal. Perjodatlg. 16 Std. bei 20°, 3 Std. bei 40° u. 2,5 Std. bei 75°, Reinigung durch Sublimation im Hochvakuum u. Umkristallisieren aus Ae.-PAe., F. 103–104°. *Di-p-Cromphenacylester*, C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>, F. 137,5–138,5°. Aus den Mutterlaugen der Pimelinsäure wurden noch Spuren von *Adipinsäure* isoliert. — *Dibenzochinoxalinderiv. der Desthidiaminocarbonsäure* = 2-Methyl-dibenzochinoxalin-3-capronsäure (X), C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus V mit Phenanthrenchinon in A. (10 Std. kochen), aus verd. A. mkr. hellgelbe Plättchen, F. 186–187°; gibt mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tiefe Rotfärbung. — η-Keto-ζ-carbäthoxy-pelargonsäureäthylester, aus Acetessigester u. ε-Bromcapronsäureäthylester in A. mit Na-Äthylat in Ggw. von wenig NaJ, Kp.<sub>0,9</sub> 144–148°; Ausbeute 64,5%. — η-Ketopelargonsäure, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, aus vorst. Verb. in Diäthylenglykol + konz. NaOH 30 Min. bei 100°; Kp.<sub>0,9</sub> 135°; F. 39–40°. *Äthylester*, C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>0,4</sub> 91–96°. — ζ-η-Dioximinopelargonsäureäthylester, C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. Verb. in A. u. Äthylnitrit mit konz. HCl als Katalysator bei 50° u. anschließender Behandlung mit NH<sub>2</sub>OH, aus Bzl., dann aus CH<sub>3</sub>OH + W., F. 107–108°. — ζ-η-Diaminopelargonsäureamid, C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>3</sub> (im Original irrtümlich -pelargonsäureäthylester, d. Referent), aus vorst. Verb. in CH<sub>3</sub>OH u. fl. NH<sub>3</sub> durch Hydrierung mit RANEY-Ni bei 50–55° u. 140 at H<sub>2</sub> in 2 Std.; *Sulfat*, aus A. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, F. 274° (Zers.). — 2-Methyl-dibenzochinoxalin-3-capronsäureäthylester, C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus A. mit W., F. 78–79°; gibt mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Rotfärbung u. bei der Verseifung mit 1 Äquivalent NaOH X. (J. biol. Chemistry 146. 475–85. Dez. 1942.)

OHLE. 3900

Milton S. Schechter und H. L. Haller, *Das insekticide Prinzip in den Früchten des Amur-Korbbaumes*. Aus getrockneten u. zerkleinerten Früchten des Amur-Korbbaumes *Phellodendron amurense Rupr.* wurde durch Extraktion mit PAe. in 3–19% Ausbeute ein Öl (I) mit folgenden Eig. gewonnen: D.<sup>26</sup> 0,937, n<sub>D</sub><sup>26</sup> 1,487, JZ. = 184, Unverseifbares 21%. Dieses Öl ist in Acetonlsg., nicht aber in Kerosinlsg. für Stubenfliegen sehr giftig. Goldfische werden durch 5 mg dieses Öls in 1000 ml W. in 1 Std. getötet. Aus den Rückständen der PAe.-Extraktion wurde mit Aceton *Limonin*, C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>, F. 299–300°, extrahiert. Der in A. lösl. Teil von I wurde mit KOH verseift u. in einen ungiftigen, nicht weiter untersuchten, sauren Teil u. einen giftigen neutralen Teil zerlegt. Aus diesem wurden durch Lösen in Methanol u. Abkühlen auf 0° kleine Mengen eines *Phytosterins* (*Sitosterin*?), F. 137–138°, abgetrennt. Der Rest wurde mit Phthalsäure + Pyridin durch 24std. Erhitzen auf 120° verestert, die nicht in Rk. getretenen Anteile abgetrennt u. durch Mol.-Dest. in eine tox., bei 100–150° sd. Fraktion u. mehrere nicht tox. Fraktionen zerlegt. Die tox. Fraktion wurde nicht krist. erhalten, auch konnten keine Krist. Semicarbazone, 2,4-Dinitrophenylhydrazone, Phenylurethane oder 3,5-Dinitrobenzoate dargestellt werden. Die aus den Phthalaten regenerierten Alkohole waren nicht toxisch. Die Anwesenheit von Pyrethrinen oder Rotenon in den giftigen Fraktionen wurde durch qualitative Proben ausgeschlossen. (J. org. Chemistry 8. 194–97. März 1943. Beltsville, Md., Agricult. Res. Administr., Bureau of Entomol. and Plant Quarantine.)

K. FABER. 3950

### D<sub>3</sub>. Makromolekulare Chemie.]

Walter H. Stockmayer, *Statistik von vernetzten Molekülen*. Es wird zunächst ein krit. Überblick über die gegenwärtige statist. Theorie der mol. Verteilung von stark verzweigten u. vernetzten Polymeren gegeben. Die bestehende Theorie hat zwei Voraussetzungen. Die erste, daß alle ähnlichen funktionellen Gruppen gleich reaktionsfähig sind, wird für verd. Lsgg. oder für diffusionsbeeinflusste Rkk. ungültig. Die zweite, daß sich keine cycl. Strukturen bilden können, muß beseitigt werden, bevor echte vernetzte Polymere theoret. behandelt werden können; die mathemat. Schwierigkeiten sind jedoch sehr groß; verglichen wurden die experimentellen Beobachtungen der Gelpunkte mit der Theorie. Für Polykondensationen ist die Übereinstimmung befriedigend gut, so daß die statist. Formeln mit einigem Erfolg auf diese Rkk. angewandt werden können. (J. appl. Physics 17. 405–06. Mai 1946. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.)

GOTTFRIED. 4000

H. E. Adams und P. O. Powers, *Thermische Polymerisation trocknender Öle*. Mittels einer statist. Unters. der therm. Polymerisation trocknender Öle wurden Gleichungen abgeleitet, aus denen die Größe des spezif. Polymeren in Abhängigkeit von dem Umfang der Rk. u. der ursprünglichen Zus. des Öles berechenbar ist. Um Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen an verschied. wärmebehandelten Ölen zu erzielen, wird ein ringförmiges Zwischenpolymeres angenommen. Die Wärmepolymerisation wurde auch in verd. Lsg. ausgeführt, danach das Lösungsm. entfernt u. die Eigg. des Polymerisats mit denen ohne Anwendung der Verdünnung verglichen. Die JZ. bleibt die gleiche, die Viscosität ändert sich jedoch, so daß diese zur Best. des Zwischenpolymeren verwendet werden kann. (J. appl. Physics 17. 325—337. Mai 1946. Lancaster, Pa., Armstrong Cork Co.)  
STEIL. 4000

Peter Debye, *Thermische Diffusion von Polymeren*. Unter Verwendung einer CLUSIUS-DICKELschen Anordnung wurden Verss. über die therm. Diffusion von Polymeren mit hohem Mol.-Gew. in Lsg. angestellt. Es wurde gefunden, daß, während Moll. mit niedrigem Mol.-Gew. einen therm. Diffusionskoeff. von der Größenordnung von 1% des gewöhnlichen Diffusionskoeff. besitzen, bei Polymeren beide Koeff. von der gleichen Größenordnung sind. Bei *Polystyrol* ergab sich, daß der therm. Diffusionskoeff. mit steigendem Mol.-Gew. zunimmt; hieraus ergibt sich, daß man die therm. Diffusionsmethoden verwenden kann sowohl zur Fraktionierung wie zur Best. der Mol.-Gew.-Verteilungskurve. Die Frage, ob die therm. Diffusion der Moll. mit dem gleichen Mol.-Gew. auch von ihrer Form, z. B. verzweigte oder gerade Ketten, abhängt, konnte noch nicht endgültig beantwortet werden. Die Meth. eignet sich gleichfalls zur Reinigung von Fll. von kleinen Mengen an Verunreinigungen. (J. appl. Physics 17. 405. Mai 1946. Cornell Univ.)  
GOTTFRIED. 4000

Giffin D. Jones, Arne Langsjoen, Mary Marguerite Christine Neumann und Jack Zomlefer, *Die Polymerisation von Äthylenimin*. Die Polymerisation von *Äthylenimin* ist eine bimol. Rk. von *Äthylenimin* u. *Äthylenimmonium-* oder substituierten *Äthylenimmonium-*ionen. — Es wurde dimeres *Äthylenimin* isoliert, das als Zwischenprod. bei der Polymerisation von *Äthylenimin* auftritt. Es ist ident. mit *N*-[ $\beta$ -*Aminoäthyl*]-*äthylenimin*, das auf anderem Wege hergestellt wurde. — *Polyäthylenimin* ist ein lineares sek. Polyamin mit einem Durchschnittspolymerisationsgrad von 25—100. — Herst. von *benzoyliertem Polyäthylenimin* nach SCHOTTEN-BAUMANN. Herst. eines Phenylthioharnstoffderiv. aus *Phenylisothiocyanat* u. *Polyäthylenimin* in wss. Lösung. — Nitrosoderiv. des *Polyäthylenimins* in wss. Lsg. mit Natriumnitrit u. Salzsäure. — *Heptaäthylenoctamin*, aus Triäthylen-tetramin u. Äthylenbromid in A. unterhalb 60°,  $K_{p,0,5}$  109—110°;  $n_D^{25}$  1,4986. *Benzoyl-*deriv. hiervon nach SCHOTTEN-BAUMANN, F. 202—220°. — *Nonäthylendecamin*, aus Tetraäthylenpentamin u. Äthylenbromid in A.,  $K_{p,1}$  199—200°;  $n_D^{25}$  1,5116. *Benzoyl-*deriv. hiervon, F. 75—105°. (J. org. Chemistry 9. 125—47. März 1944. Univ. of Iowa.)  
LANTZSCH. 4010

Rudolph Speiser und R. T. Whittenberger, *Lösungstypen und Viscosität verdünnter Lösungen von Hochpolymeren*. Vff. halten die Konstante  $k'$  der Gleichung von HUGGINS (C. 1945. II. 232) zur Kennzeichnung von Viscositätsbeziehungen für geeigneter als die Steigung der Kurve  $\eta_{spez}/c$  gegen  $c$  u. kombinieren daher die Gleichung von HUGGINS mit der von FRITH (C. 1947. 1362 u. Nature [London] 155. [1945.] 164). Sie erhalten einen zweigliedrigen Ausdruck, dessen eines Glied sich auf die Bindungskräfte zwischen einem Kettenbaustein u. dem Lösungsm. bezieht, das zweite hingegen auf die innere Struktur des Moleküls. So zeigt der beträchtliche Unterschied der  $k'$ -Werte für *Amylopektin* ( $1,49 \pm 0,10$ ) u. für *Amylose* ( $0,58 \pm 0,02$ ), daß sich beide in ihrem strukturellen Aufbau unterscheiden (Verzweigung), da ja beide Stoffe den gleichen Kettenbaustein u. damit gleiche Kräfte zwischen diesen u. dem Lösungsm. besitzen müssen. Durch Vgl. geeigneter Stoffe kann man derart Schlüsse auf den Feinbau ziehen. Vff. betrachten so *Pektinnitrat* in Aceton. (J. chem. Physics 13. 349—50. Aug. 1945. Philadelphia, Pa., Eastern Regional Res. Labor.)  
WIECHERT. 4050

Edward J. Hehre und Doris M. Hamilton, *Bakterielle Synthese von einem Amylopektin-ähnlichen Polysaccharid aus Rohrzucker*. Durch Einw. verschied. Bakterien der *Neisseria*-Gattung läßt sich Rohrzucker in Glykogen- oder Amylopektin-ähnliche Polysaccharide überführen. Dieses so erhaltene Prod. ist lösl. in kaltem W., aber nicht in 50%ig. Alkohol. Seine Lsg. zeigt eine starke Opaleszenz u. gibt mit Jod eine purpurrote Färbung, die aber bei Behandlung mit Speichel sofort verschwindet.  $[\alpha]_D^{20} + 185^\circ$  ( $c = 0,2$  in 0,5n NaHO). Die Reduktionskraft beträgt 0,1% der Glucose. Vff. schlagen den Namen *Amylosucrase* für das Enzymsyst. in *Neisseria* sp. vor, zum Unterschied von der Phosphorylase, die Glucose-*l*-phosphat zu Glykogen oder Amylopektin aufbaut. (J. biol. Chemistry 166. 777—78. Dez. 1946. New York, Cornell Univ., Medical Coll., Dep. of Bact. and Immun.)  
MATSCHE. 4050



R. Speiser, C. R. Eddy und C. H. Hills, *Die Kinetik der Esterspaltung des Pektins*. Es wird die Kinetik der säure- u. enzymkatalyt. Esterspaltung von Apfelpektin untersucht. Dabei werden die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit für die Entmethylierung durch Salzsäure bei Konz. von 0,1n bis 1n u. Temp. zwischen 30 u. 60° u. Pektinkonz. von 0,5—2,5% bestimmt. Unter diesen Versuchsbedingungen wird für die Entmethylierung ein Pseudozeitgesetz erster Ordnung mit einer Aktivierungsenergie von  $17400 \pm 1300$  gcal gefunden. Die Geschwindigkeit der Entmethylierung durch HCl läßt sich in dem benutzten Konz.- u. Temperaturbereich durch die empir. Gleichung wiedergeben:  $-d(\text{COOCH}_3)/dt = (\text{COOCH}_3)(\text{H}^+) \times 1,35 \cdot 10^7 \exp(-17400/RT)$ . Im Temperaturbereich zwischen 30 bis 50° u. bei einer Pektinkonz. von 1,2% wurden die Geschwindigkeitskonstanten für die Entmethylierung auch bei Katalyse durch Tomatenpektase gemessen. Die erhaltenen Werte passen gleich gut zu einem Pseudozeitgesetz nullter sowie 1. Ordnung, wobei sich eine Aktivierungsenergie von  $5790 \pm 520$  gcal bzw.  $7310 \pm 590$  gcal errechnet. Eine Unters. der Kinetik der Abtrennung von organ. nicht mit Galakturonsäure verestertem Material (sogenanntem Ballast) bei der Esterspaltung durch Säure zeigt, daß im Apfelpektin ein erheblicher Anteil des Ballastes durch prim. Kovalenzbindung (wahrscheinlich Esterbindungen) mit einer Aktivierungsenergie von  $18500 \pm 4000$  gcal an die Polygalakturonsäurekette gebunden ist. Der Rest des Ballastes wird durch sek. Valenzkräfte zusammengehalten oder ist bloß physikal. beigemischt. Durch ausgiebige Säurehydrolyse läßt sich der Ballast vollständig abtrennen, wobei eine bloße Polygalakturonsäurekette von hohem Mol.-Gew. u. einem mittleren Kettengliedgewicht von ca. 176 zurückbleibt. Bei der enzymat. Hydrolyse wird nur sehr wenig Ballast entfernt. (J. phys. Chem. 49. 563—79. Nov. 1945. Philadelphia, Regional Res. Labor.) HENTSCHEL. 4050

Hans Deuel, *Oxydativer Abbau von Pektin in wässriger Lösung. Viscosimetrische Bestimmungen*. Der irreversible oxydative Abbau von Pektin in wss. Lsg. wird auf Grund viscosimetr. Messungen verfolgt. Ascorbinsäure (I) u. ähnliche Endiole bauen Pektin bei Ggw. von O<sub>2</sub> ab, wobei der Abbau durch Temperatursteigerung begünstigt wird u. beim Neutralpunkt am raschesten verläuft. Pektinzerstörung u. Ascorbinsäureoxydation verlaufen gekoppelt; auch die Dehydroascorbinsäure wirkt noch schwach abbauend. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in geringer Konz. wirkt bei Zimmertemp. gleichfalls viscositätserniedrigend, Temperatursteigerung beschleunigt den Abbau. Durch Zusatz von I, Eisen(II)-Salzen u. Hydroxylamin wird der Abbau durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gleichfalls beschleunigt. Andererseits wirken A. u. Zucker verlangsamend, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> u. J<sub>2</sub> verhindern den Abbau gänzlich. Der beschriebene Pektinabbau ist äußerlich dem hydrolyt. durch Pektinase u. dem oxydativen durch Perjodsäure ähnlich, erfolgt aber nach einem anderen Reaktionsmechanismus. Durch aktiviertes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, durch sich oxydierende I u. dgl. wird nicht nur Pektin abgebaut, sondern verschied. Kohlenhydrate. Die verschied. biol. Abbauvorgänge lassen sich mit den untersuchten Abbauerscheinungen als desmolyt. Modell-Rkk. zusammenfassen. (Helv. chim. Acta 26. 2002—25. 15/10. 1943. Zürich, ETH, Agrikulturtechn. Inst.) HENTSCHEL. 4050

Wayne A. Sisson, *Einige röntgenographische Beobachtungen über die Membranstruktur von Halicystis*. Halicystis ist eine große, ovale, einzellige marine Alge, die zuweilen einen Durchmesser bis zu 3 cm hat. In einer vorläufigen Unters. hatte Vf. bereits festgestellt (vgl. C. 1939. II. 1688), daß die Membran nicht native, sondern mercerisierte Cellulose enthielt u. daß die Orientierung sehr ähnlich war der in synthet. Cellophan. In der vorliegenden Arbeit berichtet Vf. über eine ausführlichere Unters. der Membranstruktur der Alge. Untersucht wurden drei verschied. Arten, u. zwar H. grandis, H. osterhoutii u. H. ovalis. Die Aufnahmen wurden hergestellt mit dem einfallenden Röntgenstrahl parallel u. senkrecht zur Membranoberfläche. Aus den Diagrammen der nicht vorbehandelten Alge ergab sich, daß außer mercerisierter Cellulose eine Nichtcellulosekomponente u. eine amorphe Komponente vorhanden sind. Sowohl die Cellulose als auch der Nichtcelluloseanteil haben eine regellose Anordnung in der Ebene der Membran, jedoch eine selektive Orientierung mit Bezug auf die Oberfläche. Dehnt man die Membran, dann erhält man eine Orientierung parallel zur Dehnungsrichtung. Der Anteil an Nichtcellulose läßt sich nicht durch die gewöhnlichen Reinigungsmethoden der Cellulose entfernen. Behandelt man vor der Reinigung jedoch mit warmer verd. HCl, so gibt der Rückstand nur das Diagramm der mercerisierten Cellulose. Behandelt man Halicystis mit Glycerin, so wird die mercerisierte Cellulose zum Teil in die native Form umgewandelt. Die mercerisierte Cellulose in der Alge bildet mit Äthylendiamin Quellungsverbindungen u. liefert Cellobioseoktaacetat. Die Struktur der mercerisierten Cellulose in Halicystis ist die gleiche wie die von mercerisierter Baumwollcellulose, doch unterscheiden sie sich durch verschied. koll. u. chem. Reaktionen. Es ist dies das erste Beispiel, daß in einer Pflanzenmembran mercerisierte Cellulose nachgewiesen werden konnte. (Contr. Boyce Thompson Inst. 12. 31—44. April/Juni 1941.) GOTTFRIED. 4050

Seymour S. Cohen, *Die elektrophoretischen Beweglichkeiten von Desoxyribose- und Ribosenucleinsäuren*. Elektrophorese der *Desoxyribosenucleinsäure* (I) u. der *Ribosenucleinsäure* (II) hatten früher eine verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit ergeben (für I > II), u. die Titrationswerte deuteten für I auf das Vorhandensein von 5, für II nur auf 4 saure Gruppen für eine Tetranucleotid-Einheit hin. Behandlung von II mit Ribonuclease erhöhte die Zahl der sauren Gruppen von 4 auf 5. Da indessen die Angaben der Literatur nicht direkt vergleichbar sind, wurden an verschied. Nucleinsäurepräpp. unter gleichen Bedingungen die elektrophoret. Beweglichkeiten gemessen. Untersucht wurden: Hefenucleinsäure (MERCCK), gereinigt nach KUNITZ (IIa), Thymusnucleinsäure nach LEVENE (Ia), Thymusnucleinsäure nach HAMMARSTEN (Ib) u. mit Ribonuclease behandelte Hefenucleinsäure. Die Messungen erfolgten nach LONGSWORTH im TISELIUS-App. bei p<sub>H</sub> 7 in 0,02n Veronalpuffer, enthaltend 0,08n NaCl; c = 0,2%. Ia u. IIa hatten annähernd die gleiche Beweglichkeit, während Ib u. IIB um ~21% höhere Beweglichkeiten zeigten. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Annahme, daß Ia u. IIa 4, Ib u. IIB 5 saure Gruppen enthalten, also die Zahl derselben von der Isolierungsmeth. der Nucleinsäuren u. ihrer sonstigen Vorbehandlung abhängig ist. (J. biol. Chemistry 146. 471—73. Dez. 1942. Princeton, Rockefeller Inst. for Med. Res.) OHLE. 4090

Tauno A. Laine, *Untersuchungen über die Struktur und enzymatische Spaltung des Samenproteins Zein*. Helsinki: Suomalainen Tiedeakatemia. 1944. (97 S. mit Abb.) gr. 8° = Suomalainen Tiedeakatemia J. Toimituksia. Annales Academiae scientiarum Fennicae. Sarja A, 2, 11.

Wertheim, *Experiments in Organic Chemistry, with some Biochemistry Experiments*. Philadelphia: Blakiston. 1946. (221 S. m. Abb.) § 1,75.

George Willard Wheland, *The Theory of Resonance and its Application to Organic Chemistry*. New York: John Wiley and Sons, Inc. (316 S.) \$ 4,50.

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

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

Kenneth C. Fisher, R. J. Henry und E. Low, *Die Wirkungen von Sulfanilamiden und Aziden auf den Sauerstoffverbrauch und die Zellteilung der Eier des Seeigels *Arbacia punctulata*. Sulfanilamid u. Azid verringern die Zellteilungsgeschwindigkeit u. den O<sub>2</sub>-Verbrauch bei befruchteten Eiern, sie haben keinen Einfl. auf den O<sub>2</sub>-Verbrauch unbefruchteter Eier.* (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 81. 58—66. Mai 1944. Woods Hole, Mass., Marine Biol. Labor.) LÜPNITZ. 4150

Alexander L. Dounce, *Isolierung von Zellkernen aus Rattenleber*. Entgegnung des Vfl. auf Einwendungen von HOERR (C. 1946. I. 985) gegen sein Verf. zur Isolierung von Zellkernen aus Rattenleber (vgl. C. 1945. II. 510) betreffend End-p<sub>H</sub>-Wert des Citratgemischs u. Gellierung durch die Schlagwrkg. im Mischer u. Begründung eines abweichenden enzymat. Verh. so isolierter Zellkerne im Vgl. mit solchen in natürlichem Verband. (Science [New York] 99. 512—13. 23/6. 1944.) SCHULENBURG. 4150

Edgar Stedman, *Die Chemie der Zellkerne*. Zusammenfassender Vortrag über Kernbestandteile u. ihre Funktionen, chem. Erforschung der Kerne u. mögliche Zusammenhänge mit dem Krebsproblem. (Edinburgh med. J. 51. 353—66. Sept. 1944. Edinburgh, Univ., Dep. of med. Chem.) R. K. MÜLLER. 4150

Wilton R. Earle und Carl Voegtlin, *Weitere Untersuchungen über die Wirkungsweise des Methylcholanthrens auf normale Gewebekulturen*. Die Wrkg. des Methylcholanthrens (I) wurde in 3 Serien von Fibroblastenkulturen, angelegt von erwachsenen Mäusen des C<sub>3</sub>H-Stammes, in einer Konz. von 0,01 mg pro cm<sup>3</sup> fl. Kulturmedium, geprüft. Trotz einer anfänglichen tox. Wrkg., die eine Verlangsamung des Wachstums verursachte, blieben die Kulturen am Leben u. wuchsen unter diesen „cancerogenen“ Bedingungen länger als 265 Tage. Die beobachteten Zellveränderungen waren in morpholog. u. physiolog. Hinsicht erheblich u. hielten auch noch lange Zeit an, nachdem I weggelassen wurde. Die auffallendsten Veränderungen betreffen die Zellform, unregelmäßige Zellgröße, das Wachstumsareal, die sehr starke Granulation der Zellen u. als bes. bemerkenswert den Zellzusammenhang, der dem Wachstum einen epithelähnlichen Charakter verleiht, der um so deutlicher wird, je länger die Zellen der cancerogenen Substanz ausgesetzt waren. Die lipoidhaltige Zellmembran wird als Angriffspunkt des lipoidlösl. I bzw. anderer cancerogener Substanzen angesehen. Von 12 Mäusen, die mit einer der mit I behandelten Kulturserien gespritzt wurden, zeigte innerhalb von 180 Tagen kein Tier einen Tumor; als Grund hierfür wird angenommen, daß die Zellen über 1 Jahr in einem heterologen Medium (Pferdeserum u. Hühnerembryonaleextrakt) gezüchtet worden waren u. daß darum eine besondere Adaptation an ihr normales in-vivo-Medium erforderlich ist. Es wird betont, daß die Kulturen niemals, auch nicht nachdem der Zusatz von I abgesetzt war,



weißem Licht ausgesetzt waren, sondern daß sie nur in Licht der Wellenlängen 480  $\mu$  oder darüber untersucht worden waren. (Publ. Health Rep. 55. 303—22. Febr. 1940. U. S. Publ. Health Service, Nat. Cancer Inst.) HOHENADEL. 4160

**Christopher Carruthers und V. Suntzeff**, *Kupfer und Zink in der Epidermiskarcinogenese nach Methylcholanthren*. Es wurde festgestellt, daß die hyperplast. Epidermis ca. 45% weniger Cu u. ca 30% weniger Zn als die n. Epidermis enthält. Das transplantable Plattenzellcarcinom enthielt 83% weniger Cu u. 68% weniger Zn als unbehandeltes Epidermis. Es wird die mögliche Bedeutung der Rolle dieser Mineralien im Prozeß der Umwandlung n. Haut in Carcinome besprochen. (J. biol. Chemistry 159. 647—51. Aug. 1945. St. Louis, Mo., Washington Univ., School of Med.) HOHENADEL. 4160

**Alexander L. Dounce**, *Der Desoxyribonucleinsäuregehalt isolierter Kerne von Tumorzellen*. Es wurden die Kerne vom WALKER-Carcinom 256 bei  $p_H$  3 mit 1,5%ig. Citronensäure isoliert, ebenso die Kerne des Hepatoms 31 mit 4%ig. Citronensäure u. auf ihren Geh. an *Desoxyribonucleinsäure* (I) geprüft. Die Resultate wurden mit denen, die an n. Rattenlebern, Hühnererythrocyten u. Fischspermatozoen gewonnen waren, verglichen. Es ergab sich, daß der totale I-Wert der Kerne beider untersuchter Tumoren nicht höher ist als der aus den Kernen n. Rattenlebern. Die beim Hepatom 31 zu hoch gefundenen Konz. werden auf die Extraktion von Histon aus den Kernen durch die starke Säure zurückgeführt. Die Kerne der Vogelerthrocyten u. Fischspermatozoen haben einen bedeutend höheren Geh. an I als die Kerne der untersuchten Tumoren u. der n. Rattenlebern. Diese Unters. soll keine Widerlegung der Verss. von KOLLER sein, der andere Tumorzellen u. eine andere Technik anwandte; Vf. lehnt lediglich ab, die Schlussfolgerung KOLLERS anzuerkennen, daß der erhöhte I-Geh. der Tumorzellen als Ursache der Malignität zu betrachten sei. (J. biol. Chemistry 151. 235—40. Nov. 1943. Rochester, N. Y., Univ., Dep. of Biochem. and Pharmacol.) HOHENADEL. 4160

**Remmert Korteweg und Frédéric Thomas**, *Tumorentwicklung und Tumorzustand bei hypophysektomierten Mäusen*. Es wurde der Einfl. der Hypophyse auf die Entstehung u. das Wachstum von Tumoren bei Mäusen untersucht. Die Tumorumplantate wuchsen langsamer bei hypophysektomierten Tieren als bei den Kontrollen gleichen Alters, aber die Beziehung des engültigen Tumorgewichtes zum Körpergewicht war bei den operierten Tieren wie bei den Kontrolltieren gleichen Alters dieselbe. Papillome u. Carcinome, die durch 3,4-Benzpyren hervorgerufen worden waren, entwickelten sich deutlich später bei den hypophysektomierten Tieren als bei den Kontrollen. Die beobachteten Unterschiede waren lediglich quantitativer Natur, qualitative Unterschiede zwischen beiden Tierarten wurden nicht beobachtet. (Amer. J. Cancer 37. 36—44. Sept. 1939. Amsterdam, Antonie van Leeuwenhoekhuis, Inst. for Cancer Res.) HOHENADEL. 4160

**John J. Bitner**, *Der Einfluß transplantierten normalen Gewebes auf das Brustkrebsvorkommen bei Mäusen*. Zur Ätiologie des erblichen Brustkrebses bei den Mäusestämmen A u. B u. ihren gekreuzten Nachkommen wird angenommen, daß 3 „Einflüsse“ nötig sind: a) der den Brustkrebs hervorrufende Faktor, übertragen durch die Milch der Brustkrebsstammweibchen, b) erbliche Disposition, u. c) hormonelle Anregung. Zur Prüfung dieser Faktoren wurde n. Gewebe (Milz, Thymus, Brustdrüse) von jungen ♀ Mäusen des Stammes A mit hohem Brustkrebsvork. auf Mäuse des Stammes B verimpft. Die dabei erhaltenen Resultate lassen darauf schließen, daß wahrscheinlich ein Faktor übertragen wird ähnlich dem, der normalerweise durch die Milch während des Nährens übertragen wird. (Publ. Health Rep. 54. 1827—31. Okt. 1939. Bar Harbor, Me., U. S. Publ. Health Service, Nat. Cancer Inst.) HOHENADEL. 4160

**Floyd C. Turner**, *Die Wirkung von Extrakten aus menschlichem Urin auf Mäusetumoren*. Eine wachstumshemmende Substanz, die aus menschlichem Urin gewonnen wurde, vermochte bis zu einem gewissen Grade die Bldg. von Tumoren nach Injektion cancerogener Substanzen zu verhindern; dagegen hatte diese Substanz nur eine geringe hemmende Wrkg. auf transplantierte oder spontane Mäusetumoren. (Publ. Health Rep. 54. 1855—63. Okt. 1939. U. S. Publ. Health Service.) HOHENADEL. 4160

**Albert Claude**, *Eigenschaften eines Hemmfaktors im Zusammenhang mit dem aktiven Agens des Hühnertumors I*. Im Serum von Hühnern, bei denen die verimpften Tumoren nach Bestrahlung zurückgingen, fand MOTTRAM spezif. neutralisierende Antikörper. ANDREWEs berichtet über ähnliche Antikörper, die im Blut von Hühnern auftraten, bei denen verimpfte Tumoren langsam wuchsen. Es konnte jedoch nicht festgestellt werden, ob die hemmenden Substanzen, die in Tumoren gefunden wurden, mit den Antikörpern des Serums ident. sind, die im allg. mit den Globulinen des Serums verbunden sind. Es ist möglich, daß die Hemmfaktoren im Tumor gebildet werden u. von dort in den Blutstrom gelangen oder irgendwo im Körper entstehen u. in langsam wachsenden Tumoren

allmählich gespeichert werden. Zwischen den Hemmfaktoren u. dem akt. Agens besteht nur eine lockere Bindung, da sie mit verschied. Methoden zu isolieren sind. Es wird angenommen, daß der Hemmfaktor des Hühnertumors ein Protein ist. (Amer. J. Cancer 37. 59—63. Sept. 1939. New York, Rockefeller Inst. für Med. Res.) HOHENADEL 4160

H. R. Schinz, S. Rosin und A. Senti, *Entwicklung und Stand der Carcinomsterblichkeit in Zürich, in der Schweiz und im internationalen Vergleich.* (Schweiz. med. Wschr. 76. 743—53. 17/8.; 779—82. 24/8. 1946.) HOHENADEL 4160

W. Rudolf, *Pankreastumor und Diabetes mellitus.* Bericht über einen mittelschweren, rasch progredienten Diabetes mellitus, der in wenigen Tagen bei einem an Bronchialcarcinom leidenden 42jährigen Manne auftrat. Die autopt. gefundene diffuse Tumorfiltration des Pankreas wird als Ursache dieser Stoffwechselstörung betrachtet, da anfänglich eine n. Stoffwechsellaage bestand u. keine Anhaltspunkte für eine konstitutionelle Zuckerkrankheit vorlagen. Ähnliche Beobachtungen sind nicht bekannt; es werden deshalb die Kohlenhydratstoffwechselstörungen beim prim. Pankreascarcinom zum Vgl. herangezogen. (Schweiz. med. Wschr. 75. 388—89. 5/5. 1945. Olten, Solothurn, Kantonspital.) HOHENADEL 4160

William H. Woglom, *Kastration und Sarkomentwicklung.* Unter experimentellen Bedingungen vermag die Kastration in der Präpubertät die Entw. von *Methylcholanthren*-Sarkomen bei ♂ Mäusen weder zu steigern noch zu vermindern. (Amer. J. Cancer 40. 321 bis 323. Nov. 1940. New York, Columbia Univ., Dep. of Cancer Res.) HOHENADEL 4160

J. H. Davis, K. M. Murphy und L. A. Emge, *Die Wirkung von Dibenzanthracen auf ein transplantables Adenofibrom der Mamma bei weissen Ratten.* Subcutane Injektionen von 1.2.5.6-Dibenzanthracen bei einem Rattenstamm, bei dem keine Spontantumoren auftraten, rief zu über 80% Sarkome hervor, die durch 6 Passagen übertragbar waren, keine Metastasen bildeten u. mkr. ein mehr anaplast. Bild zeigen als Sarkome, die von Adenofibromen abstammen. Ggw. eines vorher implantierten benignen Tumors hatte keinen Einfl. auf die Wrkg. oder den Charakter dieser chem. erzeugten Tumoren. I vermochte keine malignen Veränderungen bei einem transplantablen Mamma-Adenofibrom hervorzurufen, sondern hatte einen hemmenden Effekt auf das Wachstum des Adenofibroms bei weiblichen Ratten. (Amer. J. clin. Pathol. 17. 93—101. Jan. 1941. San Francisco, Calif., Stanford Univ., School of Med., Dep. of Obstetr. and Gynecol.) HOHENADEL 4160

H. F. Blum, *Photodynamic Action and Diseases caused by Light.* New York: Reinhold Publ. Corp. 1941. (309 S.) § 5.—

Malcolm Dixon, *Manometric methods as applied to the measurement of cell respiration and other processes.* 2nd ed. New York: Macmillan Co. 1943. (XIV + 155 S. m. Abb.) § 1,75.

G. F. Gause, *Optical activity and living matter.* Nr. 2 of a series of monographs on general physiology. Normandy, Miss.: Biodynamica, B. J. Lujet. (162 S.) § 2,75.

Santos Ruiz, *Bioquímica de los elementos.* Consejo Superior de Investigaciones Científicas. 1946. Ptas 10,—.

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

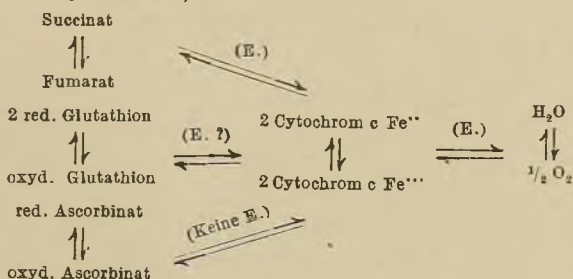
L. Anker und H. J. Vonk, *Vorkommen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amylase im menschlichen Speichel und im Verdauungssaft von *Helix pomatia*.* Mit der Meth. von WIJSMAN (Dissertation, Delft 1889), die später auch von GRIESENBERGER (Proc. Kon. Nederl. Akad. Wetensch. 37. [1934.] 336; 38. [1935.] 334) verwendet wurde, konnte neben  $\alpha$ -Amylase auch  $\beta$ -Amylase (I) in menschlichem Speichel u. im Verdauungssaft von *Helix pomatia* nachgewiesen werden. — I ließ sich durch *Ascorbinsäure* aktivieren. Durch Erhitzen auf 70° wird I zerstört. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 49. 677—83. April 1946. Utrecht, Univ., Labor. of Comparative Physiol.) HESSE 4210

Marie A. Andersch, *Die Bestimmung der Serumamylase mit besonderer Berücksichtigung der Verwendung von  $\beta$ -Amylose als Substrat.* Als Substrat für die Amylase (I) des Serums (Mensch) diente  $\beta$ -Amylose (II), da von dieser erwartet wurde, daß sie in stabiler Form erhalten wird, daß sie mit den üblichen Eiweißfällungsmitteln klare Filtrate gibt, u. daß niedrige Reduktionswerte bei der Leerbest. vorliegen. II wurde erhalten nach PACSU u. MULLEN (C. 1941, II. 1510), indem eine 1%ig. Lsg. von Kartoffelstärke mehrere Stdn. lang mit adsorbierender Baumwolle (adsorbent cotton) unter gelegentlichem Umrühren stehen gelassen wurde. Nach Auspressen wird mit absol. Methylalkohol mehrfach gewaschen u. das Adsorbat vorsichtig getrocknet. In dieser Form ist II stabil u. kann leicht durch I hydrolysiert werden. — Innerhalb gewisser Grenzen besteht Proportionalität zwischen Enzymmenge u. Wrkg. (= gebildete reduzierende Substanzen). Die reduzierenden Zucker können dabei ohne Störung photoelektr. (SOMOGYI, J. biol. Chemistry 160. [1945.] 61. 69; NELSON, C. 1945. II. 1076) bestimmt werden. — Untersucht wurden Individuen zwischen 21 u. 50 Jahren. Der durchschnittliche Reduktionswert für 100 cm<sup>3</sup>



Serum betrug bei 15 Min. langer Einw. 73 (mg), wobei 90% der Werte zwischen 40 u. 145 lagen; bei 30 Min. langer Einw. wurden Werte von durchschnittlich 156 (90% zwischen 95 u. 250) erhalten. Nach der Meth. von SOMOGYI (C. 1939. I. 3199) wurden Werte von durchschnittlich 58 (30—135) erhalten. (J. biol. Chemistry 166. 705—10. Dez. 1946. Baltimore, Univ. of Maryland, u. Univ. Hosp.) HESSE. 4210

**Stanley R. Ames, Anita J. Ziegenhagen und C. A. Elvehjem**, *Untersuchungen über die Hemmung von Enzymsystemen, welche Cytochrom c enthalten*. Bei Unterss. über die Hemmung der enzymat. Oxydation von *Glutathion* (I) in Ggw. von *Cytochrom c* (II) (AMES u. ELVEHJEM, J. biol. Chemistry 159. [1945.] 549) ergab sich, daß der Typus der Hemmung nicht dem sonst bei Systemen mit II beobachteten Typus entspricht. Zur Aufklärung wurde die Oxydation von Succinat, red. I u. Ascorbinat durch mol. O<sub>2</sub> durch zellfreie Gewebepräpp. unter Zusatz von II untersucht u. dabei die Wrkg. folgender Hemmkörper geprüft: *Cyanid*, *Azid*, *Diäthylthiocarbamat*, *8-Oxychinolin*, *Thioglykolat*, *Hydroxylamin*, *Pyrophosphat*, *α,α'-Dipyridil*, *Jodacetat*, *Arsenit*, *2,4-Dinitrophenol* u. *p-Nitrophenol*. Es ergab sich, daß die Wrkg. der verschied. Inhibitoren voneinander abweicht, u. zwar in Abhängigkeit von dem als Anfangssubstrat verwendeten Wasserstoffdonator. Es scheinen folgende Metallproteine dabei beteiligt zu sein: red. I, Cu-enthaltendes Enzym; Ascorbinat, Fe enthaltendes Enzym; Succinat sowie Fe- u. Cu-Enzyme. Das Syst. Wasserstoffdonator + II + Cytochromoxydase + O<sub>2</sub> scheint demnach viel komplexer zu sein, als man bisher angenommen hat. Es wird folgendes Schema gegeben (E. = enzymat. katalysierte Rk.):



(J. biol. Chemistry 165. 81—90. Sept. 1946. Madison, Univ. of Wisconsin.) HESSE. 4210

**B. L. Horecker und Arthur Kornberg**, *Der Cytochrom c-Cyanidkomplex*. Ferricytochrom c u. Cyanid-Ion bilden in äquimol. Mengen einen *Cyanid-Ferricytochrom-Komplex*. Die Aktivierungswärme zur Bldg. dieser Verb. beträgt 26100 kcal., die Dissoziationswärme — 6400 kcal. — Die Beobachtungen von POTTER (C. 1941. II. 902) über die Absorptionsmaxima werden bestätigt. Eine neue Bande für Ferricytochrom c wurde bei 6925 Å gefunden. Diese verschwindet bei Zusatz von Cyanid oder bei Reduktion. (J. biol. Chemistry 165. 11—20. Sept. 1946. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health.) HESSE. 4210

**Otto Schales, Virginia Mims und Selma S. Schales**, *Glutaminsäuredecarboxylase der höheren Pflanzen. 1. Mitt. Verteilung; Darstellung von klaren Lösungen; Natur der prosthetischen Gruppe*. Bei Unters. zahlreicher Pflanzen erwiesen sich Kürbis, Avogatorbirne u. grüner Pfeffer als bes. gute Quellen für *Glutaminsäuredecarboxylase* (I). — Filtrieren durch Glasfritten führte zu klaren Lösungen. Von SEITZ-Filter oder Norit wird I adsorbiert. — Durch Dialyse bei pH 6,4 konnte I in Proteinträger u. prosthet. Gruppe getrennt werden. Da durch Zusatz von Pyridoxal oder noch besser durch kleine Mengen von *Pyridoxalphosphat* (II) zu den Lsgg. des Apenzyms die Wirksamkeit wiederhergestellt werden konnte, ist wahrscheinlich II als die prosthet. Gruppe anzusehen. (Arch. Biochemistry 10. 455—65. Nov. 1946. New Orleans, La., Alton Ochsner Med. Found.) HESSE. 4210

**Otto Schales und Selma S. Schales**, *Glutaminsäuredecarboxylase der höheren Pflanzen. 2. Mitt. pH-Aktivitätskurve; Reaktionskinetik; Hemmung durch Hydroxylamin*. (1. vgl. vorst. Ref.) *Glutaminsäuredecarboxylase* (I) aus Karotten hat maximale Wrkg. bei pH 5,30 bis 5,90. Jenseits von pH 4,0 bzw. 7,5 ist I wirkungslos. — Die Zeit-Aktivitätskurve zeigt erst nach Zusatz von *Pyridoxalphosphat* die Kurve der monomol. Reaktion. — Die Konz. des Substrates, bei der 50% der maximalen Wrkg. erreicht werden, beträgt ca.  $3,6 \pm 0,4 \cdot 10^{-3}$  Mol/Liter bei pH 5,60—5,70. — Herabsetzung der Wrkg. um 50% der Anfangsgeschwindigkeit wird durch *Hydroxylamin* in einer Konz. von  $3 \cdot 10^{-5}$  Mol/Liter erreicht. (Arch. Biochemistry 11. 155—66. Sept. 1946. New Orleans, La., Alton Ochsner Med. Found.) HESSE. 4210

Otto Schales und Selma S. Schales, *Glutaminsäuredecarboxylase der höheren Pflanzen*. 3. Mitt. *Enzymatische Bestimmung von l(+)-Glutaminsäure*. (2. vgl. vorst. Ref.) Als Enzymmaterial dient ein Pflanzenbrei, welcher spezif. nur l(+)-Glutaminsäure (I), aber nicht andere Aminosäuren decarboxyliert. Das gebildete CO<sub>2</sub> wird im WARBURG-App. gemessen, wobei Mengen von 0,5—2,0 mg I bestimmt werden können. Die Meth. kann auch auf ungereinigste Hydrolysate von Proteinen angewendet werden. Es wird 1 Mol CO<sub>2</sub> auf 1 Mol I gebildet. (Arch. Biochemistry 11. 445—50. Nov. 1946. New Orleans, La., Alton Ochsner Med. Found.) HESSE. 4210

Phil Harter Hidy und Harry G. Day, *Der Einfluß von verschiedenen Polysacchariden und Abbauprodukten von Polysacchariden auf die Aktivität der Phosphorylase der Kartoffel*. Vff. beschreiben eine Modifikation der Meth. von GREEN u. STUMPF (C. 1942. II. 2596) zur Best. der Phosphorylase. Es ergibt sich, daß Proportionalität zwischen Enzymwrkg. u. Enzymmenge dann nicht mehr besteht, wenn mehr als 1,0 mg P in 10 Min. freigesetzt wird. Der Temperaturkoeff. beträgt 2,0 im Gebiet von 10—20°, jedoch nur 1,3 im Gebiet von 40—50°. Entsprechend den Befunden von GREEN u. STUMPF (l. c.) wird das Enzym durch lösl. Stärke aktiviert. Eine autokatalyt. Wrkg. bei der Synth. von Polysaccharid aus Glucose-1-phosphat (CORI u. CORI, C. 1941. I. 1550) wurde nicht beobachtet. Als Einheit der Phosphorylase gilt diejenige Enzymmenge, welche 0,1 mg anorgan. P in 3 Min. aus Glucose-1-phosphat bei 38° u. pH 6,3 freisetzt, wenn 1,0 cm<sup>3</sup> einer so weit verd. Enzymmsg. verwendet wird, daß nicht mehr als 0,5 mg P in 10 Min. freigesetzt werden können; dabei dienen als Substrat: 1,0 cm<sup>3</sup> 0,1 mol. Lsg. von Glucose-1-phosphat + 0,5 cm<sup>3</sup> 1,0 mol. Citratpuffer von pH 6,2 + 1,0 cm<sup>3</sup> 2%ig. Lsg. von lösl. Stärke; Einwirkungs-dauer 10 Min.; die Rk. wird durch Zusatz von 2,5 cm<sup>3</sup> 10%ig. Trichloressigsäure unterbrochen. — Mn, Co, Ni, Thiamin, Harnstoff, p-Aminobenzoesäure sowie Sulfanilamid sind ohne Einfl. auf die Reaktion. — Die beste Wrkg. zugesetzter Polysaccharide als „Starter“ der Synth. des Polysaccharides scheint bei Ketten von nicht mehr als 7—8 Glucoseresten zu liegen. Verzweigung der Ketten ist nicht erforderlich. (J. biol. Chemistry 160. 273—82. Sept. 1945.) HESSE. 4210

Elsa C. Proehl und Harry G. Day, *Zntersuchungen über die Natur der Kohlenhydrat-aktivatoren der Phosphorylase der Kartoffel*. (Vgl. vorst. Ref.) Phosphorylase (I) der Kartoffel katalysiert nach HASSID u. MCCREADY (C. 1942. I. 486) die Synth. eines linear gebauten Kohlenhydrates aus Glucose-1-phosphat. Diese Rk. ist von Ggw. kleinster Mengen von gewissen Polysacchariden als „Starter“ abhängig. Vff. untersuchen, welche Mol.-Größe u. welche Struktur für diese Wrkg. erforderlich sind. Die beste Wrkg. hat Amylopektin (nach SCHOCH aus Maisstärke gewonnen). Dieses wirkt ebenso stark wie lösl. Stärke. Amylose wirkt nur etwa halb so stark. Melezitose u. Raffinose sind ohne Wirkung. Die Wrkg. von Amylose u. von Amylopektin wird durch Behandeln mit  $\beta$ -Amylase in dem Maße verringert, in dem die Hydrolyse fortschreitet. Dagegen wurde durch saure Hydrolyse (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) die Wrkg. zunächst erhöht, wobei sowohl dialysierbare als auch nichtdialysierbare Aktivatoren gebildet wurden. —  $\alpha$ - u.  $\beta$ -SCHARDINGER-Dextrine (Cycloamylosen) hemmen (vgl. auch GREEN u. STUMPF, C. 1942. II. 2596) die Wrkg. der I. Durch teilweise Hydrolyse mit 7,5nHCl bei 24° werden diese Dextrine zu Aktivatoren. Bei Behandeln mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von gleicher Normalität wird keine Aktivatorbildg. erzielt. Erst mit 11 nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird aus SCHARDINGER-Dextrin ein Aktivator gebildet. — Vff. schließen, daß die Aktivatoren der I nicht mehr als 6—7 Glucosereste je Mol. aufweisen müssen, u. daß die SCHARDINGER-Dextrine vielversprechende Ausgangsmaterialien für die Herst. von solchen Aktivatoren sind. (J. biol. Chemistry 163. 667—74. Juni 1946. Bloomington, Indiana Univ., Dep. of Chem.) HESSE. 4210

Charles A. Zittle und Elizabeth H. Reading, *Ribonucleinase*. 1. Mitt. *Manometrische Bestimmung der Ribonucleinase in Blut und Geweben von Ratte und Kaninchen*. (Vgl. C. 1948. E. 71.) Die Ribonucleinsäure (I) wird aus käuflicher Hefenucleinsäure hergestellt, wobei bes. auf Entfernen des in den Präpp. sich häufig findenden Cu geachtet werden muß. Die Wrkg. der nach KUNITZ (C. 1941. I. 1178) hergestellten Ribonucleinase (II) auf I wird gemessen am Freisetzen von CO<sub>2</sub> (WARBURG-App.) aus einer Bicarbonatlg. durch die sauren Mononucleotide u. Intermediärprodd., welche bei Wrkg. von II gebildet werden. — Der Geh. ist am höchsten im Blut. Die Durchschnittswerte für Ratte u. Kaninchen (letzte in Klammern) sind: Blut 126 (78); Plasma 42 (16); Blutzellen 60 (66) mm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>/Stde. sowie Knochenmark 5,4 (1,5), Milz 4,5 (4,7), Pankreas 17,0 (2,4) mm<sup>3</sup>/mg Feuchtgewicht/Stunde. (J. biol. Chemistry 160. 519—25. Okt. 1945.) HESSE. 4210

Charles A. Zittle, *Ribonucleinase*. 2. Mitt. *Mononucleotide in käuflichen Ribonucleinsäuren und ihr Einfluß auf die Ribonucleinase*. (1. vgl. vorst. Ref.) Als Na-Salze gelieferte Nucleinsäuren sind durchweg leichter durch Ribonucleinase abzubauen als die käuflichen freien Säuren. Letztere erlangen erst nach Reinigung durch Fällen mit Essigsäure eine



ebenso hohe Abbaufähigkeit wie die Na-Salze. Dies beruht auf Beseitigung der Mono- u. Tetranucleotide. Durch ein Gemisch von Mononucleotiden, ferner durch Adenylsäure u. durch Guanylensäure wird Ribonucleinase gehemmt. Diese Hemmung beruht auf Konkurrenz der Mononucleotide mit dem Substrat um das Enzym. (J. biol. Chemistry 160, 527—33. Okt. 1945.) HESSE. 4210

M. Kunitz, *Photometrische Methode zur Bestimmung der Aktivität der Ribonucleinase*. Die Verdauung von Hefenucleinsäure durch *Ribonucleinase* (I), hergestellt nach KUNITZ (C. 1941. I. 1178) ist von einer Verschiebung des UV-Absorptionsspektr. des Substrates in Richtung auf die kürzeren Wellenlängen begleitet. Dies beruht nicht auf Freisetzen von freier Säure; denn eine Erhöhung der Acidität bewirkt eine Verschiebung in der anderen Richtung. Die Verschiebung ist am stärksten ausgeprägt im Gebiet von 290 bis 305  $\mu$ , in welchem Gebiet die graduelle Abnahme der Extinktion  $E = \log I_0/I$  während der Anfangsstadien der Rk. leicht gemessen werden kann. Die Best. der Geschwindigkeit der Verschiebung in der Absorption des UV-Lichtes kann als Maß für die Konz. (Aktivität) der I verwendet werden. Hierzu werden rasch 2  $\text{cm}^3$  einer 0,1%ig. Lsg. von Hefenucleinsäure in 0,1 mol. Acetatpuffer,  $\text{pH}$  5,0, mit 2  $\text{cm}^3$  einer verd. wss. Lsg. der I bei ca. 25° gemischt; dies erfolgt am besten durch Hin- u. Hergießen aus zwei Reagensgläsern. Man beginnt sofort mit den Ablesungen der Absorption u. setzt dies für ca. 10 Min. fort. (J. biol. Chemistry 164, 563—68. Aug. 1946. Princeton, Rockefeller Inst. for Med. Res.) HESSE. 4210

W. Morton Grant und V. Everett Kinsey, *Faktoren, welche die Inaktivierung von Urease durch alkylierende Agenzien beeinflussen*. Bei der Blasenbdg. durch *Bis- $\beta$ -chloräthylsulfid* (*Senfyas*) (I) wird eine Inaktivierung der Gewebeenzyme angenommen. Dies wird an Urease untersucht, wobei die Wahl dieses Enzyms nicht wegen eines etwaigen Zusammenhanges des Enzyms mit der Blasenbdg. erfolgte, sondern deswegen, weil dieses an sich gut untersuchte Enzym als Sulfhydrylenzym bes. geeignet erschien. — Die Hemmung durch I (0,001—0,002 mol) wächst deutlich mit dem  $\text{pH}$  (von 6—8) u. mit Abnahme der Konz. an Phosphat bei konstant gehaltenem  $\text{pH}$ . Ähnliches wurde für  *$\beta$ -Chloräthyl- $\beta$ -oxäthylsulfid* u. *Dimethylsulfon* beobachtet. Mit dem letztgenannten wächst die Hemmung mit steigender Konz. an Phosphat. Dasselbe gilt bei Hemmung durch *Benzo-chinon*, nicht aber bei Hemmung durch *Jod* oder *2-Methyl-1,4-naphthochinon*. (J. biol. Chemistry 165, 485—93. Okt. 1946. Boston, Harvard Med. School.) HESSE. 4210

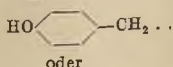
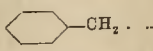
James B. Sumner und Eleanor B. Sisler, *Kristallisierte Urease contra Ureasepräparate für die Bestimmung des Harnstoffs*. Für die Best. von Harnstoff im Blut mittels Urease hat die krist. Urease gegenüber rohen Ureasepräpp. erhebliche Vorteile. Es ist, entgegen der Meinung mancher Autoren, deren Herst. nicht von einer besonderen Geschicklichkeit abhängig, u. es muß auch nicht eine besondere Sorte von Sojabohnenmehl verwendet werden. — Vff. geben eine sehr ausführliche Vorschrift für die Herst. der krist. Urease. (Arch. Biochemistry 4, 207—10. 1944. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.) HESSE. 4210

Max Bergmann, *Eine Klassifizierung der proteolytischen Enzyme*. Die über das Schema von WALDSCHMIDT-LEITZ (1935) hinausgehende Einteilung beruht auf zwei Kennzeichen der proteolyt. Spezifität: jedes proteolyt. Enzym erfordert die Ggw. von gewissen Atomgruppierungen sowohl im C-Gerüst als auch in der Seitenkette des Substrates. Unterschieden werden die Peptidasen oder auch Exopeptidasen (Angriff nur auf endständige Peptidbindungen in den Peptidketten) von den Proteinasen oder auch Endopeptidasen (nur innere Peptidbindungen spaltend). In der Tabelle sind die im C-Gerüst erforderlichen Gruppen kursiv gedruckt; R = erforderliche Gruppen in der Seitenkette (s. dritte Spalte). Die in den tier. Geweben gefundenen 4 verschied. Typen von kathept.

#### Peptidasen (Exopeptidasen)

Leucinaminopeptidase (Darmschleimhaut)	$\begin{array}{c} R \\   \\ \text{NH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \dots \\   \quad \updownarrow \\ R \end{array}$	R =
Aminopeptidasen = Kathepsin III (Milz; Niere)		$\text{CH}_3 \left. \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \right\} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \dots$
Andere Aminopeptidasen	$\text{NH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH} + \text{NH}_2 \dots$	$\text{CH}_3 \left. \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \right\} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \dots$
Carboxypeptidase (Pan- kreas)	$\dots \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$	$\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \dots$
Carboxypeptidase aus Milz und Niere = Kathepsin IV	$\begin{array}{c} R \\   \\ \dots \text{COOH} + \text{NH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH} \\   \quad \updownarrow \\ R \end{array}$	oder
Andere Carboxypeptidasen		$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \dots$

## Proteinasen (Endopeptidasen)

Pepsin Pepsinasen aus Milch u. Niere (Kathepsine I)	$\begin{array}{c} \text{R} \qquad \qquad \text{R} \\   \qquad \qquad   \\ \dots \text{CO}-\text{NH}-\text{CH} \cdot \text{CO}-\text{NH}-\text{CH} \dots \\ \downarrow \quad \uparrow \\ \text{R} \qquad \qquad \text{R} \\   \qquad \qquad   \\ \dots \text{CO}-\text{NH}-\text{CH} \cdot \text{COOH} + \text{NH}_2-\text{CH} \dots \\ \uparrow \\ \text{R} \end{array}$	$\text{R} =$  oder 
Trypsin Trypsinasen aus Milch u. Niere (Kathepsine II)	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \dots \text{CO}-\text{NH}-\text{CH} \cdot \text{CO}-\text{NH} \dots \\ \downarrow \quad \uparrow \\ \text{R} \\   \\ \dots \text{CO}-\text{NH}-\text{CH} \cdot \text{COOH} + \text{NH}_2 \dots \\ \uparrow \\ \text{R} \end{array}$	$\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \dots$ oder $\text{NH}_2 \quad \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \dots$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \text{NH}_2$
Chymotrypsin	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \dots \text{CO}-\text{NH}-\text{CH} \cdot \text{CO}-\text{NH} \dots \\ \downarrow \quad \uparrow \\ \text{R} \\   \\ \dots \text{CO}-\text{NH}-\text{CH} \cdot \text{COOH} + \text{NH}_2 \dots \\ \uparrow \\ \text{R} \end{array}$	$\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \dots$ oder $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CH}_2 \dots$

Enzymen unterscheiden sich nach ihrer Aktivierbarkeit u. nach ihrer Spezifität gegenüber synthet. Substraten. — Das häufig verwendete Schema für die Aktivierung:  $2 (\text{Enz}-\text{SH}) \rightleftharpoons \text{Enz S-S Enz}$  (proteolyt. akt.  $\rightleftharpoons$  proteolyt. inakt.) für Aktivierung durch Sulfhydrylverbb. u. ebenso durch HCN scheint dem Vf. unzutreffend zu sein. Jedoch kann durch geeignete Kombination dieser Vorstellung mit der dualist. Theorie von WILLSTÄTTER über Enzym = koll. Trägerprotein + spezif. Wirkgruppe eine neue Vorstellung gewonnen werden. Vf. nimmt an, daß sich die Aktivierung in zwei Stufen vollzieht, deren erste in einer Red. u. deren zweite in der Bldg. einer enzymat. akt., dissoziablen Verb. aus red., noch inakt. Enzym u. Aktivator (HCN oder H<sub>2</sub>S) besteht. — Es können auch gekoppelte Rkk. durch proteolyt. Enzyme induziert werden. So können Peptide, welche an sich durch ein bestimmtes Enzym nicht spaltbar sind, dann hydrolysiert werden, wenn ein zweites Peptid zugesetzt wird; Beispiel: Glycyl-l-leucin wird durch Papain + Cystin erst dann hydrolysiert, wenn gleichzeitig Acetylphenylalanylglycin in der Lsg. vorhanden ist. Es entsteht zunächst ein Tetrapeptid, nämlich Acetylphenylalanylglycylleucin, das dann in zwei Stufen unter Freisetzen von zunächst Leucin u. dann Glykokoll in Acetylphenylalanylglycin übergeht. Bei dieser Wrkg. von Papain handelt es sich nicht um einen Ausnahmefall. Diese Rk. dürfte neben der Wrkg. von Enzymen auf eine einzige Peptidbindung eine bedeutsame Rolle im Organismus spielen, u. zwar sowohl beim Abbau fremder, in den Organismus gelangter Proteine (auch der Viren) als auch bei der biol. Synth. von Proteinen. (Advances in Enzymol. 2. 49–68. 1942. New York, N. Y., Rockefeller Inst. for Med. Res.) HESSE. 4210

Gunnar Ägren, *Die Reinigung der Aminopolypeptidase des Rindermuskels*. Aus dem Muskel des Zwerchfells (sofort nach dem Tode des Tieres entnommen) wurde eine *Aminopolypeptidase* gewonnen, die nach Reinigung auf den 70fachen Reinheitsgrad sich als ein kohlenhydratfreies Protein mit isoelektr. Punkt bei p<sub>H</sub> 4,6 erwies. (Acta physiol. scand. 8. 369–76. 30/12. 1944. Uppsala, Univ., u. Stockholm, Karolinska Inst.) HESSE. 4210

Max Bergmann und Joseph S. Fruton, *Der Einfluß der Struktur des Substrates auf die Kinetik der Wirkung der Carboxypeptidase*. Nach FRUTON, IRVING u. BERGMANN (C. 1941. II. 2958) wirkt die *Carboxypeptidase* des Pankreas optimal bei p<sub>H</sub> 7,7 u. wird nicht durch SH-Verbb. aktiviert, während die durch SH aktivierbare Carboxypeptidase der Niere optimal bei p<sub>H</sub> 5,4 wirkt. Ihre Ähnlichkeit in der Spezifität ergibt sich dadurch, daß beide das Substrat *Carbobenzoylglycyl-l-phenylalanin* ca. 1,8mal rascher spalten als das Substrat *Carbobenzoylglycyl-l-tyrosin*. Solche Enzyme, welche zur gleichen Spezifitätsgruppe gehören, wurden von in der vorvorst. referierten Arbeit als „homospezif.“ bezeichnet. Es ist auch eine Gruppe von homospezif. Tyrosinasen u. von homospezif. Pepsinasen beschrieben. — Die Geschwindigkeit der Enzym-Rk. wird in dieser Arbeit in Abhängigkeit von der Konst. des Substrates nach folgender Gleichung berechnet:  $K = p_E \cdot [E] \cdot a \cdot b \cdot r$ . Hierin bedeuten: K die Geschwindigkeitskonstante, [E] die Konz. des Enzyms in mg Protein-N je cm<sup>3</sup>, p<sub>E</sub> einen Proportionalitätsfaktor, der für das Enzym E charakterist. ist; a bzw. b bzw. r sind Faktoren, welche durch die Struktur





der Lunge von Kaninchen enthalten ein Enzym, welches I hydrolysiert u. der II verwandt ist. — Im Serum verschied. Tiere findet sich gleichfalls ein Enzym, welches I spaltet u. welches manche Ähnlichkeit mit der II hat. Die Spaltung von I wurde von GRASSMAN u. HEYDE (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 188. [1930.] 69) einer Aminopolypeptidase zugeschrieben. Dies war nach dem damaligen Stand der Kenntnisse berechtigt. Heute muß die Bezeichnung abgeändert werden. Im Serum sind mindestens 2 verschied. Enzyme vorhanden, welche Leucylglycylglycin hydrolysieren. Das eine kann als eine durch M aktivierbare Aminopeptidase bezeichnet werden, das andere, offenbar aktivere, ist der I nahe verwandt. — Enzyme, welche I spalten u. der II verwandt sind, scheinen weit verbreitet zu sein. (J. biol. Chemistry 166. 721—35. Dez. 1946. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.) HESSE. 4210

Marvin J. Johnson und Julius Berger, *Die enzymatischen Eigenschaften von Peptidasen*. Zusammenfassung der derzeitigen Kenntnisse mit besonderem Hinweis auf die großen Lücken in diesen Kenntnissen. (Advances in Enzymol. 2. 69—92. 1942. Madison Wis., Univ. of Wisconsin, u. New London, Conn., Connecticut Coll.) HESSE. 4210

Frank W. Putnam und Hans Neurath, unter techn. Mitarbeit von Elaine Elkins und S. Segal, *Chemische und enzymatische Eigenschaften der kristallisierten Carboxypeptidase*. Das krist. Präp. wurde mit Hilfe von isoelekt. Fällung u. fraktionierter Fällung mit Ammoniumsulfat erhalten. Der Verlauf der Reinigung wurde elektrophoret. u. enzym. chem. verfolgt. Nach wiederholter Umkristallisation zeigte das Enzym eine nahezu konstante Aktivität gegen verschied. Substrate u. war offenbar einheitlich bei Diffusion sowie bei Elektrophorese bei  $pH$  5,4 u. 6,6. Bei  $pH$  8,5 u. höher wurde eine Komponente von kleinerem Mol.-Gew. beobachtet, deren Natur noch nicht ermittelt wurde. — Mol.-Gew. 32000; isoelekt. Punkt  $pH$  6,0. — Die Wrkg. des Enzyms wurde untersucht gegen Carbobenzoxylglycyl-l-phenylalanin, Chloracetyl-l-tyrosin, Chloracetyl-l-phenylalanin, Acetyl-dl-tryptophan, Formylphenylalanin, Carbobenzoxylglycylglycin, Benzoyl-l-argininamid, Acetylglycin u. dl-Leucylglycin. — Die Kinetik wurde an dem zweiten u. dritten Substrat verfolgt, wobei eine empir. Gleichung für die Berechnung eines proteolyt. Koeff. aufgestellt wurde. (J. biol. Chemistry 166. 603—19. Dez. 1946. Durham, N. C., Duke Univ., School of Med.) HESSE. 4210

Mark Arnold Stahmann, Joseph S. Fruton und Max Bergmann, *Die Spezifität der Carboxypeptidase*. Die hier verwendeten Substrate sind vom Typus der Carbobenzoxylglycylaminosäure,  $C_6H_5CH_2OCO-NH\cdot CH_2\cdot CO-; -NH\cdot CH(R)\cdot COOH$ , wobei R variiert werden kann, so daß als endständige Aminosäuren auftreten: l-Phenylalanin, l-Tyrosin, l-Leucin, l-Isoleucin, l-Alanin, Aminoisobuttersäure oder Glykokoll. Bei Einw. von krist. Carboxypeptidase (I) nach ANSON (J. gen. Physiol. 20. [1937.] 663) ergab sich eine starke Verschiedenheit in der Abbaufähigkeit, bedingt durch die endständige Aminosäure. Die für  $C = K/mg$  Protein je  $cm^3$  Testlösung (wobei K = Konstante der monomol. Rk.) erhaltenen Werte sind: 0,0026; 0,0025; 0,0016; 0,00135, 0,0015; 0,0021; 0,00078. — Für Acetyldehydrophenylalanyl-l-phenylalanin sowie Acetyldehydrophenylalanyl-l-leucin wurde 0,0025 gefunden. — Die Verschiedenheit beruht nicht auf Ggw. verschied. Fermente, da bei partieller Inaktivierung der I eine parallele Abnahme der Spaltung der verschied. Substrate gefunden wurde. — Die Geschwindigkeit der Spaltung von Carbobenzoxylglycyl-l-phenylalanin wird durch Substanzen, die eine strukturelle Verwandtschaft haben, gehemmt. — Carbobenzoxylglycyl-l-leucin,  $C_{16}H_{22}O_5N_2$ , F. 141—142°,  $[\alpha]_D^{22} -1,03^\circ$ . — Carbobenzoxylglycyl-l-isoleucin,  $C_{16}H_{22}O_5N_2$ , F. 114—115°,  $[\alpha]_D^{22} +14,3^\circ$ . (J. biol. Chemistry 164. 753—60. Aug. 1946. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.) HESSE. 4210

Otto Schales, Marynoyes Holden und Selma S. Schales, *Lab- und Nierenkathepsine*. Lab ist nicht ident. mit Kathepsin I, III oder IV. Es ist auch nicht ident. mit Kathepsin II, es sei denn, man nähme an, daß II ein Gemisch von proteolyt. Enzymen ist, welche auf ein u. dasselbe Substrat wirken. (Arch. Biochemistry 6. 165—66. 1945. New York, Harvard Med. School.) HESSE. 4210

M. K. Horwitt, *Beobachtungen über die ersten Stufen der Hydrolyse von Casein durch Chymotrypsin und durch Trypsin*. Die Tatsache, daß die meisten Proteine ihre Spezifität bereits bei geringen Veränderungen des Mol. verlieren, veranlaßt zur Unters. der ersten Abbaustufen. Hierzu wurde Casein HAMMARSTEN (in NaOH gelöst, mit Phosphatpuffer auf  $pH$  7,5 gebracht) der Einw. von krist. Chymotrypsin (I) bzw. Trypsin (II) unterworfen. — Nach 1 Min. bei 50° entsteht mit I bereits eine Trübung, deren Stärke von der Menge des vorhandenen I abhängig ist. Die Trübung wurde verglichen mit einer willkürlich gewählten Trübung, die bei Zusatz von Sulfosalicylsäure (4  $cm^3$  5%ig. Lsg.) zu Caseinlsg. (3  $cm^3$ , enthaltend 3,6 mg Casein) entsteht, wenn 3  $cm^3$  1%ig. Lsg. von „Gum Ghatti“ zugesetzt werden, um die Trübung in Suspension zu halten. Es wird nun die Zeit



ermittelt, die bei dieser der Wrkg. von Lab ähnlichen Rk. zum Erreichen der gleichen Trübung erforderlich ist. — Bei der Rk. ist Ggw. einer Spur von Ca<sup>++</sup> erforderlich; behandelt man die Caseinlg. vorher mit Oxalat, so wird alles dem Casein anhaftende Ca<sup>++</sup> entfernt, u. die Rk. kommt erst nach Zusatz von etwas Ca<sup>++</sup> in Gang. — Die Rk. ist abhängig vom p<sub>H</sub>: je niedriger dieses ist, desto rascher erscheint die Trübung; da bei p<sub>H</sub> 9,56, wo die hydrolyt. Wrkg. eben so groß ist wie bei p<sub>H</sub> 7, die Trübung erst nach 30 Min. statt nach 5 Min. auftritt, wird geschlossen, daß die Trübungs-Rk. unabhängig ist von der Hydrolyse (gemessen am freigesetzten NH<sub>2</sub>-N). — Krist. II wirkt bei der Trübungs-Rk. in gleicher Weise wie I, jedoch wesentlich langsamer. Auch hier verläuft die Hydrolyse der Peptidbindungen nicht parallel mit dem Auftreten der Trübung. — Die Rk. kann verwendet werden, um die Einheitlichkeit von Präpp. von I u. II zu ermitteln. Ferner kann sie zum Nachw. der Hemmung von I durch *Hexylresorcin* verwendet werden; diese tritt schon in weniger als 1 Min. nach Zusammengeben der Lsgg. ein u. nimmt mit der Dauer der Einw. zu. — *Heparin* hemmt die trübende Wrkg. von I nicht, dagegen die von II stark. Dies entspricht den früheren Beobachtungen des Vf. (C. 1941. I. 1178) über die Hemmung der hydrolysierenden Wrkg. von II durch *Heparin*, im Gegensatz zu I, dessen hydrolyt. Wrkg. nicht beeinflusst wird. — Der nach KUNITZ u. NORTHOPE (C. 1937. I. 904) hergestellte Trypsin-Inhibitor hemmt entgegen den Erwartungen sowohl bei I als auch bei II die trübende Wirkung. (J. biol. Chemistry 156. 421—25. Dez. 1944. Elgin, Elgin State Hosp., u. Chicago, Univ. of Illinois, Coll. of Med.) HESSE. 4210

M. K. Horwitz, *Reaktionen von Trypsin und Chymotrypsin mit Heparin, Trypsin-Inhibitor und Hexylresorcin*. (Vgl. auch vorst. Ref.) Ein wichtiger Unterschied zwischen *Chymotrypsin* (I) u. *Trypsin* (II) liegt im isoelektr. Punkt: 5,4 bzw. 7—8. Hiermit können manche der folgenden Beobachtungen erklärt werden. — Bei p<sub>H</sub> 7,3 wird II durch *Hexylresorcin* (III) u. *Heparin* (IV), I dagegen nur von III gefällt. Der Inhibitor des II (KUNITZ u. NORTHOPE, C. 1937. I. 904) fällt keines der beiden Enzyme. Die Beobachtungen mit IV passen zu den in der vorigen Mitt. gemachten u. den dort erwähnten früheren Beobachtungen. — Die Bldg. von *Paracasein A* (das ist die mit der Meth. der vorhergehenden Mitt. bei p<sub>H</sub> 7,3 erhaltene „Trübung“) durch I oder II wird durch IV wie auch durch den Inhibitor des II teilweise gehemmt. — II hemmt auch die Koagulation von Milch durch Lab. Die proteolyt. Wrkg. (Formoltitration) von I u. II wird durch III deutlich gehemmt. (J. biol. Chemistry 156. 427—32. Dez. 1944. Elgin, Elgin State Hosp., u. Chicago, Univ. of Illinois, Coll. of Med.) HESSE. 4210

Frank Verbrugge, *Inaktivierung von Trypsin durch Ultraviolettbestrahlung*. Bei Best. der Wirksamkeit von UV-Licht bei der Inaktivierung von *Trypsin* (I) fanden UBBE u. McLAREN (J. biol. Chemistry 141. [1941.] 231) eine Ausbeute von 0,017 bzw. 0,016 inaktivierten Moll. per aufgenommenes Quant bei 2537 bzw. 2804 Å. Vff. maßen das Absorptionsspektr. von krist. I in  $\frac{1}{15}$  mol. Phosphatpuffer von p<sub>H</sub> 4,5 bei einer Konz. des I (Mol.-Gew. 36500) von  $2,5 \cdot 10^{-5}$  molar: Minimumabsorption bei 2506, Maximum bei 2800 Å u. mol. Absorptionskoeff. 50000 bzw. 12000; UBBE (l. c.) fand dagegen 50000 bzw. 29000. Die Inaktivierung von I wurde in ständig gerührter Lsg. durchgeführt. Die Wirksamkeit des I wurde gemessen nach GRASSMANN u. HEYDE mit *Benzoylarginin* u. mit *Casein*, ferner colorimetr. mit *Hämoglobin* u. mit *Casein* sowie mittels Formoltitration an *Hämoglobin*. Die Quantenausbeute (= inaktivierte Moll. je aufgenommenes Quant) war im Gebiet der Minimumabsorption (2537 Å) u. bei kleineren Wellenlängen zweimal so groß wie bei höheren Wellenlängen (2600 bzw. 2800 Å). Dieses Verhältnis ist unabhängig von der Art des Substrates u. von der Bestimmungsmeth.; eine Ausnahme bildet die colorimetr. Meth. mit *Hämoglobin* nach ANSON, so daß Vf. meint, diese Meth. stelle nicht eine wirkliche Messung des durch Bestrahlen inaktivierten I dar. Die Quantenausbeuten betragen, mit *Benzoylarginin* gemessen, 0,025 bzw. 0,012 (mit der längeren Welle); mit *Hämoglobin* gemessen (Formol) 0,103 bzw. 0,053; mit *Casein* (colorimetr.) 0,019 bzw. 0,011 u. nach GRASSMANN gemessen 0,026 bzw. 0,012; der Fehler beträgt  $\pm 0,001$ — $0,002$ . — Die Inaktivierung von I folgt einer einfachen Exponentialkurve. Aus dieser wird geschlossen, daß die verschied. akt. Zentren im Mol. des I voneinander unabhängig sind. (J. biol. Chemistry 149. 405—12. Aug. 1943. Columbia, Univ. of Missouri, Dep. of Phys., Biophysical Labor.) HESSE. 4210

Irwin W. Sizer, *Die essentiellen Gruppen von kristallisiertem Chymotrypsin*. Beim Studium der Wrkg. von krist. *Chymotrypsin* (I) in Abhängigkeit vom Redoxpotential der Verdauungsgemische unter Zusatz einer Anzahl von Substanzen, welche das Potential stören, ergab sich, daß die Wrkg. des I zwischen —400 u. +500 Millivolt unabhängig von E<sub>h</sub> ist; über 500 Millivolt wird das I jedoch durch stark oxydierende Substanzen rasch zer tört. — Aus der Einw. von Keten, HNO<sub>2</sub>, Phenylisocyanat u. HCHO sowie von Oxydantien auf die Wrkg. von I ergab sich, daß prim. Aminogruppen, SH-Gruppen oder

Disulfid-Gruppen nicht erforderlich sind, daß aber *Tyrosin* als essentielle Gruppe anzusehen ist. (J. biol. Chemistry 160. 547—54. Okt. 1945. Cambridge, Massachusetts Inst. of Technol.)

HESSE. 4210

R. H. Harris, Madelyn Johnson und Ethel Jespersion, *Einige Eigenschaften einer Mehlproteinase*. In dem durch Dispergieren von Weizenmehl in 0,1n Essigsäure nach HARRIS u. JOHNSON (Arch. Biochemistry 6. [1945.] 231; 8. [1945.] 135) erhaltenen Glutin findet sich eine Proteinase, welche sich hinsichtlich Temp. der Inaktivierung u. der optimalen Wrkg. von *Papain* unterscheidet: Mehlproteinase 70 u. 40°, *Papain* 90 bzw. 75°. Untersucht wurden dabei die Änderungen in der relativen Viscosität, im Geh. an  $\text{NH}_2\text{-N}$  u. in der Menge des durch 0,06n  $\text{K}_2\text{SO}_4$  fällbaren Proteins. — Dieses Enzym ist von ziemlich schwacher Wrkg. u. wahrscheinlich verschied. von der in gärenden Teigen sich findenden Proteinase. (Arch. Biochemistry 10. 267—76. 1946. Fargo, N. D., North Dakota Agric. Experm. Stat.)

HESSE. 4210

George W. Irving jr. und Thomas D. Fontaine, *Reinigung und Eigenschaften von Arachain, einem neu entdeckten proteolytischen Enzym der Erdnuß*. Erdnuß enthält ein proteolyt. Enzym, welches *Benzoyl-L-argininamid* rasch hydrolysiert unter Bldg. von *Benzoyl-L-arginin* +  $\text{NH}_3$ . Für dieses Enzym wird die Bezeichnung *Arachain* (I) vorgeschlagen. I findet sich in Kotleplenden u. Keimlingen, vor allem in letzteren. Es fehlt in den Häuten. Beim 96std. Keimen wird ein bedeutendes Anwachsen der Enzymmenge beobachtet. Unter den für *Papainasen* üblichen Bedingungen wird I weder aktiviert, noch gehemmt.  $\text{pH}$ -Optimum: 6,5—7,5. Der Abbau von *Benzoyl-L-argininamid* verläuft als Rk. nullter Ordnung. (Arch. Biochemistry 6. 351—64. 1945. New Orleans, La., U. S. Dep. of Agricult.)

HESSE. 4210

Kurt G. Stern, *Elektrophoretische Analyse von Hefeextrakten*. Es wurde die Elektrophorese von unfraktionierten Macerationssäften der Hefe (LEBEDEW-Saft) im TISELIUS-App. untersucht. Als Hefe diente HULLS getrocknete Unterhefe. In den Säften wurde eine große Anzahl von elektrochem. verschied. koll. Komponenten beobachtet, deren Beweglichkeit sowie relative Konz. bestimmt wurde. Bei Dialyse werden offenbar eine große Anzahl von niedrigmol. Komponenten, z. B. Coenzyme u. Metallionen entfernt. Dementsprechend sind die elektrophoret. erhaltenen Werte in den dialysierten Säften weniger komplex. — Es bestehen erhebliche Unterschiede in den mit verschied. Hefen erhaltenen Diagrammen. (J. biol. Chemistry 152. 345—61. Febr. 1944. New York, Overly Biochem. Res. Found.)

HESSE. 4270

Kurt G. Stern, Arnold H. Schein und James S. Wallerstein, *Eine elektrophoretische Untersuchung über die Salzfraktionierung von Hefeextrakten*. Im Anschluß an STERN vgl. vorst. Ref.), der im LEBEDEW-Saft von Hefen eine Anzahl von elektrophoret. verschied. koll. Komponenten fand u. diese nach ihrem Verh. in einem „mol. Spektr.“ ordnete, werden die (namentlich mit Ammoniumsulfat erhaltenen) Fraktionen von Macerationsextrakten der Unterhefe durch elektrophoret. Messungen (App. von TISELIUS) verfolgt. Dabei zeigte sich, daß das von GREEN u. Mitarbeitern (C. 1941. II. 2957) verwendete Verf. der Reinigung der *Carboxylase* der Hefe zur Isolierung einer ziemlich gut charakterisierbaren Proteinfraktion führt. Dieses Protein kommt nur in kleinen Mengen vor. Man konnte die Entfernung großer Mengen von Ballastproteinen u. anderen Kolloiden beobachten. — Ein Vers., die spezif. biol. Wirksamkeit in Beziehung zu setzen zu den elektrochem. Eigg. jeder einzelnen Komponente, wurde nicht angenommen. Jedoch werden Daten gegeben für die elektrophoret. Beweglichkeit u. die annähernden Konz. der verschied. koll. Komponenten. (J. biol. Chemistry 166. 59—74. Nov. 1946. Brooklyn, Polytechn. Inst.; New York, New York Med. Coll., u. Overly Biochem. Res. Found.)

HESSE. 4270

Gerhard Schmidt, Liselotte Hecht und S. J. Thannhauser, *Die enzymatische Bildung und die Anhäufung von großen Mengen eines Metaphosphates in Bäckerhefe unter gewissen Bedingungen*. JENNER u. BRACHET (Enzymologia [Amsterdam] 11. [1944.] 222) berichten, daß die Affinität der Hefezellen stark erhöht wird, wenn Hefe in einem Phosphat u. Glucose enthaltendem Medium gehalten wird, nachdem sie mehrere Passagen durch phosphatfreie Nährlgg. erfahren hatte. Diese Verstärkung wird begleitet durch korrespondierendes Anwachsen des Geh. an in Säure lösl., nichtlipoidem Phosphor. Von den genannten Autoren wird dieses Verh. auf enzymat. Synth. von *Ribonucleinsäure* zurückgeführt. Die Beobachtungen über Anwachsen von Phosphat konnten bestätigt werden. Jedoch vermerchten Vff. zu zeigen, daß der angesammelte P als *Metaphosphat* vorliegt. — Bei Bestimmungen des Nucleinsäure-P in Zellen muß auf die Ggw. von *Metaphosphat* Rücksicht genommen werden; die Bestimmungen nach SCHMIDT u. THANNHAUSER (J. biol. Chemistry 161. [1945.] 83) müssen durch Best. der Ribose oder des Purins ergänzt werden. Vff. fanden aber unter diesen Bedingungen keine nennenswerten Mengen von *Metaphos-*



phat in Geweben. (J. biol. Chemistry 166, 775—78. Dez. 1946. Boston, Boston Dispensary; Tufts Coll., Med. School.) HESSE. 4270

L. Enebo, L. G. Anderson und H. Lundin, *Mikrobiologische Fettsynthese mittels Rhodotorula-Hefe*. Während RIPPEL (C. 1941. II. 352) als Maximum der Fettdlg. durch Mikroorganismen einen Fettkoeff. (= g gebildetes Fett/100 g verbrauchter Zucker) von 15 ansieht, konnten Vff. bei Verwendung von *Rhodotorula gracilis* (NILSON, ENEBO, LUNDIN u. MYRBÄCK, C. 1943. II. 2023) u. erheblicher Verminderung von N u. P in der Nährlsg. Fettkoeffizienten von 16—18 erzielen; dabei betrug der Fettgeh. (in der Trockensubstanz) 50—60% bei nur 12—13% Protein. Auf diesem niedrigen Geh. an Protein beruht der Unterschied in den Fettkoeffizienten. Diese Ergebnisse wurden erhalten in ca. 50—60 Liter Nährlsg. in 60—70 Stdn. bei 27—29°. [Nährlsg. (g/Liter): Invertzucker 40,0; je 1 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> u. MgSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O; je 0,5 NaCl bzw. CaCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O; 0,005 FeCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O; 25 ml 20%ig. Bierwürze, pH mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 4,5 eingestellt.] Der Erfolg gegenüber früheren Verss. beruht auf der starken Verminderung von P u. N in der Nährlsg. Längere Gärdauer vermindert den Fettgehalt. Der Zusatz von Bierwürze fördert die Geschwindigkeit des Wachstums. (Dieses wurde durch *Aneurin* [1000 γ/100 Zucker] nicht beeinflusst.) Es bestehen zwei Phasen: eine der Bldg. von Protein u. eine der Bldg. von Fett. Die letztere beginnt nach ca. 17 Stunden. Die gebildete Menge Hefe hat nach 13 Stdn. einen konstant bleibenden Höchstwert erreicht. (Arch. Biochemistry 11. 383—95. Nov. 1946. Stockholm, Königl. Techn. Univ.) HESSE. 4270

J. C. Lewis, J. J. Stubbs und W. M. Noble, *Vitaminsynthesen durch Torulahefe*. Nach NOLTE, VON LOESECKE u. PULLEY (C. 1945. I. 1077) läßt sich *Torula utilis* auf Preßsäften von Citrusrückständen züchten. Man kann auch zahlreiche Fruchtsäfte (Pflaumen, Äpfel, Birnen, Pfirsiche, Trauben, Feigen) verwenden. Hierbei werden erhebliche Mengen an Vitaminen gebildet: *Thiamin*, *Riboflavin*, *Nicotinsäure*, *Pantothensäure*, *Biotin*, *Pyridoxin*, *p-Aminobenzoesäure*. Hinsichtlich des Geh. an Thiamin werden dieselben Werte erhalten, wie sie FINK u. JUST (C. 1942. I. 891; II. 1930) fanden, nämlich ca. 20 γ je g; hinsichtlich Nicotinsäure fanden Vff. höhere Werte (535 γ statt durchschnittlich 375 γ je g). — *Torula* ist ein überragender Vitaminbildner bei billigen Rohstoffquellen. Auch die Kultur-Fll. enthalten Vitamine der B-Gruppe. (Arch. Biochemistry 4. 389—401. 1944. Albany, Calif., Western Regional Res. Labor.) HESSE. 4270

J. C. Lewis, *Beziehung zwischen Eisen-Ernährung und Synthese von Vitaminen durch Torulopsis utilis*. Mangel an Fe in einer Nährlsg. von Glucose, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O u. den Sulfaten von Zn, Mn, Cu u. Na sowie MoO<sub>2</sub> bewirkte folgende Änderungen im Geh. an Vitaminen bei *Torulopsis utilis*: Erhöhung des Geh. von *Thiamin*, *Riboflavin* (I), *Nicotinsäure*, *Pyridoxin* u. *Pyridoxin-Isotelen*, Verringerung im Geh. an *Biotin* (III), *Inosit* (IV), *p-Aminobenzoesäure* (V) u. Noriteluafaktor-Isotelen (II) (als „isotels“ werden von WILLIAMS, Science [New York] 98. [1943.] 386, Substanzen bezeichnet, welche dieselbe Funktion auszuüben vermögen). — In Ggw. von Fe wurde eine gewisse Verringerung des Wachstums unter erhöhter Bldg. von I u. II sowie eine Verminderung von III u. IV festgestellt. Die Synth. von *Pantothensäure* blieb unbeeinflusst. Am deutlichsten war der Effekt des Fe bei *p-Aminobenzoesäure*: die Synth. kam zu 3 γ je g Hefe bei Fehlen von Fe gegenüber 60 γ bei Ggw. von Fe. (Arch. Biochemistry 4. 217—28. 1944.) HESSE. 4270

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

Hans Hompesch, *Über den Kohlenhydratstoffwechsel der Diphtheriebacillen*. 1. Mitt. Vergleichende Untersuchungen über die Säurespaltung von Kohlenhydraten in Peptonlösung durch die Typen des *Diphtheriebacillus*. Die verschied. Typen von *Diphtheriebacillen* zeigten bei der Vergärung der einzelnen Kohlenhydrate verschied. Verhalten. *Typ Gravis* spaltete *Glucose* (I) u. *Fructose* (II) am stärksten; schwächer gesäuert wurden: *Stärke* (III), *Mannose* (IV), *Dextrin* (V) u. *Maltose* (VI). Die geringste Säuerung wurde bei *Galaktose* (VII) u. *Glycerin* (VIII) beobachtet. *Typ Mitis* säuerte I u. II am stärksten; IV, VI, VII schwächer; V, III, VIII nur wenig. *Typ Intermedius* spaltete IV am stärksten, u. zwar besser als I, II, VI, VII; während V, III u. VIII nur schwach angegriffen wurden. — Für die Typendifferenzierung eignet sich nur die unterschiedliche Stärkespaltung. (Zbl. Bakteriell., Parasitenkunde, Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 149. 257—80. 28/10. 1942. Gelsenkirchen, Hygien. Inst.) IRRGANG. 4320

Luigi Califano und Enrico Ciaranfi, *Über die Aktivierung der Bacterium-coli-Gärung durch Cystein*. Colistämme verschied. Herkunft verhalten sich sehr verschieden gegen Cystein; bei einigen Stämmen wird die *Glucose*-(I)-Gärung stark gefördert. Ebenso wirkt Cystin, wobei wahrscheinlich in Ggw. von I Red. zu Cystein erfolgt. Die Aktivierung durch Cystein ist unabhängig von der Wrkg. der in *B. coli* enthaltenen *Cysteinase* u. somit nicht

auf Spaltprodd. des Cysteins zurückzuführen. (Boll. Ist. sieroterap. milanese 22. 92—96. März 1943. Napoli, Univ., Inst. Mikrobiolog.) BABBITCH. 4325

C. Levaditi und A. Valsman, *Der Mechanismus der antibiotischen Wirkung von Corylophilin. Corylophilin (I)*, ein von *Penicillium corylophilum* gebildetes Enzym, das bei Einw. auf Glucose  $H_2O_2$  bildet, hemmt das Wachstum von Staphylokokken stark, ohne daß gleichzeitig Anzeichen einer Bakteriolyse oder einer Nichtanfärbbarkeit mit  $AgNO_3$  beobachtet werden können. *Penicillium* dagegen ruft von Anfang an Lyse u. Nichtanfärbbarkeit mit  $AgNO_3$  hervor. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 139. 1041—42. Dez. 1945. Inst. Alfred Fournier.) K. MAIER. 4340

Jezdimir Tošić und Thoma Kennedy Walker, *Verfahren zur Kennzeichnung der Essigbakterien*. 2. Mitt. Für folgende Arten von *Acetobacter* werden in Tabellenform die Kennzeichen des Wachstums auf verschied. Nährmedien sowie die physiol. u. biochem. Kennzeichen mitgeteilt: *A. aceti*; *A. acetigenum*; *A. acetosum*; *A. ascendens*; *A. capsulatum*; *A. kützingianum*; *A. gluconicum*; *A. pastourianum*; *A. suboxydans*; *A. xylinum*. (J. Soc. chem. Ind. 65. 180—84. Juni 1946. Manchester, Univ., Coll. of Technol.) HESSE. 4350

Jaques Bourdillon, *Die Bildung von gespaltenem Diphtherie-antitoxischem Pseudoglobulin und seine Kombination mit Pepsin*. Bei Behandeln von Pseudoglobulin (sowohl vom Rind als auch aus Diphtherieantitoxin) mit Pepsin entsteht ein neues Pseudoglobulin, das im Falle des Antitoxins auch noch die ursprünglichen antitox. Eig. aufweist (ROTHMAN, C. 1943. II. 131). In Erweiterung früherer Befunde an Edestin (BOURDILLOX, Arch. Biochemistry 5. [1944.] 385) wird aus Pepsin u. dem gespaltenen Antitoxin in schwach saurem Medium ein reversibler Komplex erhalten, der von bemerkenswerter Stabilität ist. Der Komplex, der in salzfreier Lsg. fast unlösl. ist, enthält 2—3 Moll. Pepsin auf 1 Mol. Antitoxin. Der Komplex kann in Fraktionen von wachsender Löslichkeit aufgeteilt werden. Diese differieren in der Flockungszeit u. im Verhältnis N:Lf. (Arch. Biochemistry 8. 37—49. 1945. Albany, New York State Dep. of Health.) HESSE. 4370

C. H. Andrewes, H. King und M. van den Ende, *Chemotherapeutische Untersuchungen bei den Viren von Influenza A, Lymphogranuloma venereum und dem Vaccinevirus*. VII. infizierten Mäuse mit Influenzavirus, Stamm PR 8, intranasal 24 Std. vor Virusinoculation, gleichzeitig u. 24 u. 48 Std. danach wurden die jeweiligen Medikamente gegeben (im ganzen 115). Das Virus von Lymphogranuloma venereum (L. G. V.) wurde ebenfalls nasal inoculiert, das Vaccinevirus entsprechend verabfolgt. Bei Influenza-A-Virus war keine der untersuchten Substanzen wirksam, bei L. G. V. zeigten die Sulfonamide gewisse Wrkg., beim Vaccinevirus waren die 74 untersuchten Verbb. in therapeut. Dosis unwirksam. Es wurden folgende Verbb. appliziert: langkettige Verbb. mit Guanylgruppen, Alkaloide, As-, Sb-, Au-haltige Verbb., Sulfonamide, Salicylate, Peroxyde, oberflächenakt. Substanzen, Nitroverbb., Cu-fixierende Substanzen u. Yarew, Germanin u. Penicillin. (J. Pathol. Bacteriology 55. 173—81. April 1943. London, Hampstead, Nat. Inst. for Med. Res.) WOLFGANG ALBRECHT. 4374

Hiroshi Tamiya, *Atmung, Gärung und die sich daran beteiligenden Enzyme von Aspergillus*. Nach Übersicht über die Verwendung von *Aspergillus oryzae* in Japan („Koji“) gibt Vf. seine aus eigenen (C. 1939. II. 2801; 1941. I. 2310) u. anderen Befunden entwickelte Anschauung über Atmungs- u. Wachstumsstoffwechsel von *Aspergillus* sowie eine Übersicht über die dabei beteiligten Atmungsenzyme u. Dehydrasen. — *Aspergilli* können nicht nur als Decke auf Nährlsgg., sondern auch submers gezüchtet werden. Die submersen Hyphen zeigen gegenüber den „Deckenpilzen“ ein teilweise anderes physiol. Verhalten. — Bilanzen des Stoffwechsels (C. 1934. II. 264) führen zum „ökonom. Koeff.“ = (Menge des aufgebauten Pilzkörpers)/(Menge der insgesamt verbrauchten C-Quelle) sowie zu dem Quotienten (Verbrauch der C-Quelle zur Atmung)/(Verbrauch der C-Quelle zum Wachstum); diese fallen je nach der C-Quelle recht verschieden aus. — Bzgl. der Wärmebilanz ergibt sich „im schroffen Gegensatz zu den bisherigen Ansichten, daß der Wachstumsvorgang an u. für sich eine exotherme Rk. darstellt“. Messungen in Mikrocalorimeter nach Vf. (C. 1934. II. 292) zeigen, daß die in Räumen für Oberflächenkultur der Pilze („Koji-Muro“) auftretende starke Erwärmung nicht nur durch die Intensität der Atmung bedingt ist, sondern daß die entwickelte Wärme mehr als 10% größer ist als der Atmung des Pilzes entspricht. Es wird zwischen „Aufbauatmung“ u. „Erhaltungatmung“ unterschieden. — Bei der Saké-Brennerei hat *Aspergillus* hauptsächlich die diast. Spaltung der Reisstärke zu bewirken. Jedoch kann *Aspergillus* auch eine schwache (mit der Art des Pilzes wechselnde) Gärung bewirken, u. zwar nicht nur anaerob, sondern unter bestimmten Bedingungen (Benetzen der Luftmycelien durch Eintauchen in Nährlsg.) auch aerob. Dabei werden neben den Zymohexosen auch Galaktose u. auch verschied. Polysaccharide (Dextrin, Stärke, Inulin, Glykogen) angegriffen, u. zwar im Gegensatz zu Hefen auch ohne vorherige „Gewöhnung“. — Bei n. aeroben Kulturen zeigt die Gärung deutlichen



PASTEUR-Effekt. Zusatz von CO bewirkt im Gegensatz zu Hefen nicht Hemmung, sondern Steigerung der Atmung (bei gleichzeitiger Hemmung des Wachstums). Es wird ausführlich dargelegt, daß *Aspergillus* nicht die von WARBURG postulierte CO-empfindliche Atmung zeigt. Die andersartigen Ergebnisse von WARBURG werden durch andersartige Versuchsanstellung erklärt. Im Gegensatz zum „Deckenpilz“ wird die Atmung der submers erhaltenen Hyphen durch CO deutlich gehemmt. Die letztgenannten Hyphen sind auch gegen HCN empfindlicher als die Deckenpilze. Bei der Atmung der submersen Hyphen spielt ein *Fe-Katalysator*-Syst. eine Rolle, bei den Deckenpilzen dagegen ein andersartiges Redoxsyst. (nicht von Häminnatur). Dementsprechend unterscheidet Vf. allg. zwei Gruppen von aeroben Organismen. — Hinsichtlich der Dehydrasen wird ausführlich das Verhältnis der anoxytropen Dehydrase von OGURA (C. 1940. I. 1849) zur „Glucoseoxydase“ von FRANKE (C. 1937. II. 3613) erörtert. [Vgl. dagegen die spätere Arbeit von FRANKE, C. 1945. I. 49; der Ref.] — Aus noch unveröffentlichten Befunden von NAGAHISA u. OGURA wird angeführt, daß aus *Aspergillus oryzae* ein Redoxfarbstoff extrahierbar ist, der von dem Glucose-Glucosedehydrase-Syst. red. wird, u. der von Laccase oder von der Oxydase aus *Lactarius piperatus* zu einem hochroten Farbstoff oxydiert wird. Im Syst. Farbstoff + Oxydase + Glucose + Glucosedehydrase wird Glucose unter O<sub>2</sub>-Aufnahme rasch oxydiert. (Advances in Enzymol. 2. 183—238. 1942. Tokyo, Tokyo Imp. Univ.)

HESSE. 4380

Andrew J. Moyer und Robert D. Coghil, *Bildung von Itaconsäure im Laboratoriumsmaßstab durch Aspergillus terreus*. Im Anschluß an CALAM, OXFORD u. RAISTRICK (C. 1940. I. 1853) wird gezeigt, daß *Aspergillus terreus* (Stamm NRRL 265) leicht Glucose vergärt unter Bldg. von Itaconsäure (I), wenn er auf der Oberfläche von dünnen Schichten von Fl. etwa folgender Zus. wächst: 250 (g) Glucose; 0,250 MgSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O; 0,050 KCl; 2,0 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>; 0,044 ZnSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O; 4 cm<sup>3</sup> Weichwasser von Mais; 50 cm<sup>3</sup> 1/2 n HNO<sub>3</sub> + dest. W. ad 1000 cm<sup>3</sup>. — Unter optimalen Bedingungen (30°) werden in 10—12 Tagen aus 100 g Glucose ca. 28—29 g I erhalten, von denen 90% in einem für techn. Zwecke ausreichenden Reinheitsgrad erhalten wurden. — I wird bestimmt durch Bromieren nach FREDKIN. — Das Impfmateriel wird auf Weizenkleie oder einem bes. zusammengesetzten künstlichen Nährboden bis zu starker Bldg. von Sporen gezüchtet. (Arch. Biochemistry 7. 167—83. Juni/Aug. 1945. Peoria, Ill., Northern Regional Res. Labor., Fermentation Div.)

HESSE. 4380

Lewis B. Lockwood und George E. N. Nelson, *Einige Faktoren, welche die Bildung von Itaconsäure durch Aspergillus terreus in bewegten Kulturen beeinflussen*. (Vgl. C. 1947. 1628.) Im Anschluß an frühere Unters. an Oberflächenkulturen wird die Kultur von submersen Mycelien unter lebhafter Bewegung der Fl. untersucht u. dabei die Bldg. von Itaconsäure (I) aus Glucose verfolgt. Das p<sub>H</sub> muß sorgfältig auf 1,8—1,9 gehalten werden. Für die beste Bldg. von I ist ein Zusatz von 0,75 g MgSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O/Liter erforderlich. ZnSO<sub>4</sub> gibt keine Verbesserung. In Ggw. von NaCl wird weniger I, aber schwereres Mycel gebildet. Höchste Ausbeuten werden mit geringer Menge Impfmateriel erhalten. Die anfängliche Konz. an Glucose soll 6% nicht überschreiten. (Arch. Biochemistry 10. 365—74. 1946. Peoria, Ill., Northern Regional Res. Labor.)

HESSE. 4380

D. Perlman, D. A. Kita und W. H. Peterson, *Herstellung von Citronensäure aus Zuckerrohrmelasse*. Während nach VON LOESECKE (Chem. Engng. News 23. [1945.] 1952) aus Rübenmelassen mittels Schimmelpilzen gute Ausbeuten an Citronensäure (I) erhalten werden, gelingt dies nicht mit *Aspergillus niger* bei Melassen von Zuckerrohr. Vff. konnten dies wenigstens teilweise auf Ggw. von anorgan. Bestandteilen der Melasse zurückführen. Durch Vorbehandeln mit Kationenaustauschern oder durch Fällen mit Kaliumferrocyanid kann ein Teil der Hemmstoffe entfernt werden, worauf höhere Ausbeuten an I erhalten werden. (Arch. Biochemistry 11. 123—29. Sept. 1946. Madison, Wis., Univ. of Wisconsin.)

HESSE. 4380

David Perlman, William W. Dorrell und Marvin J. Johnson, *Einfluß von Metallionen auf die Bildung von Citronensäure durch Aspergillus niger*. Der Einfl. der Metallionen auf die Bldg. von Citronensäure (I) wurde an folgendem Medium studiert: Glucose 140 g/Liter; KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 1,00 (bzw. 0); K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0 (oder in einem anderen Fall 1,00); NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 2,25; mit HCl auf p<sub>H</sub> 2,3 gebracht. Bei Zusatz von 0,1 mg Mn oder 0,11 mg Al oder 0,1 mg Cr wurde die Umwandlung der Glucose durch *Aspergillus niger* auf 45—67% des vorhandenen Zuckers erhöht. Mischungen dieser Ionen bedeuten keine Verbesserung über die Wrkg. der einzelnen Ionen hinaus. Auf einem anderen Medium war allerdings eine Kombination von Fe u. Mn von besserer Wirkung. Die optimale Menge der Ionen variierte mit den einzelnen Stämmen des Pilzes. — Behandlung mit Kationenaustauschern bei weniger reinem Handelszucker erhöhte die Umwandlung des Zuckers in I, von ca. 20% des vorhandenen Zuckers auf 65%. (Arch. Biochemistry 11. 131—43. Sept. 1946. Madison, Wis., Univ. of Wisconsin.)

HESSE. 4380

F. F. Nord und Robert P. Mull, *Jüngster Fortschritt in der Biochemie der Fusarien*. Übersicht über die Forschungen seit 1938 (NORD, C. 1940. II. 2761) betreffend alkoh. Gärung von Pentosen, Hexosen u. Trehalose durch *Fusarium lini* Bolley (WIRTH u. NORD), über Phosphorylierung u. die Phasenfolge beim Abbau der Kohlenhydrate durch Fusarien (WIRTH, Dissertation Fordham Univ. 1943), Dehydrierungen, Rolle der Xanthone u. des elementaren S bei Dehydrierungen (SCIARINI u. NORD, C. 1946. I. 1882; 1883) sowie Fettdlg. in Fusarien (MULL u. NORD, C. 1946. I. 1883). Schließlich wird die techn. Anwendung der Fusarien zur Vergärung von *Sulfitablauge*, die nach Vorbehandlung mit Kalkmilch möglich ist, beschrieben. (Advances in Enzymol. 5. 165—205. 1945. New York, N. Y., Fordham Univ., Dep. of Organic Chemistry, u. Summit, N. J., Ciba Pharmac. Products. Inc.) HESSE. 4380

Bernard S. Gould, Alfred A. Tytell und Herbert Jaffe, *Biochemie der Fusarien*. Der Einfluß von *Diphosphopyridinnucleotid* auf die alkoholische Gärung. Im Anschluß an die früheren Befunde (GOULD u. TYTELL, C. 1944. I. 1007) über den Einfl. von Fluorid auf Atmung u. Gärung bei *Fusarium* wurde der Einfl. von *Diphosphopyridinnucleotid* (*Coenzym I*) (I) auf die alkoh. Gärung der Glucose durch *Fusarium tricothecoides* untersucht. Es ergab sich, daß I der begrenzende Faktor bei der Bldg. von A. ist. Danach scheint die Gärung durch lebende Zellen ähnlich zu verlaufen wie die in vitro an zellfreien Präpp. beobachtete, bei welcher Oxydoredd. sowie Übertragung von Phosphat erfolgt. — Im Gegensatz zu den Befunden von WIRTH u. NORD (C. 1942. I. 1267) an *Fusarium lini* Bolley fanden Vff. zwar ein *Carboxylase*-Syst., konnten aber keinen stimulierenden Einfl. von Thiamin oder einen erhöhten Geh. an Cocarboxylase finden (vgl. TYTELL u. GOULD, C. 1942. II. 2804). Es erscheint sehr wahrscheinlich, daß die Bldg. von A. in vivo durch Fusarien nach folgendem Reaktionsverlauf vor sich geht: Pyruvat  $\xrightarrow{\text{Carboxylase}}$  Acetaldehyd + CO<sub>2</sub> sowie Dihydrocoenzym I + Acetaldehyd  $\xrightarrow[\text{enzym}]{\text{Alkohol}}$  Coenzym I + A. (J. biol. Chemistry 146. 219—24. Nov. 1942. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.) HESSE. 4380

F. Bustinza-Lachiondo, Les antibiotiques antimicrobiens et la Penicilline. Ed. franç. par R. et Mme A. De Montmollin. Neuchâtel. 1945. (286 S. m. 120 Abb.)

Rolf Koulumies, Über die Wirkung der Metallchloride der zweiten Gruppe des periodischen Systems auf verschiedene Mikroorganismen. (Übers. A. Somersalo.) Kopenhagen: Munksgaard. 1946. (99 S. m. Tab. u. Diagr.) gr.-8° = Acta pathologica et microbiologica Scandinavia. Suppl. 64. Kr. 10, —.

#### E<sub>4</sub>. Pflanzenchemie. Pflanzenphysiologie. Pflanzenpathologie.

G. H. Beale, J. R. Preece und R. Scott-Moncrieff, *Die Genetik von Verbena*. 2. Mitt. *Chemie der Blütenfarbenvariationen*. Es wurde die chem. Natur der Unterschiede zwischen den verschied. Farbtypen von Verbena (Gartenhybriden) untersucht, wobei folgende Variationstypen in den Blütenpigmenten festgestellt wurden: Die Anthocyanidine können Pelargonidin, Delphinidin oder Mischungen dieser beiden miteinander oder mit Cyanidin sein. Cyanidin allein tritt nicht auf. 4 Haupttypen von Anthocyaninen wurden beobachtet, nämlich Pelargonidin-3-monosid u. -3.5-dimonosid, sowie Delphinidin-3-monosid u. 3.5-dimonosid. Die Anthocyanine kommen teils acyliert u. teils nichtacyliert vor. Die Verbenatypen, welche nichtacylierte Anthocyanine enthalten, besitzen einen Zellsaft mit p<sub>H</sub> 5,8 gegenüber 5,4, u. das Pigment ist in ihnen dichter gelagert. Die Anthocyanine können teilweise oder vollständig verdrängt sein; im ersteren Falle tritt verstärkt Anthoxanthinkopigmentierung auf. Das Flavon der gelben Blüten (Acetylderiv., F. 227—228°) ist vermutlich Luteolin; aus den weißen Blüten wurde ein Flavon isoliert, dessen Acetylderiv. (F. 181—182°) hinsichtlich F. sowie C- u. H-Gehalt mit Apigenintriacetat übereinstimmt, jedoch einen zu niedrigen Acetateh. (26,6% gegenüber 32,6%) aufweist. — Die Vererbbarkeit dieser Variationen bei Verbena widerspricht der bei anderen Pflanzen gefundenen Regel in verschied. Hinsicht. Pelargonidinderiv. sind teils dominant, teils recessiv gegenüber Delphinidin; das gleiche gilt für Monoside gegenüber Dimonosiden. Mischungen von Anthocyaninen treten infolge unvollständiger Dominanz oder durch modifizierende Faktoren bedingt auf. Diese Unregelmäßigkeiten werden auf den interspezif. Ursprung der Gartenverbena zurückgeführt. (J. Genetics 41. 65—74. Okt. 1940. Merton, John Innes Horticultural Institution.) CORTE. 4420

Gilberto G. Villela, *Der Vitamin-C-Gehalt in den Nadeln einiger Coniferen*. Vfl. bestimmte in Abkochungen von 5 Coniferenarten den Geh. an *Ascorbinsäure* (I) u. *Dehydroascorbinsäure*. Wenn auch der Geh. an I nicht groß ist, so dürfte diese Kenntnis doch für solche Gegenden von Wert sein, wo I schwer zu beschaffen ist. (Science [New York] 99. 125. 11/2. 1944. Rio de Janeiro, Inst. Oswaldo Cruz.) DOSSMANN. 4425



**D. M. Nowogrudski**, *Über den Feuchtigkeitsgehalt, die Fähigkeit, die Feuchtigkeit festzuhalten und die Hydrophilie der Trockensubstanz von Weizenblättern.* Die Verss. wurden an zwei Varietäten des Weizens, Lutescenz 062 u. Milturum 0321, durchgeführt, wobei die Proben bei verschied. Entwicklungsstadien stets frühmorgens nach dem Sonnenaufgang entnommen wurden. Die Trockensubstanz der Blätter verhielt sich in bezug auf Feuchtigkeitsgrad, die Fähigkeit, die Feuchtigkeit zu absorbieren, u. die Hydrophilie im Laufe der ontogenet. Entw. entsprechend dem KRENKESchen Gesetz für morpholog. Formen. Bei jüngeren Pflanzen steigen die Indices von den unteren Blattreihen zu den oberen. Bei den späteren Entwicklungsstadien verhalten sie sich umgekehrt. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 52. 721—23. 20/6. 1946. Karaganda, Landwirtschaft. Versuchsstation.) DU MANS. 4450

**F. R. Petherbridge**, *Krankheiten der Zuckerrübe.* Übersicht über die Schädlinge (Ann. Appl. Biol. 26. 397—99. Mai 1939. Cambridge, School of Agriculture.)

E. LEHMANN. 4490

**A. Roebeck**, *Krankheiten der Zuckerrübe in den Midlands.* (Ann. appl. Biol. 26. 399 bis 401. Mai 1939. Loughborough, Sutton Bonington, Midland Agricult. Coll.)

E. LEHMANN. 4490

**H. H. Stirrup**, *Krankheiten der Zuckerrübe.* Bericht über Pilz- u. Viruskrankheiten. (Ann. appl. Biol. 26. 402—04. Mai 1939. Loughborough, Sutton Bonington, Midland Agricult. Coll.)

E. LEHMANN. 4490

### E<sub>5</sub>. Tierchemie. Tierphysiologie. Tierpathologie.

**Mary C. Pangborn**, *Eine Notiz über die Darstellung von Cardiolipin.* Die früher (J. biol. Chemistry 153. [1944.] 343) beschriebene Behandlung der BaCl<sub>2</sub>-Fällung mit NaCl hat sich bei größeren Ansätzen nicht bewährt. Vf. fraktioniert jetzt den Ba-Nd. u. zers. die in CH<sub>3</sub>OH unlösl. Fraktion mit 5%ig. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Ggw. von Ae., wobei der Nd. allmählich in Lsg. geht, während BaSO<sub>4</sub> ausfällt. Die Ätherlsg. wird nach weiterer Reinigung u. Konzentrierung in CH<sub>3</sub>OH gegossen u. nach Abtrennung des entstehenden Nd. mit 20%ig. wss. BaCl<sub>2</sub>-Lsg. gefällt. Der Nd. wird mehrmals umgefällt (Lösen in Ae. u. Fällen mit Aceton) u. liefert dann eine gelatinöse Ätherlsg., die durch Schütteln mit halbgesätt. NaCl-Lsg. Na-Cardiolipin liefert. Aus 13 kg feuchtem Gewebe wurden so 6,4 g Na-Cardiolipin erhalten. Weitere Einzelheiten im Original. (J. biol. Chemistry 157. 691—92. Febr. 1945. Albany, New York State Dep. of Health.) CORTE. 4520

**W. D. Doherty**, *Ätiologie und Behandlung von Harnsteinen.* Vf. bespricht die Ätiologie u. die Faktoren, die die Bldg. der Steine verursachen, sowie vorbeugende Maßnahmen (Diät usw.) Der Flüssigkeitsverlust durch die Haut im Sommer kann zu einer hohen Oxalatkonz. im Urin führen. Daher reichliche Flüssigkeitszufuhr erforderlich. (Practitioner 151. 341—46. Dez. 1943. London, Guy's Hosp.) DOSSMANN. 4552

**Max Cheval und R. Laurent**, *Klinische Ergebnisse von Ovarial- und Uterustransplantationen bei der Frau und Veränderungen der Pregnandiolausscheidung im Urin.* Vortrag über klin. Befunde seit 1932 bei Patientinnen, denen entweder die Ovarien unter Belassung des Uterus entfernt u. dann transplantiert wurden oder deren Uterus teilweise oder ganz samt Adnexen extirpiert u. bei denen die Ovarien (+ Uterus) in die Bauchwand transplantiert wurden. Die einzelnen Fälle werden eingehend besprochen. Es zeigte sich u. a., daß Ovarialtransplantate bei vollständiger Erhaltung des Uterus in mehr als 90% der Fälle das Bestehenbleiben des Menstruationscyclus gewährleisten. Die ausführlich geschilderte Best. des Pregnandiols im Urin bestätigt nach Vf. die Nützlichkeit derartiger Transplantate für das Befinden der Patientinnen. (Bull. Acad. roy. Méd. Belgique [6] 10. 184—97. 1945.) VINCKE. 4559

**Carl Müller**, *Therapeutische Erfahrungen mit der Implantation von Reinsubstanz östrogen- und androgener Hormone.* Bericht über 150 gynäkolog. Fälle mit über 200 Implantationen. Amenorrhoe 2. Grades ist das eigentliche Indikationsgebiet. In der Mehrzahl der Fälle gelingt es, durch ein Kristalldepot von wenigen mg Östradiol eine Umstimmung im neuro-endokrinen Gleichgewicht herbeizuführen. Die Einheilung der minenförmigen Hormonkörper erfolgt reaktionslos. Die gynäkolog. Indikationen des Verf. werden aufgeführt. (Schweiz. med. Wschr. 76. 635—42. 13/7. 1946. Bern.) DOSSMANN. 4559

**R. Bourg, J. Bernard und R. Vanden Driessche**, *Die Implantation von Preßlingen aus Östrogenen, Corticosteron und Androsteron nach der Kastration und in der Menopause.* Nach ausführlichem Überblick über die diesbzgl. Angaben in der Literatur werden die von den Autoren benutzten Implantationsmethoden beschrieben. Die zur Prüfung des Erfolges der Implantation benutzten Verf. werden erörtert. Dann wird eine größere Anzahl

von Krankengeschichten von Patientinnen wiedergegeben, denen Preßlinge aus *Östradiol* oder *Diäthylstilböstrol* implantiert wurden. Die günstigen Erfolge der Östrogene wurden durch *Corticosteron* nicht erzielt. Im Anhang werden die wenig erfolgreichen Verss. mit *Testosteron* oder *Androsteron* geschildert. (Bull. Acad. roy. Méd. Belgique [6] 11. 368—400. 1946. Bruxelles.) VINCKE. 4559

**Ruth Diesterbeck**, *Beeinflussung des Blutbildes durch Follikelhormone (Progynon)*. Literaturüberblick über das Problem. Eigene Verss. wurden mit *Progynon B oleosum* (I) durchgeführt. 7 Fälle. Es erfolgen fast täglich Injektionen von I. Kontrolliert wurden a) Hämoglobin Geh. (Abfall ca. 13—19%); b) Erythrocytenzahl (Abfall von  $4,5 \cdot 10^6$  auf  $3 \cdot 10^6$ ); c) Leukocyten (steigen an, aber Leukocytose geht während der Behandlung wieder zurück); d) Thrombocyten (ungefähr reziproker Verlauf wie bei c); e) Reticulocyten (Zahl erhöht sich durch I beträchtlich); f) Blutungszeit (verlängert sich langsam, normalisiert sich rasch nach Abschluß der Behandlung); g) Gerinnungszeit (ähnlich wie f). (Arch. Gynäkol. 175. 123—36. 1944. Berlin, Robert-Koch-Krankenhaus.) DOSSMANN. 4559

**W. Burkhardt**, *Zur Behandlung peripherer funktioneller Durchblutungsstörungen, insbesondere mit Sexualhormonen*. Bei Menschen mit peripheren funktionellen Durchblutungsstörungen wurde durch gefäßerweiternde Mittel (z. B. *Nicotinsäureamid*, *Acetylcholin*, *Prostigmin*) nur vorübergehend die Hauttemp. erhöht. Sexualhormone [*Östradiol* (I) oder *Testosteron* (II)] bewirkten dagegen bei der Hälfte der Patienten eine einwandfreie u. langanhaltende Besserung der Zirkulation. Nach Injektion von I oder II in krist. Form hielt die Besserung infolge der Depotwrkg. mehrere Wochen an. — Es werden Vorschläge für die Praxis gemacht. Die Therapie mit I oder II sollte unter bestimmten Kautelen bei den schweren Fällen von funktionellen Zirkulationsstörungen angewendet werden. (Schweiz. med. Wschr. 76. 1147—50. 9/11. 1946. Zürich, Städt. Poliklinik für Haut- u. Geschlechtskrankheiten.) VINCKE. 4559

**P. C. Williams**, *Ovarstimulation durch Östrogene: Wirkungen bei infantilen hypophysektomierten Ratten*. 50—60 g schwere Ratten wurden hypophysektomiert u. ihnen im Zeitpunkt der Operation ein 15 mg schwerer *Stilböstrol*(I)-Preßling subcutan implantiert. Dadurch oder durch die im gleichen Zeitpunkt erfolgende subcutane Injektion von *Östron* (II), *Östradiol* (-benzoat), *Dienöstrol* oder I wurde die normalerweise nach Hypophysektomie bei infantilen Ratten eintretende Verminderung des Ovargewichts mindestens 15 Tage lang verhütet. 17 Tage nach der Hypophysektomie beginnende I-Behandlung war dagegen wirkungslos. Die histolog. Befunde am Ovar werden ausführlich besprochen. Vf. kommt zu dem Schluß, daß I-Behandlung die Proliferation der Membrana granulosa stimuliert. Dagegen wurde die Atrophie der interstitiellen Zellen des Ovars nicht verhütet. Die geringste wirksame Dosis zur Verhütung der Ovaratrophie lag für II bei 100  $\gamma$ /Tag u. für I etwas niedriger. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B 132. 189—99. 26/7. 1944. London, Courtauld Inst. of Biochem., Middlesex Hosp.) VINCKE. 4559

**Rosa Müller-Knapp** und **H. v. Wattenyl**, *Über die Behandlung der Blutung bei Endometritis post abortum mit Follikelhormon*. Bericht über die Erfahrungen an 202 Fällen von *Endometritis*-Blutung bei Behandlung mit *Östradioldipropionat* (I). Am besten bewährte sich die intramuskuläre Injektion von je 2 mg I an 3 aufeinanderfolgenden Tagen. Bei 142 Fällen kam die Blutung allein dadurch zum Stehen, bei 60 Fällen, die zu  $\frac{2}{3}$  Patientinnen mit unvollständigem Abort umfaßten, war noch die Durchführung einer Curettage notwendig. (Schweiz. med. Wschr. 76. 723—25. 10/8. 1946. Zürich, Univ., Frauenklinik.) VINCKE. 4559

**R. Wenner**, *Seltene östrogene Wirkung bei einem 15jährigen Knaben*. Bericht über einen 15jährigen Knaben, der als Laboratoriumsgehilfe in einer chem. Fabrik zeitweise mit synthet. Östrogenen (I), *Stilböstrol*, 3,4-Di-(p-oxyphenyl)-3,4-dioxyhexan, 3,3-Di-(p-oxyphenyl)-hexanon-(4) arbeitete u. dabei sehr deutliche Feminierungserscheinungen zeigte. Nach Aussetzen der Arbeit mit I u. 4 Wochen lang fortgesetzter Applikation von *Testosteronpropionat* war der Junge nach ca. 2 Monaten subjektiv wieder völlig ohne Beschwerden. Es wird angenommen, daß die I in den Organismus auf percutanem Wege u. durch Inhalation gekommen waren. Warnung zur Vorsicht beim Arbeiten mit I. (Schweiz. med. Wschr. 75. 216—17. 10/3. 1945. Basel, Univ., Frauenklinik.) VINCKE. 4559

**J. Roskam** und **G. Delree**, *Die Behandlung des Ulcus ventriculi und des Ulcus duodeni durch Sexualhormone*. Vortrag, in welchem zuerst die theoret. Befunde diskutiert werden, die eine Behandlung von Geschwüren des Magens u. des Duodenums (I) mit Follikelhormon angezeigt erscheinen lassen. Dann werden die Arbeiten von Klinikern besprochen, die bereits vor Vf. I mit weiblichen Sexualhormonen behandelten. Schließlich wird die von den Autoren selbst angewandte Behandlungsmeth. geschildert. Im allg. wurde *Östradiolbenzoat* appliziert, oft wurde dazu *Testosteronpropionat* gegeben, um auftretende Brust-



drüsenanschwellungen zu unterdrücken. Die Veränderungen bei 44 Kranken werden an Hand einer Tabelle eingehend besprochen. — Die Ergebnisse der Vff. sind im allg. weniger gut als diejenigen anderer Kliniker. Die Gründe hierfür werden diskutiert. Es wird empfohlen, I nicht allein mit Sexualhormonen zu behandeln, sondern daneben die vorher verwendete konservative Behandlung unbedingt beizubehalten. (Bull. Acad. roy. Méd. Belgique [6] 8. 459—77. 1943.)

VINCKE. 4559

Ladislaus Biró, *Die Beziehungen der Nebennierenrinde zu den Infektionen*. Die Nebenniereninsuffizienz ist durch *Percorten* zu beeinflussen. An Hand von Literaturangaben u. eigenen Verss. werden die Faktoren, die auf Zusammenhänge von Nebennierenrinde u. Infektion hindeuten, u. die Ergebnisse der Therapie mit Nebennierenhormon diskutiert. Die von der Mayoklinik entwickelte Prüfmeth. zur Diagnostizierung der Nebenniereninsuffizienz durch sogenannte Belastungsproben (NaCl-freie Kost u. K-Belastung) wird neben anderen Methoden nachgeprüft. (Schweiz. med. Wschr. 76. 633—35. 13/7. 1946. Nagyvárad, Heil. Ladislaus-Infektionsspital.)

DOSSMANN. 4561

Hans Selye, J. Mintzberg und E. M. Rowley, *Wirkung von verschiedenen Elektrolyten auf die Toxizität von Desoxycorticosteronacetat*. Verss. an 17 Gruppen zu je 12 einseitig nephrektomierten weiblichen Albinoratten von 130—160 g Gewicht; die Tiere von 15 Gruppen erhielten zur Zeit der Operation einen *Desoxycorticosteronacetat* (I)-Preßling von 44,6 mg Durchschnittsgewicht subcutan implantiert, während die Tiere der zwei anderen Gruppen als Kontrollen dienten. Während der Versuchsdauer wurden durchschnittlich 11,8 mg I resorbiert. Tötung der Tiere nach 6 Wochen u. histolog. Unters. der Organe. Die Ergebnisse der Verss. sind in ausführlichen Tabellen zusammengefaßt. Bei Prüfung der Wrkg. einiger Elektrolyte auf die tox. Symptome von I zeigte sich wie in früheren Unterss., daß einseitige Nephrektomie u. Applikation großer NaCl-Dosen die Ratte gegen Überdosierungserscheinungen sensibilisieren, die morpholog. als Nephrosklerose, Herzläsionen u. Periarteritis nodosa manifest werden. Diese Wrkg. des NaCl ist nicht auf das Cl-, sondern auf das Na-Ion zurückzuführen, wie sich darin zeigte, daß andere Chloride (KCl, MgCl<sub>2</sub>) unwirksam, dagegen weitere Na-Salze (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ebenfalls wirksam waren. Bei der Prüfung der Fähigkeit einiger Elektrolyte, die durch I ausgelösten renalen u. cardiovasculären Schädigungen zu verhüten, erwies sich, daß nur die „säuernden“ Salze (*Ammoniumsulfat*, -chlorid, -nitrat u. *Calciumchlorid*) eine Schutzwrg. besitzen. Diese Befunde wurden in einer 2. Versuchsreihe mit 13 Gruppen zu je 10 weiblichen Ratten von 40—60 g Gewicht bestätigt. — I bewirkt zwar eine Abnahme des Cl- u. des K-Geh. des Serums, jedoch kann keine dieser Änderungen für die Überdosierungserscheinungen direkt verantwortlich gemacht werden. Eine Behandlung mit Elektrolyten, welche den Cl- oder K-Geh. des Serums zur Norm zurückführen, verhütet nicht unbedingt die durch I bei der Ratte hervorgerufenen cardiovasculären Schädigungen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 85. 42—54. Sept. 1945. Montreal, McGill Univ., Dep. of Anat.)

VINCKE. 4561

René S. Maeh und Jacques Odier, *Die extracelluläre Flüssigkeit beim normalen Menschen und bei Personen, die mit Desoxycorticosteronacetat behandelt wurden*. Der Anteil der extracellulären Fl. (Blut + interstitielle Fl.) (I) im menschlichen Organismus wurde an 28 n. Menschen von 44—90 kg Gewicht mittels der Natriumrhodanidmeth. gemessen. Es wurde gefunden, daß I im Mittel 26,4% des Körpergewichtes ausmachte. Weiter wurde I bei 10 nebennierengesunden Personen bestimmt, die *Desoxycorticosteronacetat* intramuskulär oder als Implantation erhielten. Während in den meisten Fällen das Körpergewicht konstant blieb, ergab sich mit Ausnahme eines Falles eine Vermehrung des Vol. von I, die sich im allg. auf mehrere Liter belief. Es scheint also, als ob die I-Vermehrung nicht nur einer Wasserretention zuzuschreiben ist, sondern auch auf einer Flüssigkeitsverschiebung vom intracellulären zum extracellulären Anteil hin beruht. (Schweiz. med. Wschr. 76. 579—92. 29/6. 1946. Genève, Univ., Inst. de Chim. Physiol., u. Clin. Thérap.)

VINCKE. 4561

Tibor Doby, *Der Wirkungsmechanismus des Nebennierenrindenhormons im Histaminschock*. In Verss. an ♂ Meerschweinchen, die mit *Desoxycorticosteronglucosid* (I) vorbehandelt waren, wurden im Histaminschock Muskelermüdbarkeit u. Bluteindickung geprüft. Vf. fand, daß beide Symptome durch I fast völlig aufgehoben wurden. Ausführliche Diskussion der Ergebnisse. (Schweiz. med. Wschr. 76. 485—86. 1/6. 1946. Berlin.)

VINCKE. 4561

Hans Selye und Helen Stone, *Wirkung von NH<sub>4</sub>Cl auf die lebenserhaltende Eigenschaft von Desoxycorticosteronacetat bei nebennierenlosen Ratten*. Die früher bereits gefundene Tatsache, daß nach Überdosierung von *Desoxycorticosteronacetat* (I) auftretende tox. Symptome im Tiervers. durch Zufuhr von NH<sub>4</sub>Cl verhütet werden können, wurde erneut geprüft. Angesichts der Tatsache, daß auf Überdosierung beruhende Symptome häufig bei der klin. Anwendung von I bei ADDISON-Kranken auftreten, war eine Unters. des Mechanismus dieser Schutzwrg. auch prakt. wichtig. Dabei mußte geprüft werden, ob

I durch eine derartige Verb. völlig inaktiviert wird oder ob nur die tox. Nebenwirkungen verhütet werden. Vff. bestimmten deshalb die Wrkg. von 50, 70 oder 100  $\gamma$  I im Lebenserhaltungstest an nebenierenlosen Ratten, die entweder W. oder  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. zum Trinken erhielten. Es wurde gefunden, daß die Wrkg. von I in diesem Test durch die Aufnahme von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nur unwesentlich gehemmt wird. Vff. vermuten, daß ein grundlegender Unterschied zwischen dem Mechanismus der lebenserhaltenden Wrkg. u. demjenigen der tox. Effekte von I vorhanden ist. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 83. 56—58. Jan. 1945. Montreal, Can., McGill Univ., Dep. of Anat.) VINCKE. 4561

E. F. McCarthy, *Die Sauerstoffaffinität des Hämoglobins von Mutter und Fötus beim Menschen.* An Hämoglobin (I)-Lsgg. u. Suspensionen gewaschener Blutkörperchen wird der  $\text{O}_2$ -Druck (mm Hg) bei  $\text{pH}$  6,8 ermittelt u. gegen %  $\text{O}_2$ -Sättigung aufgetragen. Es zeigt sich, daß I beim Kind größere  $\text{O}_2$ -Dissoziation aufweist als bei der Mutter, umgekehrt bei den Blutkörperchen. Die  $\text{O}_2$ -Dissoziation des I nimmt bei der Mutter unter dem Einfl. von Blutkörperchen zu, beim Kind ist keine wesentliche Einw. zu erkennen. (J. Physiology 102. 55—61. 1943. Cork, Univ. Coll.) R. K. MÜLLER. 4572

B. G. Maegraith, G. M. Findlay und N. H. Martin, *Lytisches Agens und Hemmungsfaktoren in menschlichem Gewebe und Seren.* Es wurde gefunden, daß menschliches Gewebe (Lunge, Milz u. Leber) ein Agens enthält, das fähig ist, Suspensionen von gewaschenen menschlichen roten Blutkörperchen in physiol.  $\text{NaCl}$ -Lsg. zu lösen. Menschliches Serum enthält einen Faktor, der diese lyt. Wrkg. hemmt. Es wurde die Aktivität des Hemmungsfaktors in Seren von Schwarzwasserfieber-Patienten titriert u. gefunden, daß sie während hämolyt. Krisen vermindert ist. (Lancet 244. 573—75. 8/5. 1943.) VINCKE. 4573

Paul Seggschneider, *Serumeisen bei der gesunden Frau und in der Schwangerschaft.* Als Durchschnittswert für Serum-Fe bei gesunden, nicht schwangeren Frauen (100 Fälle) wurde nach der Meth. von HEILMEYER u. PLÖTNER ein Mittelwert von 111  $\gamma$ -% festgestellt. Die physiol. Schwankung der Einzelperson betrug  $\pm 40\%$ . Dieselbe Unters. bei gesunden Schwangeren (150 Fälle) ergab 104  $\gamma$ -%, physiol. Schwankung bis zu 100%. Es war weder ein Einfl. auf die Periode, noch eine feste Beziehung zwischen Serum-Fe, Hämoglobin u. Erythrocyten festzustellen. Unter der Geburt kommt es häufig zum Abfall des Serum-Fe, unabhängig vom Fe-Spiegel der Schwangeren u. vom physiol. Blutverlust. (Arch. Gynäkol. 175. 1—16. 1944. Jena, Univ., Frauenklinik.) DOSSMANN. 4574

Alfred Stenger, *Über Veresterung des freien Serumcholesterins in vitro (Sekundärveresterung) bei Gesunden und Leberkranken.* Bei Stauungsikterus sind Gesamtcholesterin (I) u. freies Cholesterin (II) vermehrt, die Cholesterinester (III) zeigen unterschiedliches Verhalten. Beim parenchymatösen Ikterus findet sich ein der Schwere des Krankheitsbildes parallel verlaufender Cholesterinspiegel; er liegt um so tiefer, je schwerer die Parenchymschädigung ist. Ein gegensätzliches Verh. fand sich nur nach Salvarsan-Injektion. Die Sekundärveresterung (Serum 48 Std. bei 37° bebrütet) zeigt beim Stauungsikterus kein charakterist. Verh.; beim parenchymatösen Ikterus sind die Werte je nach der Schwere des Krankheitsbildes erniedrigt. Bei leichteren Fällen sind die Werte normal. Die Sekundärveresterung fehlt bei der akuten gelben Leberatrophie. Im Stadium der Rekonvaleszenz erreicht die Sekundärveresterung vor Rückkehr zur Norm ein weit oberhalb derselben liegendes Maximum. Die Serumcholesterinwerte im Stauungsblut erfahren gegenüber der Norm weitgehende Veränderungen: I nimmt wesentlich zu, II wird vermindert, III vermehrt, die Sekundärveresterung ist ebenfalls gesteigert. Durch die Bebrütung des Serums bei 37° erfährt I keine Zerstörung, es tritt lediglich eine weitere sek. Veresterung von II auf. (Dtsch. Z. Verdauungs- u. Stoffwechselkrankh. 8. 262—82. Dez. 1944. Leipzig, Univ., Med. Klinik.) W. BRANDT. 4574

Adolf Linke, *Zur Frage der quantitativen Auswertung der Takata-Reaktion.* (Über die Serumeiweißzentrifugierreaktion.) Die TAKATA-Rk. (I) (Prinzip: Fällung der grobdispersen Serumeiweißkörper durch eine Hg-Komplexverb.) ist keine spezif. Rk. der Lebererkrankungen, vielmehr zeigt sie auch bei vielen anderen Erkrankungen ein positives Ergebnis. Die bei I entstehende Flockung besteht wahrscheinlich zum größten Teil aus Eiweiß. Aus einem Normalserum (TAKATA-negativ) kann man durch Änderung des  $\text{pH}$  ein TAKATA-positives Serum machen. Das bei I entstehende Niederschlagsvol. wurde nach dem Zentrifugieren in geeichten Capillaren (EZR-Wert in mm = Eiweißzentrifugierwert [II]) gemessen u. mit dem Ergebnis der I u. dem Albumin-Globulin-Quotienten verglichen. Ein II-Wert über 35 u. eine positive I zeigen Linksverschiebung im Eiweißspektr. an (Albumin-Globulin-Quotient  $< 1,30$ ). EZR-Werte von 35—100 zeigen eine positive I an. EZR-Werte von 35—50 entsprechen einer TAKATA-Flockung in 3 Röhren; 50—80: 4 Röhren; 80—90: 5 Röhren; 90—100: 6 Röhren. Die EZR läuft also der I parallel. (Dtsch. Z. Verdauungs- u. Stoffwechselkrankh. 8. 201—25. Dez. 1944.) W. BRANDT. 4574



Adolf Linke, *Über die Formolgelreaktion*. Unter 891 Patienten mit inneren u. chirurg. Erkrankungen zeigten 117 = 13,14% eine positive Formol-Rk. (I) ( $1\text{ cm}^3$  Serum +  $0,10\text{ cm}^3$  40% ig. neutralisierte Formalinlg.; positive Rk., wenn ein festes, ein bewegliches oder wenigstens ein dickfl. Gel innerhalb 24 Std. bei Zimmertemp. entstand). Sera mit positiver I zeigten mittelstarke bis stark positive TAKATA-Rk. (II). Fälle mit leicht positiver II zeigten noch keine positive I. Der Vgl. von I mit der Eiweißzentrifugier-Rk. (EZR), mit II, mit dem Albumin-Globulin-Quotienten (III) u. der Blutsenkungs-Rk. (IV) ergab folgendes: Sera mit positiver I zeigen eine mittelstarke bis starke positive II, leicht positive II zeigen noch keine positive I. Sera mit „festem Gel“ entsprechen EZR-Werten über 65. Bei Seren mit „beweglichem Gel“ bzw. bei dickfl. Seren liegen die EZR-Werte zwischen 65 u. 45. Die positive I geht der IV nicht parallel. Pferde- u. Rinderserum zeigen normalerweise eine positive I. Wahrscheinlich ist I eine patholog. Serumweiß-Rk. u. zeigt bei positivem Ausfall eine Linksverschiebung im Serumweißspekt. (Hyperglobulinämie) an. (Dtsch. Z. Verdauungs- u. Stoffwechsellkrankh. 8. 225—40. Dez. 1944. Leipzig, Univ., Med. Klinik.) W. BRANDT. 4574

Charles L. Hoagland und S. M. Ward, *Die quantitative Bestimmung von Faktor V durch Messung von Nitrit, das durch Hämophilus influenzae gebildet wird*. Faktor V (I) kann gemessen werden an der Förderung, welche das Wachstum von *Hämophilus influenzae* oder *H. parainfluenzae* erfährt. Nach LWOFF u. LWOFF (C. 1937. I. 109) kann dieser Faktor weder durch Coenzym I noch durch Coenzym II ersetzt werden. Jedoch haben SCHLENK u. GINGRICH (J. biol. Chemistry 143. [1942.] 295) angegeben, daß er durch *Nicotinsäureamidnucleosid* ersetzt werden kann. — Vff. zeigen, daß man den I messen kann an der Bldg. von Nitrit, welches aus einem Nährmedium für *Hämophilus* entsteht, dem neben den n. für optimales Wachstum ausreichenden Bestandteilen noch  $\text{NaNO}_3$  oder  $\text{KNO}_3$  zugesetzt wird. Der Geh. an I wurde in n. menschlichen Erythrocyten zu 40—70  $\gamma$  je  $\text{cm}^3$  (ausgedrückt als Coenzym I) ermittelt. Bei einer großen Zahl von Krankheiten ergab sich keine Abweichung von diesen Werten. Bei Zufuhr von *Nicotinsäure* über eine Zeit von mehreren Monaten in täglichen Mengen von 20 mg je kg Körpergewicht ergab sich sofort ein Anstieg des Geh. an I auf etwa das dreifache. Nicotinamid hat diese Wrkg. nicht. Es scheint also, daß für *Nicotinsäure* ein anderer Weg des Stoffwechsels vorliegt als für das Amid. (J. biol. Chemistry 146. 115—22. Nov. 1942. New York, Hosp. of the Rockefeller Inst. for Med. Res.) HESSE. 4574

Henri Hermann, L. Galloni und J. F. Cier, *Versuche, die für den ubiquitären Ursprung des Antithrombins und seine Bildung durch das reticuloendotheliale Gewebe sprechen*. Vff. suchten die Frage zu entscheiden, ob das beim Peptonschock ins Blut sezernierte Antithrombin (I) ausschließlich in der Leber gebildet wird, oder ob es überall im Organismus in den Zellen des reticuloendothelialen Syst. (RES) entsteht. Zu diesem Zweck wurden bei Hunden in Chloralosenarkose die Zellen des RES durch vorherige intravenöse Applikation von chines. Tusche oder von koll. Farbstoffen (*Kristallviolett*, *Methylgrün*, *Gentianaviolett* bzw. *Carminrot*) blockiert. Bei derart behandelten Tieren traten zwar nach der Peptoninjektion in der weitaus überwiegenden Mehrzahl der Fälle noch die übrigen Schocksymptome auf, aber in 53 (Tusche) bzw. 61% (Farbstoffe) der Fälle war die Blutgerinnungszeit nicht mehr verlängert. Bei den Kontrolltieren war dagegen bei 15% der Verss. keine Wrkg. auf die Blutgerinnungszeit vorhanden u. bei 69% das Blut völlig ungerinnbar oder seine Gerinnungsfähigkeit für mehrere Std. verzögert. Anscheinend verhindert also die Blockierung des RES die Ausschüttung von I ins Blut. Nach Ansicht der Vff. sprechen ihre Verss. für die Hypothese der ubiquitären Bldg. des I im RES. Nach ihnen ist die Leber beim Peptonschock die Hauptquelle für I wegen des außerordentlich hohen Vork. von endothelialen u. reticulären Elementen in diesem Organ. (Arch. int. Physiol. 54. 1—18. Juli 1946. Lyon, Fac. de Méd., Inst. de Physiol.) VINCKE. 4574

R. Feissly und M. Enowicz, *Heparin und Blutgerinnung*. Ausführliche Betrachtung mit zahlreichen Literaturangaben über die bekannte Antithrombin- u. Antiprotrombing wrkg. des *Heparins* u. Wiedergabe einiger diesbezüglicher in-vitro-Versuche. (Schweiz. med. Wschr. 76. 274—79. 30/3. 1946. Lausanne.) VINCKE. 4574

William Locke, *Eine experimentelle Methode zur Beurteilung von Blutersatzstoffen (Salzlösung, Plasma, Polyvinylalkohol und „isinglass“)*. Vt. verwendet als Versuchstiere Ratten, denen mit einer Metallpresse die beiden hinteren Oberschenkel 5 Std. lang abgebunden werden, worauf nach weiteren 45 Min. durch eine Kanüle  $10\text{ cm}^3$  der zu prüfenden Fl. (2— $2,1\text{ cm}^3$ /Std.) unter Pentothalarkose in die Drosselader injiziert werden. Als Maß für die Wirksamkeit wird der %-Satz Überlebender im Vgl. mit Tieren ohne Transfusion bewertet. In angeführten Verss. zeigt sich *Polyvinylalkohol* bes. wirksam, es folgt physiol. Salzlsg., dann Plasma u. (gleich) „isinglass“. (Science [New York] 99. 475—76. 9/6. 1944. Toronto, Univ.) R. K. MÜLLER. 4576

Victor Ross, Dan H. Moore und Edgar G. Miller jr., *Proteine des menschlichen Samenplasmas*. Vff. untersuchten elektrophoret., chem. u. serolog. das Plasma (I) von frischer menschlicher Samenflüssigkeit. Es wurde gefunden, daß I wahrscheinlich weniger als 0,04% Nucleoprotein u. weniger als 0,02% Albumin (II) enthält. Eine nicht hitzeoagulierbare Proteinfraktion (Proteose) dialysierte durch eine Viscosmembran mit Porendurchmesser von 25 Å. Durch (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde sie erst bei voller Sättigung gefällt. 2 Komponenten mit etwa gleicher Wanderungsgeschwindigkeit wie II waren mit Essigsäure fällbar. Eines davon, ein *Glucoprotein*, besaß 9,3% N, 26,8% reduzierende Substanzen (nach Hydrolyse mit n HCl bei 100°), 10,8% *Hexosamin* u. keine Urnsäuren. 2 weitere Komponenten waren in reinem W. unlösl. u. besaßen gleiche Beweglichkeit wie α- u. β-Globulin des Blutserums. Die serolog. Unters. der einen Substanz, die in ausreichender Menge isoliert worden war, zeigte jedoch, daß sie mit keinem der Bluteiweißkörper ident. ist. (J. biol. Chemistry 144. 667—77. Aug. 1942. New York, Columbia Univ., Coll. of Phys. and Surg.)

V. PECHMANN. 4582

Carl F. Schlotthauer und George Berryman, *Hysterie bei Hunden, ihre Beziehung zum Eiweiß der Nahrung*. Bei Verfütterung von Hundefutterkonserven nach 50 Std. Erhitzen im Autoklaven auf 1,4 at tritt nach 30—35 Tagen Appetitlosigkeit ein, die sich verstärkt, aber bei Übergang zu n. Kost oder nach Verabreichung von *Thiaminchlorid* aufhört. Die beobachteten Wirkungen sind durch Vitamin-B-Mangel zu erklären. Bei eigens zusammengestellter Kost mit nur 1% Eiweiß, die nur 20 Std. im Autoklaven erhitzt wurde, sind die Erscheinungen ähnlich. Bei gleichzeitiger Gabe von 154 g *Hefe* 3mal wöchentlich ist der Appetit in einem Falle besser. Auch bei anschließender Verabreichung der im 1. Vers. verwendeten Kost tritt weder Laufkrankheit auf, noch sind sonstige nervöse Symptome auffällig. (J. Amer. veterin. med. Assoc. 98. 33—35. Jan. 1941. Rochester, Minn., Mayo Found.)

R. K. MÜLLER. 4587

—, *Alkohol und Vitamin B<sub>1</sub>*. Die Aufhebung der tox. Wrkg. des Alkohols durch gleichzeitige Nahrungsaufnahme wird durch den *Thiamin*-Geh. der Nahrung erklärt. A. ist ein vitaminfreier Energiespender. Der Gewohnheitstrinker, der wenig ißt, leidet unter den Symptomen des Vitamin-B-Mangels bei erhöhtem Vitaminbedarf. (J. Amer. veterin. med. Assoc. 98. 40. Jan. 1941.)

R. K. MÜLLER. 4587

W. A. Krehl, J. de la Huerga, C. A. Elvehjem und E. B. Hart, *Die Verteilung von Nicotinamid und Niacin in Naturprodukten*. Mittels der Bestimmungsmeth. mit *Leucocostoc mesenteroides* wurden die Gehh. zahlreicher Prodd. untersucht. Dabei wurden auch verschied. Verff. der Hydrolyse von *Nicotinsäureamid* (I) nachgeprüft. Es wurde festgestellt, daß durch Behandlung mit 0,6—1 n HCl oder 0,25 n NaOH während 1 Std. bei 121° im Autoklaven u. nachfolgende Neutralisation mit NaOH bzw. HCl eine verlustlose Hydrolyse durchführbar ist. Die zu untersuchenden Materialien werden ebenso vorgehandelt (je 1 g u. 50 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O bzw. n HCl). Die Ergebnisse stimmen mit der *Lactobacillus arabinosus*-Meth. gut überein. Die gefundenen Gehh. an gesamter Niacetinsäure (II) schwankten zwischen 7,4 (Hafer) u. 245 (Weizenkleie) γ je g. In tier. Geweben ist fast die gesamte II in Form von I anwesend, während in pflanzlichen Materialien ein viel geringerer u. schwankender Anteil als I vorliegt. (J. biol. Chemistry 166. 53—57. Nov. 1946. Madison, Wis., Univ., Coll. of Agricult., Dep. of Biochem.)

SCHWAIBOLD. 4587

W. Eugene Knox und William I. Grossman, *Ein neues Stoffwechselprodukt von Nicotinsäureamid*. Bei der Unters. der physiol. Funktion des Chinin oxydierenden Enzyms wurden die mit Nicotinsäure verwandten Verb. bisher als die einzigen durch dieses Enzym oxydierbaren physiol. Stoffe gefunden. *N<sup>1</sup>-Methylnicotinsäureamid* (I) wird am schnellsten oxydiert, u. die Reaktionsgeschwindigkeit ist von einem Ausmaß, daß dadurch das Verschwinden dieser Verb. im Organismus erklärt werden kann, ebenso auch der Befund, daß das im Harn ausgeschiedene I nur 10—30% der zugeführten Menge an *Nicotinsäureamid* (II) entspricht. Durch in größerem Maßstab durchgeführte Oxydation von I wurde die Isolierung u. Identifizierung des Oxydationsprod. ermöglicht, das auch aus menschlichem Harn nach Zufuhr von 600—900 mg II in einer Menge von ca. 100 mg erhalten wurde. Die Verb. ist das Pyridon des II: *N<sup>1</sup>-Methyl-6-pyridon-3-carbonsäureamid*. (J. biol. Chemistry 166. 391—92. Nov. 1946. New York, Columbia Univ., Coll. of Phys. and Surg., Dep. Med., Enzyme Labor.)

SCHWAIBOLD. 4587

William A. Perlzweig und Jesse W. Huff, *Das Schicksal von N<sup>1</sup>-Methylnicotinsäureamid im menschlichen Organismus*. Im Hinblick auf Verss., auf der Ausscheidung der genannten Verb. (F<sub>2</sub>) im Harn eine Meth. zur Feststellung der Nicotinsäureamid (I)-Versorgung des Organismus zu begründen, wurde in Bestätigung ähnlicher Befunde anderer Autoren durch Stoffwechselverss. beim Menschen (u. auch bei Ratten) festgestellt, daß F<sub>2</sub> nicht das Endprod. dieses Faktors beim Abbau darstellt, sondern daß dieses weiter in noch unbekanntes Verb. umgesetzt wird. Die Ausscheidung von zusätzlichem F<sub>2</sub> ist nach Ein-



gabe äquivalenter Mengen von I oder N<sup>1</sup>-Methylnicotinsäureamid etwa die gleiche, entsprechend 10—20% der zugeführten Menge. Bei Zufuhr von F<sub>2</sub> durch Injektion wurden 67% im Harn ausgeschieden. Die Ausscheidung von F<sub>2</sub> entspricht also vorwiegend dem Ergebnis von 2 oder mehr Stoffwechselfvorgängen bei I, nämlich dessen Methylierung zu F<sub>2</sub> u. der Bldg. noch unbekannter Verbindungen. Die Feststellung der Niacinversorgung durch Best. der F<sub>2</sub>-Ausscheidung erscheint daher undurchführbar. (J. biol. Chemistry 161. 417—18. Nov. 1945. Durham, Univ., School of Med., Dep. Biochem.)

SCHWAIBOLD. 4587

O. D. Bird und Mary Robbins, *Das Verhalten von Lactobacillus casei und Streptococcus faecalis gegen Vitamin B<sub>6</sub> und Vitamin-B<sub>6</sub>-Konjugat*. Das früher beobachtete anomale Verh. des gebundenen Vitamins B<sub>6</sub> (I) für sich allein oder im Gemisch mit freiem I bei der Best. des letzteren mit *L. casei*, wobei mit steigenden vorgelegten Mengen der zu prüfenden Substanz höhere Konz. gefunden werden, wurde nun mit reinem krist. I-Konjugat nachgeprüft. Es wurde festgestellt, daß auch hierbei das anomale Verh. bestehenbleibt. Es wird angenommen, daß *L. casei* ein Enzym zu bilden vermag, das aus dem Konjugat I freisetzt, u. zwar um so mehr, je größer die vorgelegte Menge ist. Das anomale Verh. wird beseitigt, wenn eine Vorbehandlung mit einem Konjugasepräp. stattfindet, durch die alles gebundene I freigesetzt wird. Eine Best. von freiem neben gebundenem I kann mit *Streptococcus faecalis* durchgeführt werden, da bei diesem letzteres keine Wirksamkeit erlangt. (J. biol. Chemistry 163. 661—65. Juni 1946. Detroit, Parke, Davis and Comp.)

SCHWAIBOLD. 4587

Virginia Mims und Michael Laskowski, *Untersuchungen über Vitamin-B<sub>6</sub>-Konjugase aus Hühnerpankreas*. Im Hinblick auf die durch verschied. Autoren erfolgte Isolierung ähnlich wirkender derartiger Enzyme aus verschied. Organen wird vorgeschlagen, diese vorläufig durchwegs als *Vitamin-B<sub>6</sub>-Konjugase* mit der Bezeichnung des Herkunftsorts zu benennen. Da beobachtet worden war, daß das Enzym gegen trypt. Verdauung verhältnismäßig widerstandsfähig ist, wurde eine verbesserte Meth. zu seiner Isolierung ausgearbeitet, bei der eine Autolyse bei p<sub>H</sub> 8 u. 32° während 24 Std. vorgenommen wird. Weiter werden eine fraktionierte Fällung mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei p<sub>H</sub> 7 zwischen 40 u. 80% Sättigung, eine Fällung mit A. u. eine weitere fraktionierte Fällung mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angewandt. Ca-Verbb. erwiesen sich als aktivierend gegenüber dem Enzym, optimal bei 0,01 mol. Konzentration. Bei p<sub>H</sub> 7,8 u. 32° war die Wirksamkeit des Enzyms am größten. Als neue Konjugaseeinheit wird die 10fache Menge des Enzyms vorgeschlagen, die 0,1 γ Vitamin B<sub>6</sub> bei Einw. auf 1 γ B<sub>6</sub>-Konjugat während 1 Std. in 1 cm<sup>3</sup> bildet. Das Prod. der Enzym-Rk. wurde mikrobiol. mit *Streptococcus faecalis* 8043 bestimmt. Bei der Einw. des Enzyms wurde eine Zunahme der reduzierenden Wrkg., entsprechend der Entstehung von Vitamin B<sub>6</sub>, beobachtet, die aber nicht auf die Freisetzung von Zucker zurückgeführt werden konnte. (J. biol. Chemistry 160. 493—503. Okt. 1945. Little Rock, Univ. of Arkansas, School of Med., Dep. of Physiol. Chem.)

SCHWAIBOLD. 4587

Geoffrey Bourne, *Die Wirkung abgestufter Dosen von Vitamin C auf die Knochenrückbildung bei Meerschweinchen mit Skorbuldiät*. Die Heilung von Knochenschäden wird durch Skorbut erheblich beeinträchtigt. An Meerschweinchen mit Vitamin-C (I)-freier Kost wird festgestellt, daß bei Zufuhr von täglich 0,5 mg I noch keine Heilung von Knochenschäden (Bohrloch im Femur) eintritt (Zählung der Trabeculae), bei 1 mg I/Tag ist sie schwach ausgeprägt, deutlich bei 2 u. 4 mg I. Beim Menschen sind dementsprechend mindestens 20, besser 40 mg I zuzuführen, um eine Rückbildg. von Knochenschäden zu bewirken. (J. Physiology 101. 327—36. 30/11. 1942. Oxford, Univ., Physiol. Labor.)

R. K. MÜLLER. 4587

D. W. Woolley, *Die Natur des Antialopeciefaktors*. Der von der Maus benötigte Faktor für n. Wachstum u. zur Erhaltung des Haares scheint mit Inosit ident. zu sein, da dieser in vergleichenden Fütterungsverss. die gleiche Wrkg. zeigte wie ein gut wirksames Konzentrat aus Leber; Phytin war ebenfalls wirksam. Inosit wurde auch aus wirksamen Leberpräp. (nach Alkalibehandlung des nicht dialysierbaren, in A. unlösl. Anteils) isoliert, in denen es demnach als nicht dialysierbarer Komplex vorliegt. (Science [New York] 92. 384—85. 25/10. 1940. New York, Rockefeller Inst. Med. Res.)

SCHWAIBOLD. 4587

Harold Scarborough, *Vitamin P. Beobachtungen über die Capillarresistenz in zwei Fällen von Skorbut*. In zwei Fällen von Skorbut gelang es nicht, durch Ascorbinsäure-Sättigung des Plasmas die Capillarresistenz zu verbessern, dagegen wurde sie bei anschließender Behandlung mit *Hesperidin* (I) in dem einen u. mit einem Präp. aus *Hagebutten* (II) im anderen Fall rasch erhöht; II ist bei gleicher Gewichtsmenge 3½ mal wirksamer als I. Der tägliche Mindestbedarf an Vitamin P zur Erhaltung der Capillarresistenz auf der erforderlichen Höhe liegt wahrscheinlich bei weniger als 500, vielleicht sogar unter 300 vor-

läufigen Einheiten. (Edinburgh med. J. 51. 381—87. Sept. 1944. Edinburgh, Royal Infirmary.)  
R. K. MÜLLER. 4587

**A. Fleisch und Cl. Petitpierre**, *Vitamine und Mineralsalze in der Schweiz vor und während des Krieges*. Statistik aus den Jahren 1936/37 u. 1944 an 4500 Personen (P, Ca, Fe, Vitamin A, Niacin u. Vitamin D). (Schweiz. med. Wschr. 75. 680—83. 4/8. 1945. Lausanne, Univ., Inst. de Physiol.)  
DOSSMANN. 4589

**J. Rosen**, *Die Entwicklung der Kriegsernährung in 7 europäischen Ländern 1939—1944. Der Verbrauch an Nährstoffen und Vitaminen*. Die Entw. der Kriegsernährung in Frankreich, Belgien, Holland, Deutschland, Finnland, Schwiz, Schweden wurde für die ersten 5 Jahre der Rationierung von Lebensmitteln für ausgewählte Zeitpunkte untersucht u. auf der Grundlage der Zuteilungen an den Normalverbraucher errechnet. (Schweiz. med. Wschr. 75. 683—91. 4/8. 1945.)  
DOSSMANN. 4589

**H. H. Mitchell und Richard J. Block**, *Einige Beziehungen zwischen den Aminosäuregehalten von Proteinen und deren Nährwerten für die Ratte*. Die gegenwärtig noch bestehenden Schwierigkeiten bei der Feststellung des Nährwertes von Proteinen mit chem. oder biol. Methoden u. der Vergleichbarkeit ihrer Ergebnisse werden gekennzeichnet. Es wird dargelegt, daß die Beziehung der Aminosäurekonst. eines Proteins zu seinem Nährwert bei dem Fehlen genauer Werte des Aminosäurebedarfs am besten festgestellt werden kann, wenn für jedes Protein oder jedes Proteingemisch die %ig. Abweichung der Gehh. jeder notwendigen Aminosäure von den entsprechenden Gehh. eines Proteingemisches, wie dem von Vollen, berechnet wird, das vom ausgewachsenen Organismus fast vollständig verdaut u. ausgenutzt wird. Bei 28 Proteinen oder Proteingemischen wurden zuverlässige Analysen aller anwesenden notwendigen Aminosäuren durchgeführt. Aus der Berechnung dieser Abweichungen u. Vgl. mit den vorliegenden biol. Werten ergibt sich, daß diejenige Aminosäure die Begrenzung des Nährwertes des betreffenden Proteins bedingt, deren %ig. Mindergeh. im Vgl. zu dem Standardprotein am größten ist, wobei die gegenseitige Beziehung von Cystin u. Methionin im Stoffwechsel zu berücksichtigen ist. Es ergaben sich nur in einem oder zwei Fällen Widersprüche mit den Ergebnissen der Fütterungsversuche. Es wurde gefunden, daß der biol. Wert eines Proteins (y) annähernd aus seinem maximalen %ig. Mangel (vgl. oben) an einer notwendigen Aminosäure (x) durch die Gleichung  $y = 102 - 0,634 x$  berechnet werden kann. In gewissen Fällen, bes. bei erhitztem Material, kann der Nährwert ohne nachweisbare Veränderung der Aminosäuren stark beeinträchtigt sein. Eine Grundlage für die Voraussage der Wrkg. der Hitzebehandlung auf den biol. Wert wird angegeben. (J. biol. Chemistry 163. 599—620. Juni 1946. Urbana, Univ., Div. of Animal Nutrit.)  
SCHWAIBOLD. 4589

**Francesco Gentile**, *Histologische Untersuchungen über die Resorption der Lipide*. 1. Mitt. *Das histochemische Verhalten der Lipide in den Epithelzellen der Darmschleimhaut während der Resorption. Untersuchungen an normalen und mit Phlorrhizin behandelten Tieren*. In Vers. mit Meerschweinchen wird mittels histochem. Färbemethoden (Sudan III, Nilblausulfat, Meth. CIACCIO mit  $K_2Cr_2O_7$ ) das Verh. der Lipide in den Epithelzellen (EZ) der Darmschleimhaut in bestimmten Zeitabständen nach Zuführung von Olivenöl bzw. Na-Oleat untersucht. Schon nach  $\frac{1}{2}$  Std. sind die Lipide in Form einer feinen Emulsion resorbiert u. finden sich in den EZ als *Neutralfette* (I); danach erfolgt enzymat. Spaltung; die dabei gebildeten Fettsäuren verschwinden aber wieder, u. nach 6 Std. sind im Cytoplasma wieder I nachzuweisen. Vf. nimmt an, daß es sich hier um eine Rückbildg. der I aus den Spaltstücken durch die EZ handelt. Nach Behandlung mit Phlorrhizin (25 mg subcutan) zeigt schon die Unters. nach  $\frac{1}{2}$  Std. nur noch Fettsäuren, die erheblich langsamer als im Vergleichsvers. zu I rückgebildet werden, offenbar infolge Hemmung der Fähigkeit der EZ, I als solche zu resorbieren. (Riv. Patol. speriment. 30. 65—92. 3 Tafeln. März/April 1943. Palermo, Univ., Ist. di Patol. gen.)  
R. K. MÜLLER. 4594

**Harlad G. Wood, Birgit Vennessland und E. A. Evans jr.**, *Der Mechanismus der Kohlenäurefixierung durch zellfreie Taubenleberextrakte: Verteilung von markiertem Kohlendioxyd in den Produkten*. Unters. über die Fixierung von  $CO_2$  (mit  $^{13}C$  markiert) in Taubenleberextrakten unter Anwendung von Brenztraubensäure u. Fumarsäure als Substrat ergaben, daß das  $^{13}C$  gänzlich in der COOH-Gruppe von Brenztraubensäure, Milchsäure, Malonsäure u. Fumarsäure mit annähernd gleicher Konz. lokalisiert wird (vgl. EVANS, SLOTIN u. VENNESSLAND, C. 1943. II. 1817). (J. biol. Chemistry 159. 153—58. Juni 1945. Minneapolis, Univ. of Minnesota, Med. School, Dep. of Physiol.)  
LANGHECKER. 4596

**F. L. Breusch und R. Tulus**, *Die Umsetzung von  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Ketofettsäuren im zerkleinerten Gewebe von Warmblütern*. Ausgehend von der Tatsache, daß  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Ketofettsäuren durch Gewebsbrei entweder zu den entsprechenden Oxyssäuren red. oder anders-



artig umgesetzt werden, wird das Verh. von  $\gamma$ - u.  $\delta$ -Ketofettsäuren unter analogen Bedingungen studiert. Der sofort post mortem hergestellte Gewebsbrei wird in Ringerlsg. (ohne Ca) mit der neutralisierten Ketosäure suspendiert u. bei 38° unter Luftzutritt geschüttelt. Es zeigt sich, daß  $\alpha$ -Ketopropion-,  $\beta$ -Ketobutter- u.  $\beta$ -Ketocaprylsäure — in Bestätigung früherer Befunde — umgesetzt bzw. red. werden, während  $\gamma$ -Ketovalerian- u.  $\delta$ -Ketocaprinsäure unverändert hinterbleiben. Warmblütergewebe scheint in seinen Zellenzymen nur auf den Umsatz von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Ketofettsäuren ausgerichtet zu sein. Am Beispiel der Oxalessigsäure u. Citronensäure (Zerfall derselben) wurde früher gezeigt, daß die eine Gruppe von Geweben von Katzen u. Tauben (Leber, Niere, Muskel, Gehirn, Pankreas) chem. Umsetzungen an  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Ketosäuren herbeiführt, nicht aber eine zweite Gruppe (Lunge, Milz, Placenta, embryonaler Muskel). Das unterschiedliche Verh. von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Ketosäuren einerseits u. von  $\gamma$ - u.  $\delta$ -Ketosäuren andererseits wird diskutiert. (Arch. Biochemistry 11. 499—503. Nov. 1946. Istanbul, Univ., II. Inst. of Chem.) TAUFEL. 4596

**Renpei Sakaguchi**, *Über die Histidinausscheidung im Harn*. Die quantitative Isolierung des nach KURIHARA (vgl. C. 1940. I. 3556) colorimetr. bestimmten Histidins aus 15 Liter Harn ergab eine Ausbeute von 86% als Diflavianat. Das als Dichlorhydrat rein isolierte Harnhistidin erwies sich als die l-Form. Das colorimetr. gemessene Histidin des Harns wurde durch Leberenzyme vollständig abgebaut (Beleg für die Spezifität der colorimetr. Meth.). Die Histidinausscheidung im Harn gesunder Männer u. Frauen sowie von Kranken mit verschied. Krankheiten war sehr schwankend. Die Histidinurie kann daher nicht als diagnost. Merkmal der Schwangerschaft oder irgendeiner Krankheit verwertet werden. Das n. Kaninchen scheidet kein Histidin aus, bei Leberschädigung (z. B. P-Vergiftung) kann starke Histidinurie eintreten. (J. Biochemistry 31. 289—302. März 1940. Chiba, Med. Akad., Med.-Chem. Inst.) SCHWAIBOLD. 4596

**E. Gordon Young, Helen P. Wentworth und W. W. Hawkins**, *Die Resorption und Exkretion von Allantoin bei Säugetieren*. Hunden oral eingegebenes festes oder gelöstes Allantoin (I) wird zu 35—92% wieder ausgeschieden, Kaninchen scheiden es weder im Harn noch in den Fäces aus, Menschen 19—34%. Bei intravenöser Injektion wird es von Mensch u. Hund nahezu quantitativ wieder ausgeschieden. Hunden injizierte Harnsäure wird innerhalb von 2 Std. zu I umgebildet. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 81. 1—9. Mai 1944. Halifax, Can., Dalbousi-Univ., Dep. of Biochem.) LÜPNITZ. 4596

Emil Aberhalden, Lehrbuch der Physiologie. In Vorlesungen. 8. u. 9. erw. Aufl. Wien: Urban & Schwarzenberg. 1946. (VIII + 474 S. m. 235 z. T. mehrfarb. Abb.) gr. 8°. S. 22.—

E. A. Evans et collab., The biological action of the Vitamins. A symposium. (L'action biologique des vitamines. Un Symposium.) Chicago: Univ. Chicago Press. 1942. (227 S.)

Amandus Hahn, Grundriß der physiologischen Chemie für Studierende. 4. umgearb. Aufl. Stuttgart: Enke. 1946. (VIII, 265 S.) DM 12,60.

Georges Mouriquand, Vitamines et carences alimentaires. Paris: Albin Michel. 1942. (462 S. m. 65 Abb.)

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

**A. Lacassagne**, *Radiobiologie in Frankreich 1940—1945*. Übersicht mit zahlreichen Literaturangaben. (J. Radiol. Electrologie 26. 349—55. 1944—45.) E. LEHMANN. 4601

**Le Lourd**, *Zur Eosinophilie im Verlauf der mit Goldsalzen behandelten Tuberkulose*. Bei einer mit Au-Salzen behandelten Lungentbc-Patientin entwickelte sich eine Eosinophilie. Parallel den Schwankungen der Eosinophilen gingen die Schwankungen der Lymphocyten. Diskussion der komplexen Genese der Eosinophilie. (J. Méd. Bordeaux Sud-Ouest 120. 406—09. 15/30. 12. 1943. Bordeaux, Sanatorium Arnozan.) W. BRANDT. 4606

**Robert Fröhlicher**, *Untersuchungen über die Wirkungen des Acetylcholins auf das elektrisch zum Flimmern gebrachte isolierte Säugetierherz*. Durchströmte isolierte Kaninchen- u. Hundherzen wurden durch Wechselstrom zum Flimmern gebracht. Durch intracardiale Injektion von Acetylcholin konnte in den weitaus meisten Fällen das Kammerflimmern behoben werden. Die Frage nach speziell günstigen intracardialen Injektionsstellen wurde untersucht. Die beste Wrkg. konnte erzielt werden, wenn das Acetylcholin in beide Ventrikel gegen das Kammerseptum hin oder über das ganze Herz verteilt injiziert wurde. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 3. 231—41. Juni 1945. Zürich, Univ., Pharmakol. Inst.) HELLMANN. 4607

**Stephen Krop**, *Die Wirkung von 2,3-Dimercaptopropanol (BAL) und verwandten Dithiolen auf den isolierten Skelettmuskel des Frosches*. Der Einfl. von BAL (I) auf die oxydative Wärmeblgd. des kontrahierenden Muskels wird gemessen u. die Menge des entstehenden Milchkuckers bestimmt. Der durch I geschädigte Muskel kann durch Methion, Bernsteinsäure, Fumarsäure u. Methylenblau nicht mehr zu n. Funktion gebracht

werden. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 87. 60—65. Aug. 1946. New York, Cornell Univ., Pharmacol. Inst.) ARNOLD. 4607

**Frank H. Longino und Rhea S. Preston**, *Der Antagonismus zwischen Atropin und Strychnin bei der Maus*. 400 mg/kg Atropin schützen Mäuse gegen 1,33 mg/kg Strychnin. Die günstigsten Ergebnisse wurden erzielt, wenn zwischen den beiden Injektionen eine Std. Abstand lag. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 86. 174—76. Febr. 1946. Durham, N. C., Duke Univ., Med. School, Dep. of Physiol. and Pharmacol.) LÜPNITZ. 4607

**Francisco T. Macias, Ralph G. Smith und Foster N. Martin jr.**, *Eine milzkontrahierende Substanz in Orange kernels*. Bei Behandlung der Malaria (in Ecuador) mit Orange kernels konnte bei Patienten eine deutliche Kontraktion der Milz festgestellt werden. Ein wss. Rohextrakt aus getrocknetem Samen war wenig giftig (LD 50 subcutan ca. 7 g/kg Maus). Bei Hunden von ca. 12 kg in Pentobarbitalnarkose verursachen 0,1—0,5 g Extrakt intravenös sofortige starke Milzkontraktion (Onkometer), die durch Atropin nur partiell aufgehoben werden konnte. Auch ein durch Kohle gereinigter, wasserklarer Extrakt besaß die gleiche Wirkung. Das Prinzip konnte noch nicht rein dargestellt werden. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 77. 311—16. April 1943. Ann Arbor, Univ. of Michigan, Med. School, Dep. of Pharmacol.) OETTEL. 4608

**Franz Xaver Meier**, *Über die Wirkung subcutaner Verabreichung von Sesamöl auf die Keimdrüsen der weißen Maus*. Angaben des Schrifttums, wonach das als Lösungsm. für nicht wasserlös. Hormone benutzte Sesamöl (I) bei subcutaner Injektion für Ratten kein indifferenten Stoff ist, sind Veranlassung zu Verss. an weißen Mäusen. 3 Gruppen von Tieren werden herangezogen: a) Kontrolltiere; der Gruppe b) wird täglich 0,1 ml I unter die Rückenhaut injiziert (38—61 Injektionen); der Gruppe c) werden täglich 0,5 ml sterile 0,9% ig. NaCl-Lsg. subcutan verabfolgt (Prüfung auf Injektionsreiz). Die Ergebnisse (Verh. der Tiere, Körpergewicht, Sektionsbefunde bei Hoden u. Ovarien, Verh. des Scheidencyclus) lehren, daß irgendwelche Schäden durch I nicht hervorgerufen werden. Die I-Resorption geht nur langsam vor sich. Der Vaginalcyclus zeigt unter dem Einfl. der Injektionen eine leichte Zunahme des Schollenstadiums, die als schwach östrogene Wrkg. des I gedeutet wird. (Z. ges. exp. Med. 112. 506—34. 1943. München, Univ., Anatom. Inst., Abt. für exp. Biol.) TÄUFEL. 4608

**Rafael R. L. Sampayo**, *Pharmakologische Wirkung des Giftes von Latrodectus mactans und anderer Spinnen der Gattung Latrodectus*. Das Gift von *Latrodectus mactans* übt eine erregende Wrkg. auf das gesamte Zentralnervensyst. aus. Außerdem wird das autonome Syst. erregt: Vasokonstriktion. Die Adrenalin-Sekretion wird nicht erhöht. Unregelmäßigkeiten der Atmung sind auf Spasmen der Thoracal- u. Abdominalmuskeln zurückzuführen. Die Muskeln der Bronchioli, Eingeweide u. des Uterus sowie der isolierte *M. sartorius* werden nicht beeinflusst. Intravenöse Injektion von Antitoxinserum (gewonnen durch Immunisierung von Pferden) hebt die Giftwrkg. nahezu auf. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 80. 309—22. April 1944. Buenos Aires, Fac. de Ciencias Med., Inst. de Fisiol.) LÜPNITZ. 4609

**Richard Otto**, *Bericht über die Tätigkeit des Forschungsinstituts für Chemotherapie zu Frankfurt/Main in der Zeit vom März 1939 bis Ende 1943*. Übersicht über 113 Veröffentlichungen mit entsprechenden Literaturangaben. (Arb. staatl. Inst. exp. Therap. Forschungsinst. Chemotherap. Frankfurt/M. 1943. 32—48.) E. LEHMANN. 4610

**John Adamson**, *Bemerkungen über die Behandlung der Actinobacillose durch Natriumjodid intravenös*. Durch intravenöse Injektion von NaJ-Lsg. (1 Unze : 16 Unzen Aq. dest.) wurden 7 von 9 Rindern mit Actinobacillose der Zunge geheilt. Es besteht allerdings eine größere Neigung zu Recidiven als bei Behandlung per os. Möglicherweise wird das durch eine weitere Injektion nach klin. Heilung verhindert. (Veterin. J. 99. 165—67. Juni 1943. Bolton.) RUHNKE. 4610

**Hamilton Kirk**, *Promanide (Promin) in der Behandlung der Tuberkulose*. Promanide = Promin (I) hatte bei Hunden in einer Dosierung von 20—50 mg pro kg oral u. 50 bis 100 mg/kg intravenös über mehrere Monate hin nicht die beim Menschen beobachteten tox. Nebenwirkungen. Gegen Tbc.-Erreger wirkt I antibakteriell, wenn es in direkten Kontakt kommt. (Veterin. J. 99. 156—58. Juni 1943.) RUHNKE. 4610

—, *Die Chemie und das Schicksal von Phenothiazin im Körper*. Beschreibung der Eigg. des Phenothiazins. Es wird im Urin als antisept. wirkendes Thionol oder Leukothionol ausgeschieden. Die antisept. Wrkg. wird durch saure Rk. des Urins (pH 4,5—5,5) verbessert. Bei Tieren wird Schädigung des Verdauungstraktes, des Kreislaufs, der Nieren oder der Leber nicht beobachtet, vorübergehende hämolyt. Anämie nur bei großen Dosen. Die Wrkg. auf Darmparasiten ist nicht überzeugend nachgewiesen, ebenso auch die Wrkg. beim Menschen. (J. Amer. veterin. med. Assoc. 98. 37. Jan. 1941.) R. K. MÜLLER. 4610



T. B. Crowe, *Phenothiazin beim „Dampf“ der Pferde*. Nach Verabreichung von Phenothiazin (50 g) an ein an „Dampf“ leidendes Pferd sind ähnliche Schocksymptome wie bei Anaphylaxis nach Injektion von heterogenem Serum beobachtet worden, die einige Std. anhielten u. ohne Behandlung verschwanden. Der Befund reicht jedoch nicht zu Gegenindikation bei „Dampf“ aus. (J. Amer. veterin. med. Assoc. 98. 37. Jan. 1941. Chicago.) R. K. MÜLLER. 4610

E. Berger und St. Brzezinski, *Chemotherapie der Fleckfiebertickettsienintoxikation und ihre Aufhebung durch p-Aminobenzoesäure*. Die durch Fleckfiebertickettsiengifte hervorgerufene Intoxikation der weißen Maus kann mit Sulfonamiden behandelt werden. p-Aminobenzoesäure hebt die Chemosensibilität der Toxine auf. Die bisherige Stoffwechselftheorie der Sulfonamidwrkg. wird von Vff. als unzureichend erachtet. (Schweiz. med. Wschr. 76. 173—74. 2/3. 1946. Aristopharm Fabrikations A. G.) R. KÖNIG. 4610

Willy Widmer, *Klinisch-experimentelle Untersuchungen über die Beeinflussung des Eisenstoffwechsels durch Sulfonamide*. Es wird über die wichtigsten Forschungsergebnisse zur Klärung der Wirkungsweise von Sulfonamiden (I) u. über die Abwehrvorgänge des mesenchymalen Syst. bei der Bekämpfung von Infekten berichtet u. auf die Rolle von Fe bei der Infektabwehr hingewiesen. Eigene Serum-Fe (II)-Bestimmungen bei der nichtschwangeren Frau ergaben einen Mittelwert von 115  $\gamma$ %, in der Klimax ca. 85  $\gamma$ %. Auf die infektbedingte II-Senkung wird hingewiesen. Zu niedriger II-Geh. führt zu ungenügender Hämoglobinbildung. Behandlung solcher Infekte, auch schwerer gynäkolog., mit I in hoher Dosis führen zum Ansteigen der II-Werte u. zur Normalisierung, zumal wenn an die I- eine Fe-Medikation angeschlossen wird. I (hier Cibazol) kürzen zeitlich den Fe-Anstieg ab, wodurch das Fe für die Hämatopoese u. für die biokatalyt. Bedürfnisse des Organismus rechtzeitig zur Verfügung steht. (Arch. Gynäkol. 175. 17—44. 1944. Winterthur, Kantonsspital.) DOSSMANN. 4610

Frank Hawking, *Die lokale Wirkung von Sulfonamiden*. Überblick über Anwendung von Sulfanilamid, Propamidin u. Penicillin, Proflavin in der Wundbehandlung. (Practitioner 151. 354—61. Dez. 1943. London, Nat. Inst. for Med. Res.) DOSSMANN. 4610

O. Schüreh und W. Ott, *Zur Frage der prophylaktischen Behandlung operativer Wunden mit Sulfonamiden*. Erfahrungen bei 200 Magenresektionen haben gezeigt, daß örtliche Sulfonamid (I)-Prophylaxe bzgl. Infektionshäufigkeit u. Heilungsdauer nicht von Nutzen ist. Verabreicht man dagegen I prophylakt. intern möglichst frühzeitig u. in hohen Dosen, so sind die Verhältnisse bzgl. Wundheilung viel besser u. auch die postoperativen Komplikationen sind sehr gering. I ist angezeigt, wenn eine schwere örtliche oder metastat. Infektion erwartet werden muß u. wenn die Gefahr einer postoperativen Komplikation groß ist. (Schweiz. med. Wschr. 75. 392—94. 5/5. 1945. Winterthur, Kantonsspital.) DOSSMANN. 4610

H. R. Bloch, *Zur Frage der Sulfonamidbehandlung der appendiciitischen Peritonitis*. Bei der Bekämpfung der Peritonitis appendicularis libera purulenta wurde Irgamid (GEIGY) (pH 8,3) in Pulverform, maximal 3 g, in die Bauchhöhle eingebracht. Neben der guten Verträglichkeit wird die Besserung des Allgemeinbefindens nach Appendektomie u. Senkung der Mortalität hervorgehoben. (Zbl. Chirurg. 70. 1617—22. 6/11. 1943. Olten, Kantonsspital.) DOSSMANN. 4610

Albert A. Fitzgerald Peel, *Die moderne Behandlung der Pyelitis*. Die Aussichten, den Urin dauernd steril zu halten, sind sehr gering. Besprochen werden eine Behandlung mit Na-, NH<sub>4</sub>-, Ca-Salzen der Mandelsäure u. die Sulfonamid-Therapie. (Practitioner 151. 347—53. Dez. 1943. Glasgow, Victoria Infirmary.) DOSSMANN. 4610

Bettylee Hampil, G. W. Webster und Maurice L. Moore, *Die chemotherapeutische Wirksamkeit von N<sup>4</sup>-Acylsulfaniloxamiden*. Im Vgl. mit Sulfanilamid (I), Sulfapyridin (II) u. Sulfaniloxamid werden 8 N<sup>4</sup>-Acylsulfaniloxamide u. 4 verwandte Verb. auf ihre chemotherapeut. Wirksamkeit geprüft. Das n-Valeryl-, n-Hexanoyl- (III) u. n-Heptanoyl-Deriv. sind in Vers. mit Mäusen gegen Streptokokkeninfektionen wirksam, ferner auch gegen einen Meningokokkenstamm. Bei III ist nach der Best. der Blutkonz. die Absorption langsamer u. die maximale Konz. niedriger als bei I u. II. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 71. 52—58. Jan. 1941. Glenolden, Pa., Sharp & Dohme, Inc.) R. K. MÜLLER. 4610

J. D. MacLennan, *Streptokokkeninfektion des Muskels*. Bericht über 8 Fälle von Infektion der Muskulatur mit *Streptococcus pyogenes*, die eine Gasgangrän vortäuschte. Von ihnen wurden 6 korrekt diagnostiziert u. mit einem Minimum von chirurg. Behandlung durch große Sulfonamid-Dosen, sowohl lokal als auch peroral verabfolgt, wiederhergestellt. (Lancet 244. 582—84. 8/5. 1943.) VINCKE. 4610

R. J. Schnitzer, R. H. K. Foster, N. Ercoli, G. Soo-Hoo, C. N. Mangieri und M. D. Roe, *Pharmakologische und chemotherapeutische Eigenschaften von 3,4-Dimethyl-5-sulfanilamido-*

isoxazol. 3.4-Dimethyl-5-sulfanilamidoisoxazol (I) u. seine Salze haben eine gute Löslichkeit vor allem im physiol. wichtigen Bereich von  $p_H$  6,0—8,0. Vff. berichten ausführlich, daß nach längerer Anwendung von I in hohen Dosen keine Nierenschädigungen bei Ratten u. Kaninchen beobachtet wurden. I besitzt geringe Giftigkeit u. hohe chemotherapeut. Wirksamkeit gegenüber grampositiven u. gramnegativen pathogenen Mikroorganismen, so daß das Präp. in seinen Eigg. gut mit den bekannten u. erprobten Sulfonamiden verglichen werden kann (vgl. BACKER u. DE JONGE, C. 1942. II. 2586). (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 88. 47—57. Sept. 1946. Nutley, N. J., Hoffmann-La Roche, Inc.)

KÖNIG. 4610

Michel J. Demole und Nicola Markoff, *Heilt Sulfaguandin die Hepatitis epidemica? Sulfaguandin (Guanicil; I) wirkt nicht direkt auf die pathogenen Viren u. auf die Gallenwege. Da es vom Blut wenig resorbiert wird, passiert es die Galle nur in sehr kleinen Mengen. Da I aber auf die Bakterien der Eingeweide einwirkt u. eine Hepatitis immer von Entzündungen des Duodenums begleitet wird, ist I bei allen dyspept. Formen im präkter. Stadium der Hepatitis indiziert. Wenn auch die Wrkg. nicht eindeutig ist, so muß festgestellt werden, daß I den Beginn der Infektion stoppt, die Gelbsucht kupert u. den entstehenden Ikterus unterdrückt oder seine Dauer verkürzt. Alle mit I behandelten Hepatitiden wurden schnell geheilt.* (Schweiz. med. Wschr. 75. 445—49. 19/5. 1945. Genf, Clin. therap., u. Hôp. cantonal de Coire.)

DOSSMANN. 4610

A. Wettstein und C. Adams, *Penicillin. Experiment und Klinik, eine Gesamtübersicht über das neueste Schrifttum. Ergänzender Gesamtüberblick* (vgl. C. 1944. II. 670) über die Darst. von Penicillin, die Testung der antibakteriellen Wrkg., chem., bakteriolog. u. pharmakol. Unterss. u. vor allem klin. Versuche. — 415 Literaturangaben. (Schweiz. med. Wschr. 75. 613—25. 14/7. 1945. Basel, Ciba AG.)

DOSSMANN. 4611

Alexander B. MacGregor und David A. Long, *Penicillinpastillen zur Behandlung akuter Stomatitis ulcerosa (Typ Plaut-Vincent)*. Es wurden 75 Fälle derart behandelt, daß die Patienten angewiesen wurden, Penicillinpastillen in die Zahnfleischtaschen bzw. in die durch die Krankheit entstandenen Furchen zwischen den Zähnen einzuführen. Im Durchschnitt dauert es ca.  $\frac{3}{4}$  Std., bis sich die Tabletten aufgelöst haben, die dann nach Bedarf durch neue ersetzt werden müssen. Der klin. Erfolg war bereits nach 24 Std. erkennbar. Nach 5 Tagen konnte in allen Fällen die Behandlung abgebrochen werden. Die bakteriolog. Prüfung ergab, daß nach 72 Std. keine Spirochäten u. Spirillaceen mehr vorhanden waren. Innerhalb von 5 Monaten traten keine Rückfälle auf. Behandlungsmeth. allen bisher bekannten überlegen (vgl. C. 1945. I. 815). (Brit. dental J. 78. 33—38. 19/1. 1945. London, St. Bartholomew's Hosp.)

DOSSMANN. 4611

Willfred Harris, *Analyse von 1433 Fällen von paroxysmaler Trigeminusneuralgie (trigeminal-TIC) und die Endergebnisse der Gasserschen Alkoholinjektion*. (Brain 63. 209—24. 1940.)

DOSSMANN. 4620

E. Rothlin, *Über Lokalanästhetica und ihre Wirkung auf vegetative Funktionen*. Die Lokalanästhetica blockieren nicht nur die animalen u. vegetativen Nervenleitungen. Bei subcutaner Anwendung werden auch vegetative Funktionen erfaßt, wobei der Angriffspunkt der Anästhetica offenbar in den Rezeptoren der Erfolgsorgane, Herz u. Gefäße, liegt. Die einzelnen Verbb. verhalten sich nicht völlig gleich. Diese Wrkg. ist für die internist. Anwendung von Bedeutung. (Schweiz. med. Wschr. 76. 1036—39. 5/10. 1946. Basel, Sandoz AG.)

LAPP. 4621

C. Mentha, *Spinalanästhesie mit Percain. Persönliche Methode*. Vf. beschreibt in Einzelheiten seine Meth. der Spinalanästhesie mit Percain, die sich durch Sicherheit u. schnellen Wirkungseintritt auszeichnet. (Schweiz. med. Wschr. 76. 1032—34. 5/10. 1946. Genf, Univ., Chirurg. Klinik.)

LAPP. 4621

Charles M. Gruber und Goldie Freedman Keyser, *Untersuchung über die Entwicklung von Toleranz und cross-Toleranz gegenüber Barbitursäureverbindungen bei Versuchstieren*. Unter Zugrundelegung der Verkürzung der Schlafdauer wurde festgestellt, daß Hunde eine Toleranz gegenüber Butisol-Na u. Pentobarbital-Na erlangen, Ratten zusätzlich gegenüber Cyclopal, Ortal-Na u. Seconal-Na, Kaninchen zusätzlich gegenüber Amytal-Na u. Evipal-Na. Wenn gegenüber einem Barbitursäurepräp. Toleranz erzielt wurde, wurden zuweilen weitere entsprechende Verbb. vertragen. Nach Aussetzen der Zufuhr ging die Toleranz in kurzer Zeit wieder verloren. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 86. 186—96. Febr. 1946. Philadelphia, Pa., Jefferson Med. Coll., Dep. of Pharmacol.)

LÜPNITZ. 4621

Karl H. Beyer und Albert R. Latven, *Bestimmung des Einflusses von Succinat und Malonat auf den durch Barbiturat erzeugten Schlaf*. Verss. an Mäusen u. Ratten ergaben, daß Succinat u. Malonat keinen Einfl. auf die Dauer des Pentobarbitalschlafes haben. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 81. 203—08. Juni 1944. Glenolden, Pa., Med. Res. Div., Dep. of Pharmacol.)

LÜPNITZ. 4621



Frederick A. Fuhrman und Ernst T. Stuhr, *Pentobarbitalnatrium als Anästheticum für Nerze*. (Vgl. C. 1941. I. 2965.) Da intravenöse Zufuhr von Barbituraten bei Nerzen untunlich ist, wird die Wrkg. von subcutan injiziertem *Pentobarbital-Na* (2% ig. Lsg.) untersucht, das bei einer Mindestdosis von 22 mg/kg eine für Unters. u. künstliche Befruchtungsverss. genügende Hypnose bewirkt. Das Geschlecht hat keinen Einfl. auf die benötigte Dosis. Die Atmungsgeschwindigkeit kann um mehr als die Hälfte zurückgehen. (J. Amer. veterin. med. Assoc. 98. 43—44. Jan. 1941. Corvallis, Ore.) R. K. MÜLLER. 4621

Fred W. Oberst, *Untersuchungen über das Schicksal von Heroin*. Mit Phenolreagens nach FOLIN u. DENIS in sodaalkal. Lsg. wird die freie Phenolgruppe des *Morphins* (I) nachgewiesen (Blaufärbung!). Auch *Heroin* (II) gibt eine Blaufärbung, wohl weil eine 4 mg-% ig. II-Lsg. bei 26° durch 0,5 mol. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. innerhalb von 1—2 Min. zu 50%, in 10 Min. zu 88% hydrolysiert wird. Harn eines an II gewöhnten Patienten enthielt trotz hoher II-Gabe kein II, sondern wie nach I-Zufuhr 50% gebundenes u. 7% freies I. Bei der Bekämpfung von I-Abstinenzerscheinungen hatte II die doppelte Wrkg. des I. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 79. 266—70. Nov. 1943. Lexington, Kent., U. S. Publ. Health Serv. Hosp.) OETTEL. 4621

—, *Gleichlaufende Versuche mit Phenothiazin gegen Nematoden bei Lämmern*. Verss. an insgesamt 280 Schaflämmern ergaben, daß die antiparasitäre Wrkg. von *Phenothiazin* (I) bei einer Dosierung von 5 g pro Tier liegt. Höhere Dosierungen von 10—50 g hatten weitaus geringeren Erfolg. Eine therapeut. Wrkg. von I wurde nur bei *Haemonchus*-Befall festgestellt. Bei *Strongyloiden*-, *Trichuris*-, *Nematodirus*- u. *Monelia*-Invasionen war das Ergebnis sehr unregelmäßig. (Veterin. J. 99. 248—50. Sept. 1943. Imp. Agricult. Bur. Joint.) RUHNKE. 4649

James T. Culbertson und Harry M. Rose, *Chemotherapie von Filariasis der Baumwollratte durch Anwendung von Neostam und Neostibosan*. Einmalige Gaben von 40 mg *Neostam* bzw. *Neostibosan* reduzieren in gewissem Maße den Geh. an Mikrofilarien (*Litomosoides carinii*) in Baumwollratten. Im Gegensatz dazu werden adulte Filarien restlos von den beiden Mitteln vernichtet. 1—5 mg vermögen erwachsene Ratten zu töten. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 81. 189—96. Juni 1944. New York, Columbia Univ., Dep. of Bacteriol. and Med., Coll. of Phys. and Surg.) LÜPNITZ. 4649

Gerlach, *Zur Behandlung örtlicher Kälteschäden*. Außer operativen Methoden gibt es 2 Wege der Behandlung: 1) zentrale Beeinflussung des Wärmesentrums durch *Pyrrin* (I) (ASTAWERKE, Brackwede W.); 2) Verabfolgung gefäßerweiternder Mittel, wie *Eupamin* (II) oder *Euphillin* (III). 1) erwies sich gegenüber 2) sichtlich überlegen. 39 Fälle mit Erfrierungen der Finger, Zehen u. Vorfüße wurden erfolgreich mit I in Kombination mit *Sulfonamid*-Puderverbänden behandelt. Erfrierungen I. u. II. Grades konnten behoben, solche III. u. IV. Grades zu einer sehr schnellen trockenen Mumifizierung geführt werden. Diese günstigen Ergebnisse mit I wurden mit II u. III + Traubenzucker nicht erreicht. (Zbl. Chirurg. 70. 1337—40. 11/9. 1943.) DOSSMANN. 4660

Jaakko S. Aalto, *Über die intraartikuläre Injektionsbehandlung deformierender Gelenkkrankheiten mit Immetal und Unguentolan*. Die Behandlung mit *Immetal* u. *Unguentolan* gibt auch bei schweren Fällen von Arthrosis deformans, denen andere Therapie nichts anzuhaben vermag, gute Resultate. Der Effekt hatte nach 2 Jahren noch fortbestanden. Eine Besserung der patholog.-anatom. Veränderungen war röntgenolog. nicht feststellbar. Für deformierende Arthritiden ist die Therapie entgegen den Angaben im Schrifttum nicht geeignet. (Zbl. Chirurg. 70. 1522—25. 23/10. 1943. Helsinki, Univ., III. Chirurg. Klinik.) W. BRANDT. 4670

E. Imobersteg, *Erfahrungen mit Garmastan*. Bericht über 2 erfolgreich mit *Garmastan* (wasserlös. Adsorptionsverb. äther. Stoffe mit tier. Milchserumprotein) behandelte Fälle, woraus hervorgeht, daß das Präp. auch bei akuten u. chron. Infektionszuständen u. nicht nur bei Mastitis puerperalis gute Wrkg. hat. (Schweiz. med. Wschr. 75. 543. 16. 6. 1945. Zürich.) R. KÖNIG. 4670

J. Foureade, J. Ravoire, C. Bénézeeh und P. Sentein, *Neuer Fall von chronischer Vergiftung durch Verbrauch von arsenhaltigem Wein*. Bei einem Gärtner, der täglich 2 Liter Wein mit einem As-Geh. von 2,5 mg/Liter trank, entwickelten sich Melanodermie, Hautabschuppungen, Gliederschmerzen. Der Harn enthielt 0,45 mg As/Liter, das Kopfhaar 24 mg/kg, das Haar der Scham 170 mg/kg. Der Wein war in einem Gefäß aufbewahrt worden, das gewöhnlich zur Aufnahme eines As-haltigen Insektizids diente. (Arch. Soc. Sci. méd. Montpellier Languedoc méditerranéen 20. 492—94. Juni 1939. Montpellier, Fac. de Méd., Labor. de Chim. biol. méd. et de Toxicol.) W. BRANDT. 4675

J. Foureade, J. Ravoire, A. Delmas und C. Bénézeeh, *Über einen Fall von Arsenvergiftung mit exfolianten Erythrodermie*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei einem As-vergifteten Gärtner

entwickelte sich fortschreitend eine vesico-ödematöse Erythrodermie mit starker Hautabschuppung. Der Harn enthielt 0,35 mg As/Liter. Es wird angenommen, daß die Hautabschuppung der As-Ausscheidung dient. (Arch. Soc. Sci. méd. biol. Montpellier Languedoc méditerranéen 20. 490—92. Juni 1939.) W. BRANDT. 4675

Walter F. Riker, *Die Behandlung von experimentellen Arsenvergiftungen mit Dithiolen.* Die Wrkg. von BAL (I) u. BAL-Äthylester (II) bei Arsen-Vergiftung wird an Katzen erprobt. I gewährt in öli ger Lsg. bei intramuskulärer Applikation bei einer bestimmten Dosis vollständigen Schutz. Auch bei größeren I-Gaben besteht dieser Schutz, es kommt aber zu stärkeren Vergiftungserscheinungen. Die Schutzwrkg. von I in öli ger Lsg. ist besser als in wss. Lösungen. II muß in 5—7fach höherer Dosis als I angewendet werden, um eine As-Vergiftung zu verhindern. Trotzdem ist II dem I überlegen. Die Vergiftungssymptome sind bei II nicht so ausgeprägt, u. II schützt außerdem gegen AsH<sub>3</sub> u. hebt die entstehende Hämolyse teilweise auf. Die I-As-Komplexverb. erweist sich als ungiftig. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 87. 66—71. Aug. 1946. New York, Cornell Univ., Inst. of Pharmacol.) ARNOLD. 4675

Walter Modell, Maynard B. Chenoweth und Stephen Krop, *Die Toxizität von 2,3-Dimercaptopropanol (BAL) an Katzen.* Vff. untersuchten an einer großen Anzahl ausgewachsener Katzen die BAL (I)-Wrkg. bei Anwendung verschiedener hoher Dosen, welche unverd. mit Propylenglykol oder in physiol. NaCl-Lsg. gewöhnlich in 1% ig. Konz. intravenös gegeben werden. Bei kleinen I-Gaben (0,005 cm<sup>3</sup>/kg) treten Blinzeln, Lidkrämpfe, Tränen- u. Speichelfluß auf, während bei größeren I-Mengen (bis 0,032 cm<sup>3</sup>/kg = DL<sub>50</sub>) die gleichen Symptome in stärkerem Ausmaß u. in kürzerer Zeit sowie zusätzlich Lähmungserscheinungen u. Gefühllosigkeit auftreten. Bei tödlichen Dosen kommt es zur Atemlähmung mit blutigem Auswurf. Der I-Geruch tritt in der Atemluft auf. In weiteren Verss. wird bewiesen, daß der Tränen- u. Speichelfluß nicht durch den I-Geruch der Atemluft direkt, sondern durch Vermittlung des parasympath. Nervensyst. zustande kommt. Tox. I-Dosen führen zu bedrohlichen Erscheinungen, bes. zum Absinken des n. Blut-p<sub>H</sub>-Wertes von 7,53 auf 7,15, so daß die Bindungsfähigkeit für CO<sub>2</sub> herabgesetzt wird. Durch eine  $\frac{1}{3}$  DL<sub>50</sub>-Dosis I entsteht eine Vermehrung der weißen Blutkörperchen, eine Hämoglobinred. u. ein Ansteigen des Rest-N. Die Hautresorption von I ist gering (bis zu 3%) u. damit auch die innerliche Wirkung. Bei größeren Hautflächen kommt es jedoch zu tox. Erscheinungen. Die I-Wrkg. ist infolge der hohen Ausscheidung gehindert u. schnell reversibel. 5 Std. nach einer  $\frac{2}{3}$  DL<sub>50</sub>-Dosis I sind keine krankhaften Erscheinungen mehr wahrzunehmen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 87. 33—40. Aug. 1946. New York, Cornell Univ., Inst. of Pharmacol.) ARNOLD. 4675

Eugen Klotzbücher, *Über Kohlenhydratstoffwechselstörungen bei Kohlenoxydvergifteten.* Bei CO-Vergifteten wurde nach Abklingen der Vergiftung u. nach Verschwinden der durch die Vergiftung bedingten Blutzuckererhöhung oder Harnzuckerausscheidung die Kohlenhydratdoppelbelastungsprobe nach STRAUB u. TRAU GOTT angestellt. Die erhaltenen Zeit/Blutzucker-Kurven wurden mit den an n. Personen gleicher Altersklassen gewonnenen Kurven verglichen. Bei den CO-Vergifteten stieg der Blutzucker (I) nach der ersten Dextrosebelastung höher als in der betreffenden Altersklasse der Normalpersonen. Die Kurven jüngerer Vergifteter ähnelten häufig denen, die bei Normalpersonen in höheren Lebensaltern gefunden wurden. Bei einem Teil der CO-Vergifteten erfolgte auf den durch die erste Zuckergabe hervorgerufenen I-Anstieg nach nochmaliger Verabreichung von Dextrose ein zweiter Anstieg von I, welcher den ersten Kurvengipfel deutlich überhöhte, während bei n. Personen der Kurvengipfel nach der zweiten Dextrosegabe denjenigen nach der ersten Gabe nicht erreichte. Die durch die CO-Vergiftung gesetzte Schädigung des Kohlenhydratstoffwechsels ist nur eine vorübergehende. Ein Übergang in einen echten Diabetes mellitus wurde bei 374 CO-Vergifteten niemals gesehen. (Dtsch. Z. Verdauungs- u. Stoffwechselkrankh. 8. 185—200. Dez. 1944. Leipzig, Univ., Med. Klinik.) W. BRANDT. 4675

Leonard Karel und Raymond E. Weston (unter techn. Mitarbeit von P. A. Gogins), *Prophylaktische Wirkung von Hexamethylen tetramin bei Hunden gegenüber hohen Phosgenkonzentrationen.* Es wird statist. nachgewiesen, daß Hexamethylen tetramin eine prophylakt. Wrkg. gegen Phosgen-Schäden entwickelt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 88. 254—59. Nov. 1946. Edgewood Arsenal, Md., Med. Div., Toxicol. Sect.) LÜPNITZ. 4675

R. Braude, *Toxische Wirkungen bei Verfütterung von Kakaomehl an Ferkel.* Bei Fütterungsverss. an 44 Ferkeln wurden Vergiftungserscheinungen nach Verfütterung von Kakaomehl (I) (Rückstand der Kakaobohnen nach Entfettung bei der Margarineherst.) beobachtet, wenn  $\frac{1}{2}$ % I dem Futter zugesetzt wurden. Ein nennenswerter Futterwert wird dem I abgesprochen. Die tox. Wrkg. beruht auf dem Theobromin-Gehalt. (Veterin. J. 99. 302—07. Dez. 1943. Reading, Univ., Nat. Inst. for Res. in Dairying.)



- Cullen, Anesthesia in General Practice. — Year Book. 1946. (260 S. m. Abb. u. Diagr.) § 3,50.
- Dogliotti, Trattato di Anestesia. 2a ed. Turin: 1946. (564 S. m. Abb.) L. 1500,—.
- Duncum, The Development of Inhalation Anesthesia. London: Oxford Univ. Pr. 1946. (648 S. m. Abb.) s. 35,—.
- A. Fleming, Penicillin: its Clinical Uses, History, Development. Philadelphia: Blakiston. 1946. (400 S. m. Abb.) § 7,—.
- Hoel, Parry, Price, A short Handbook of Practical Anaesthesia. Bristol: Wright. 1946. (136 S.) s. 12 d. 6.
- C. Levaditi, La pénicilline et ses applications thérapeutiques. Paris: Masson et Cie. 1945. (151 S. m. 58 Abb.) 8<sup>e</sup>. fr. 170,—.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

Oskar Hubert, Dresden, *Halbارة Zubereitungen aus frischen Pflanzenteilen*. Frische Pflanzenteile werden mit mindestens artverwandten getrockneten Pflanzenteilen in einem geschlossenen Gefäß verrieben u. innig gemischt, wodurch die aus den frischen Pflanzenteilen entstehenden Ausatmungsgase auf die gesamte M. eine fäulnishemmende Wrkg. ausüben, die bes. diejenige, welche durch die entstehende Trocknung der frischen Pflanzenteile erzielt wird, wesentlich erhöht. — Beispiel: 10 kg Convallaria majalis (frische blühende Pflanze) werden in einer geschlossenen Trommel innig mit 5 kg trockener gepulverter Convallaria majalis verrieben. Das so erhaltene Prod. ergibt *halbare Tabletten oder Salbenmassen*. Die Lagerfähigkeit der Tabletten wird durch luftdichte Verpackung noch gesteigert. (Schwz. P. 240 782 vom 15/2. 1941, ausg. 1/6. 1946.) MAASS. 4783

Vasenolwerke Dr. Arthur Köpp Komm.-Ges., Leipzig, *Schwefelhaltiger Puder*. Zosterine werden mit Schwefel (I) in Anwesenheit eines Lösungsm. bei höheren Temp. zur Rk. gebracht u. das Reaktionsprod. mit einem inerten pulverigen Körper, wie Talkum, Stärke, Bolus alba usw., vermischt. — Z. B. werden 400 g Wollwachs mit 100 g präzipitiertem I in der Wärme vermischt u. 300 g Glycerin zugegeben. Die M. wird  $\frac{1}{2}$  Std. auf 210° erhitzt, erkalten gelassen u. mit  $\text{CCl}_4$  aufgenommen. Der nicht gelöste I wird abfiltriert. Das Prod. wird mit Talkum u. Stärke in der Wärme zu Puder verrieben. (Schwz. P. 234 255 vom 17/9. 1940, ausg. 3/1. 1945. D. Prior. 9/10. 1939.) KRANZ. 4791

W. Hofer, Lausanne, Schweiz, *Stoffgemisch zur Aufnahme von Arzneimitteln*, enthaltend eine Verb., die als Bestandteil von äther. Ölen auftritt, bes. Oxyverbb., Ketone, Aldehyde u. Ester der arom. u. aliph. Reihe, ferner Terpene u. Terpendervv. sowie ein Netz- u. Dispergierungsmittel. — Beispiel: Öl von Pinus silvestris 0,75 g, Tannoide aus Fichtennadel 1,00 g, Sulfuricinate 3,5 g, Öl arach. hydrog. 60,0 g, dest. W. 20,0 g. (Schwz. P. 242 050 vom 30/10. 1940, ausg. 2/9. 1946.) E. PETERSEN. 4793

N. V. WAS Import-Export-Fabricatie v. H. D. De Wit Hzn, Rijswijk bei Haag, Holland, *Herstellen einer Salbengrundlage für pharmazeutische und kosmetische Präparate*. Ein paraffinartiges, bei Raumtemp. festes Gemisch von aliph. KW-stoffen wird chloriert, bis die M. salbenartige Konsistenz zeigt u. darauf die in der M. anwesende HCl entfernt. — Beispiel: 100 kg synthet. Paraffin, F. 85°, werden auf 120° erhitzt; es wird ein kräftiger Chlorstrom durch die M. geleitet; anschließend wird durch Auswaschen mit verd.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. neutralisiert. (Schwz. P. 241 534 vom 7/3. 1944, ausg. 16/7. 1946. Holl. Prior. 19/3. 1943.) E. PETERSEN. 4793

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt/M., *Herstellen eines durch Selbstpolymerisation in der Zahnwurzel erhärtenden Wurzelfüllmittels*. Ein Pulver aus polymerem Methacrylsäureester u. einem Röntgenkontrastmittel sowie einem Peroxyd, z. B. Benzoylperoxyd, wird mit einer Fl., bestehend aus monomerem Methacrylsäureester u. einem tert. Amin, z. B. Tri-n-hexylamin, zu einem Teig verarbeitet. (Schwz. P. 237 089 vom 29/6. 1943, ausg. 16/7. 1945. D. Prior. 1/8. 1942.) E. PETERSEN. 4799

Fábrica de Productos Químicos y Farmaceuticos, Abello, Madrid, Spanien, *Komplexes Aluminiumsilicat für therapeutische Zwecke*. 100 kg Wasserglaslg. mit 28%  $\text{SiO}_2$  werden mit 600 Liter W. verdünnt. Unter kräftigem Rühren werden 200 kg einer Na-Aluminatlsg., die 22 kg  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entspricht, zugegeben. Das sich bildende Gel scheidet sich als weißer Nd. ab. Nach Abpressen in einer Filterpresse wird mit W. gewaschen u. bei Temp. nicht über 125° getrocknet. (Schwz. P. 237 087 vom 6/6. 1942, ausg. 16/6. 1945. D. Prior. 16/6. 1941.) KRANZ. 4805

Smith, Kline & French Laboratories, Philadelphia, übert. von: Fred P. Nabenhauer, Somerton, Pa., V. St. A., *Therapeutisch verwendbare Stoffe* stellen  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -alkylamine von der allg. Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{R}')\cdot\text{CH}(\text{NHR}')\cdot\text{R}$  dar, da sie gefäßverengend wirken u. ungiftig sind. Hierbei bedeuten R' u. R'  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ - oder  $\text{C}_2\text{H}_7$ -Gruppen u. R eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe oder ein H-Atom. Sie werden aus den entsprechenden Ketonen u. Formamid oder Methylformamid hergestellt. Bes. wirksam ist z. B. 2-Phenyl-

2-methylisopropylamin, das aus 5 Mol Formamid u. 1 Mol  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3$  bei 150—170° gewonnen wird. Das Formylderiv. wird dann mit HCl hydrolysiert u. die HCl-Verb. mit NaOH zur freien Base umgesetzt, Kp. 216°. Mit Hilfe von N-Methylformamid als Ausgangsprod. wird (2-Phenyl-2-methylisopropyl)-methylamin gewonnen, F. 214 bis 220°. Für die Anwendung werden die Verbb. zu 0,25—5,0% in Mineralöl gelöst oder suspendiert. (A. P. 2394 092 vom 7/6. 1938, ausg. 5/2. 1946.) KALIX. 4807

Schering Corp., Bloomfield, N. J., übert. von: Rudolf Tschesche, Berlin, Streptokokkenmittel stellen alkylierte p,p'-Diaminodiphenylsulfone dar. Sie werden aus monoalkylierten aromat. Sulfinsäuren mit einer  $NH_2$ -Gruppe in p-Stellung zur Sulfinsäure u. alkylierten, bes. methylierten Basen u. Oxydation der erhaltenen Sulfoxyde in der üblichen Weise zu den entsprechenden Sulfonen X.R.SO<sub>2</sub>.R'.NH-Alkyl gewonnen. Hierin bedeuten R u. R' aromat. Reste u. X eine  $NH_2$ -Gruppe oder eine leicht dazu umsetzbare Gruppe, z. B. NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> oder Halogen. Auch Halogenide u. Amide von Sulfinsäuren sind zu dieser Synth. verwendbar. Man erhitzt z. B. 100 g p-Acetylamino-benzolsulfinsäure mit 150 g Methylanilin 6—8 Std. auf dem Wasserbade, Ausbeute 70 g p-Acetylamino-p'-(methylaminodiphenyl)-sulfoxyd, F. 183—184°. Dieses wird mit 26 g CrO<sub>3</sub> in Ggw. von 100 cm<sup>3</sup> Eisessig u. 140 g Essigsäureanhydrid zu p-Acetylamino-p'-(N-methylacetylamino)-diphenylsulfon oxydiert u. das letztere mit methylalkoh. KOH zu p-Amino-p'-(methylamino)-diphenylsulfon, H<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.SO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NHCH<sub>3</sub>, F. 165°, verseift, Ausbeute 40 g. (A. P. 2382 924 vom 31/12. 1940, ausg. 14/8. 1945. D. Prior. 11/1. 1940.) KALIX. 4807

I. R. Geigy A. G., Schweiz, Herstellung von p-Aminobenzolsulfonacylamiden. Das Verf. des Hauptpatents zur Herst. von p-Aminobenzolsulfonacylamiden besteht darin, daß Sulfonamide, die in p-Stellung eine stickstoffhaltige Gruppe tragen u. der Benzolreihe angehören, oder ihre Salze mit Carbonsäuren der Benzolreihe, welche durch Alkyl- u./oder Alkoxygruppen oder auch Alkylthioester substituiert sind, oder ihren funktionellen Derivv., gegebenenfalls in Ggw. von Katalysatoren oder säurebindenden Mitteln, umgesetzt werden, worauf erforderlichenfalls die in p-Stellung befindliche stickstoffhaltige Gruppe in eine Aminogruppe umgewandelt wird. Während im Hauptpatent nur solche Carbonsäuren erwähnt sind, die am Kern Methylgruppen tragen, ergab sich nun, daß auch Säuren mit homologen, höheren Alkylresten brauchbar sind. Derartige Säuren sind z. B.: 4-Äthyl-, 4-Isopropyl-, 3-Allyl-4-methoxy-, 3-n-Propyl-4-methoxy-, 3-Allyl-4-äthoxy-, 4-Äthyl-3-methylmercapto-, 3-Allyl-4-methyl (oder äthyl)-mercapto-, 4-Propyl-3-methyl (oder äthyl)-mercapto-, 4-Propyl-3-äthoxy-, 4-n-Butyl-, 4-Isobutyl-, 4-tert.-Butyl-, 4-Amyl-, 4-n-Hexyl-, 4-n-Heptyl-, 4-Octyl-, 4-Dodecylbenzoesäure. — Z. B. werden 40 (Teile) p-Nitrobenzolsulfonamid (I) in 100 Volumenteilen Pyridin suspendiert u. unter Verühren mit 30 p-Äthylbenzoylchlorid (II) versetzt, was eine spontane Temperaturerhöhung auf 60° bewirkt. Nachdem man noch 1 Stde. auf 90° erwärmt hat, gießt man in verd. HCl, so daß die Rk. schließlich sauer bleibt. Das p-Nitrobenzol-p'-äthylbenzoylsulfonamid wird abfiltriert, aus verd. A. umkryst. (F. 160—162°) u. mit Fe zu p-Aminobenzol-p'-äthylbenzoylsulfonamid, F. 162—163°, reduziert. II aus p-Äthylbenzoesäure u. SOCl<sub>2</sub>. — Aus I u. 3-Allyl-4-methoxybenzoylchlorid (III) ein Prod. vom F. 135°, das nach BÉCHAMP red. wird. F. der Aminoverb. 202—203°. — Aus I u. 4-Isopropylbenzoylchlorid ein Prod., das zur Aminoverb. vom F. 200° red. wird. — Aus I u. 4-Methoxy-3-allylbenzoylchlorid ein Kondensationsprod. vom F. 135° (über das Na-Salz). Hydrierung in Ggw. von Ni führt zu 4-Aminobenzol-(4'-methoxy-3'-propylbenzoyl)-sulfonamid, F. 213°. III aus der entsprechenden Säure mit SOCl<sub>2</sub>. — I wird mit 4-tert.-Butylbenzoylchlorid (IV) zu einer Verb. vom F. 212° umgesetzt u. diese zu 4-Aminobenzol-4'-tert.-butylbenzoylsulfonamid, F. 232°, mittels Fe reduziert. IV aus der zugehörigen Säure mit SOCl<sub>2</sub>. — Aus I u. 4-Propylbenzoylchlorid (V) eine Verb., die zu 4-Aminobenzol-4'-propylbenzoylsulfonamid, F. 162°, red. wird. V, Kp.<sub>13</sub> 130°, aus 4-Propylbenzoesäure u. SOCl<sub>2</sub>. — I setzt sich mit 4-n-Butylbenzoylchlorid (VI) zu einer Verb. um, die bei Red. nach BÉCHAMP in 4-Aminobenzol-4'-n-butylbenzoylsulfonamid, F. 157°, übergeht. Herst. von VI: n-Butylbenzol wird in CS<sub>2</sub> u. in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> mit Acetylchlorid zu 4-n-Butylacetophenon, Kp.<sub>0,5</sub> 124—125°, umgesetzt. Hieraus durch Oxydation mit Hypochloritlg. p-Butylbenzoesäure, Kp.<sub>0,4</sub> 150—155°, F. 95—98°, dann durch Behandlung mit SOCl<sub>2</sub> VI. — Aus I u. 4-Äthyl-3-methylbenzoylchlorid (VII) ein Kondensationsprod., das zu 4-Amino-4'-äthyl-3'-methylbenzoylsulfonamid, F. 196°, red. wird. VII durch Umwandlung von 3-Methyl-4-äthylanilin in das entsprechende Nitril, Kp.<sub>13</sub> 135°, Verseifung desselben zu 3-Methyl-4-äthylbenzoesäure, F. 135—136°, u. Einw. von SOCl<sub>2</sub>. Kp.<sub>13</sub> von VII: 135°. — Chemotherapeutica. (F. P. 53 350 vom 9/3. 1944, ausg. 16/10. 1945. Schwz. Prior. 17/2. 1943. Zusatz zu F. P. 881 524; C. 1944. I. 666.)

DONLE.4807

I. R. Geigy A. G., Schweiz, Herstellung von p-Aminobenzolsulfonacylamiden. (Vgl. F. P. 53350; vorst. Ref.) Für die Kondensation mit Sulfonamiden der Benzolreihe,



die in p-Stellung einen stickstoffhaltigen Rest tragen, eignen sich nicht nur alkylsubstituierte Carbonsäuren u. Derivv. der Benzolreihe, sondern auch entsprechende Säuren, die kondensierte Ringe u. gegebenenfalls nur indifferenten Substituenten enthalten. Die Ringsysteme gehören im allg. der arom. Reihe an, doch können sie auch teilweise oder völlig gesätt. sein. Geeignete Säuren dieser Art sind z. B. die folgenden: 1-Naphthoe-, 5-Methoxy-1-naphthoe-, 5-Äthoxy-1-naphthoe-, 5-Allyloxy- oder 5-Propyloxy- oder 5-Butyloxy-1-naphthoe-, 5-Thiomethyl-1-naphthoe-, 5-Thioäthyl-1-naphthoe-, 5-Thiopropyl-1-naphthoesäure; 2-Naphthoe-, 3-Chlor- oder 3-Brom- oder 3-Iod-2-naphthoe-, 1-Methoxy-2-naphthoe-, 3-Methoxy-2-naphthoe-, 6-Methoxy-2-naphthoe-, 1-Äthoxy-2-naphthoe-, 3-Äthoxy-2-naphthoe-, 6-Äthoxy-2-naphthoe-, 3-Thiomethyl-2-naphthoe-, 3-Thioäthyl-2-naphthoe-, 3-Thiopropyl-2-naphthoesäure, 2-Methyl- oder 4-Methyl- oder 7-Methyl- oder 8-Methyl-1-naphthoesäure, 1-Methyl- oder 3-Methyl- oder 6-Methyl-2-naphthoesäure, 2-Äthyl-, 4-Äthyl-1-naphthoesäure, 6-Äthyl-, 6-Propyl-, 6-Butyl-2-naphthoesäure, 2,3-Dimethyl- oder 3,4-Dimethyl-1-naphthoesäure, 1,4-Dimethyl-, 3,6-Dimethyl- oder 6,7-Dimethyl-2-naphthoesäure, 3-Methyl-4-äthyl-1-naphthoesäure, Inden-1-carbonsäure, Inden-2-carbonsäure, 6-Methoxyinden-, 1-Methylinden-, 1,6-Dimethylinden-2-carbonsäure, Anthracen-9-carbonsäure, Phenanthren-2-carbonsäure, Phenanthren-3-carbonsäure, Phenanthren-9-carbonsäure, 7-Methoxy-9,10-dihydrophenanthren-2-carbonsäure. — Z. B. werden 20 (Teile) p-Nitrobenzolsulfonamid (I) in 74 wasserfreiem Pyridin suspendiert u. mit 19 2-Naphthoesäurechlorid (II) 1 Stde. auf 90° erhitzt. Dann gießt man das Gemisch in verd. HCl, filtriert den Nd., wäscht ihn mit W. u. a. red. ihn nach BÉCHAMP. Nach dem Alkalisieren des Reduktionsprod. mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wird das 4-Aminobenzolnaphthoyl-(2')-sulfonamid mit Essigsäure gefällt u. dann gereinigt. F. 205°. Ersetzt man II durch Tetrahydro-2-naphthoesäurechlorid, so gelangt man zu 4-Aminobenzoltetrahydronaphthoyl-(2')-sulfonamid, F. 220°. — Aus I u. 3-Methoxy-2-naphthoesäurechlorid ein Prod., das nach BÉCHAMP zu einer Verb. vom F. 218° red. wird. — I liefert mit 1-Methoxy-2-naphthoesäurechlorid ein Kondensationsprod., welches bei der Red. in eine Aminoverb. vom F. 230° übergeht. — Aus I u. 4-Methyl-1-naphthoesäurechlorid eine Nitro-, dann eine Aminoverb., F. 222°. In analoger Weise entstehen: 4-Aminobenzol-2'-methylnaphthoyl-(1')-sulfonamid, F. 223°, 4-Aminobenzol-1'-methylnaphthoyl-(2')-sulfonamid, F. 216°, 4-Aminobenzol-3'-methylnaphthoyl-(2')-sulfonamid, F. 212°, 4-Aminobenzol-3'-4'-dimethylnaphthoyl-(1')-sulfonamid, F. 222°, 4-Aminobenzol-2'-äthylnaphthoyl-(1')-sulfonamid, F. 205°, u. 4-Aminobenzol-4'-äthylnaphthoyl-(1')-sulfonamid, F. 209°. — I wird mit 1-Naphthoesäurechlorid (III) umgesetzt u. das Prod. reduziert. F. 206—207°. An die Stelle von III kann Tetrahydronaphthoesäurechlorid treten. — I wird in Pyridin suspendiert u. mit 1-Methylinden-2-carbonsäurechlorid auf dem Wasserbad erhitzt. Man red. das ausfallende Harz nach BÉCHAMP; F. des Prod. 233°. In gleicher Weise werden folgende Verbb. gewonnen: 4-Aminobenzolhydrinden-5'-carboxylsulfonamid, F. 210—211°, 4-Aminobenzolphenanthren-9'-carboxylsulfonamid, F. 246°, 4-Aminobenzolanthracen-9'-carboxylsulfonamid, F. 294°. — *Chemotherapeutica*. (F. P. 53 395 vom 17.3. 1944. ausg. 17/10. 1945. Schwz. Prior. 10/3. 1943. Zusatz zu F. P. 881 524; C. 1944. I. 666.)

DONLE. 4807

United States of America, übert. von: Monroe E. Wall, Oreland, und Edward G. Kelley, Whitmarsh, Pa., V. St. A., *Reinigung von Carotin*. Gleichzeitig mit Carotin aus Pflanzenmaterial extrahiertes Chlorophyll u. Xanthophyll werden durch Verseifung aus dem Gemisch entfernt. Hierzu extrahiert man z. B. 10 lbs. getrocknete Spargelkohlblätter mit 16 Liter Skellysolve (= PAe. mit dem Kp. 65—70°, meist Hexan) u. konz. das Extrakt auf 3 Liter. Dann wird mit 1 Liter einer Lsg. von 5% KOH in 95% ig. A. 30 Min. am Rückflußkühler gekocht. Nach Abkühlen werden 188 cm<sup>3</sup> W. zugegeben, worauf sich 2 Schichten bilden, von denen die wss.-alkoh. die Verseifungsprod. des Chlorophylls sowie Xanthophyll u. die Petrolätherschicht die Hauptmenge des Carotins u. Spuren von unverseiftem Chlorophyll u. Xanthophyll enthält. Diese können, wenn nötig, in bekannter Weise mit Ca(OH)<sub>2</sub> entfernt werden; die Lsg. kann aber auch ungerneigt zur Gewinnung von Vitamin A verwendet werden. (A. P. 2 394 278 vom 8/9. 1944, ausg. 5/2. 1946.)

KALIX. 4809

Jean-François-André Bruzac, Frankreich, *Elektrochemisches Verfahren zur Gewinnung und Behandlung von Ölen und Vorrichtung hierfür*. Fischlebern u. Fleisch von Meerestieren sind genügend gute elektr. Leiter, daß sie, gegebenenfalls nach Zufügung eines geeigneten Elektrolyten, einer Elektrolyse unterworfen werden können, die die Zellen zerreißt u. die Öle u. Fette freimacht. Das Elektrolysenprod., das sich aus Öl, Fett, W. u. Leberbrei zusammensetzt, wird entweder einer Trocknungsvor. zugeführt oder filtriert. Das Filtrat wird dekantiert u. zentrifugiert. Um die Oxydation der Fettsäuren zu Oxyssäuren u. des Vitamins A zu verhindern, werden Elektrolyse u. Zentrifugierung in Ggw. eines inerten Gases u., da die Lebertrane bei ca. 12° gerinnen, bei oberhalb 15° liegenden Temp. durchgeführt. Man erhält vitaminreiche, klare, geschmacks- u. geruchsschwache

Öle für medizin. Zwecke. (F. P. 52 773 vom 27/2. 1943, ausg. 1/6. 1945. Zusatz zu F. P. 885 512; C. 1944. I. 613.) DONLE. 4809

**Research Corp.**, New York, N. Y., übert. von: **Robert R. Williams**, Summit, N. J., und **Joseph K. Cline**, Birmingham, Ala., V. St. A., *Zwischenprodukte für die Synthese von Vitamin B<sub>1</sub>*. Als Ausgangsprod. werden Pyrimidine von der nebenst. allg. Formel verwendet, in der R<sub>1</sub> u. R<sub>2</sub> niedrigmol. Alkyl- oder Aralkylgruppen darstellen. Durch Ersatz von OH durch NH<sub>2</sub> u. von OR<sub>2</sub> durch eine Säuregruppe, z. B. Sulfat oder Sulfonat, erhält man Verbb., die leicht mit Thiazolkernen kondensiert werden können, z. B. mit 4-Methyl-5-β-oxyäthylthiazol, u. auf diese Weise Vitamin B<sub>1</sub>-Deriv. geben. Die Pyrimidine werden nach dem Verf. der A. PP. 2 328 594 u. 2 328 595 z. B. aus β-Äthoxypropionitril gewonnen.

— Mit Thiazolen kondensierbare Zwischenprod. können auch durch Halogenierung der OH-Gruppe in Pyrimidinen der obenst. Formel gewonnen werden. — Für die Synth. von Vitamin B<sub>1</sub> sind auch 6-Amino-Verbb. von Pyrimidinen geeignet, die man durch Behandlung mit NH<sub>3</sub> aus Verbb. vom nebenst. Typus erhält, wobei R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> u. R<sub>3</sub> niedrigmol. Alkyl- oder Aralkylgruppen darstellen. (A. PP. 2 350 263 vom 24/12. 1937, ausg. 30/5. 1944. D. Prior. 29/5. 1937; 2 350 264 vom 24/12. 1937, ausg. 30/5. 1944. E. Prior. 2/6. 1937 u. 2 350 265 vom 24/12. 1937, ausg. 30/5. 1944. D. Prior. 29/5. 1937.) KALIX. 4809

**Alien Property Custodian**, übert. von: **Reszö König**, **Arpád Geracs** und **Zoltan Földi**, Budapest, Ungarn, *Synthese von Vitamin B<sub>1</sub>*. Man erhitzt 10 g 2-Methyl-4-amino-5-(thioformamidophenyl)-pyrimidin, 14 g 2-Methyl-3-chlor-4,5-dihydrofuran (I) u. 10 cm<sup>3</sup> 91%ig. Ameisensäure 40 Std. auf 50° u. gibt dann 100 cm<sup>3</sup> absol. A. u. 10 cm<sup>3</sup> HCl-Gas gesätt. absol. A. zu. Nach längerem Stehen scheiden sich 9—10 g Vitamin B<sub>1</sub>, P. 243—245°, ab. I, Kp.<sub>30</sub> 50°, gewinnt man aus 2-Methyl-2,3-dichlor-tetrahydrofuran (II), Kp.<sub>30</sub> 45° durch Halogenabspaltung u. II aus Acetylchlorpropylalkohol, Kp.<sub>111</sub>—112° durch Sättigen mit HCl-Gas unter Eiskühlung u. Erhitzen des Reaktionsprod. mit der berechneten Menge Pyridin auf 110—130°. (A. P. 2 393 109 vom 28/4. 1941, ausg. 15/1. 1946. Ung. Prior. 27/5. 1940.) KALIX. 4809

**F. Hoffmann-La Roche & Co.**, Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Wasserlösliches Lactoflavinpräparat*. Zur Erhöhung der Wasserlöslichkeit läßt man auf Lactoflavin (I) das Na-Salz der 2,4-Dioxybenzoesäure (II) einwirken. — Z. B. werden 5,5 (Gewichtsteile) Na-Salz der II in 100 W. gelöst u. diese Lsg. mit 0,5 I bei Zimmertemp. geschüttelt, bis dieses völlig in Lsg. gegangen ist. Das p<sub>H</sub> der Lsg. liegt zwischen 5 u. 6. (Sehwz. P. 239 643 vom 3/4. 1941, ausg. 1/2. 1946.) KRANZ. 4809

**Commercial Solvents Co.**, übert. von: **George E. Hines jr.**, Terre Haute, Ind., V. St. A., *Gewinnung von Riboflavin aus Lösungen*. Riboflavinlsgg., die mindestens 20 mg im Liter enthalten, z. B. solche, die aus Kohlenhydraten durch Fermentierung mit *Eremothecium ashbyii* erhalten werden, erhalten einen Zusatz von 2—5 Mol eines anorgan. Reduktionsmittels auf 1 Mol Riboflavin u. werden dann 18—24 Std. bei einer Temp. von 4—45°, vorzugsweise 20—30°, u. einem p<sub>H</sub>-Wert von 5,0—5,5 stehengelassen. Zur Red. benutzt man Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, TiCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>2</sub>, VSO<sub>4</sub>, CrCl u. andere Verbb., die Sn<sup>++</sup>, Ti<sup>+++</sup>, Cr<sup>+++</sup>, V<sup>+++</sup> oder S<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>''</sup>-Ionen liefern. Von dem entstehenden Nd. wird die Fl. abgegossen, dann durch Kieselgur oder „Filtercel“ filtriert u. nach bekannten Verff. durch Extraktion mit Isopropylalkohol das Riboflavin gewonnen; Ausbeute 70—90%. Die Einstellung auf den p<sub>H</sub>-Wert wird mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausgeführt; es ist ferner zweckmäßig, gleichzeitig mit der Zugabe der Reduktionsmittel CO<sub>2</sub> in die Lsg. einzuleiten, um die Luft daraus zu verdrängen. — Die Absetzung des Nd. kann beschleunigt werden, wenn man zugleich mit dem Reduktionsmittel feinverteilte, nichtabsorbierende Kieselgur zusetzt. (A. PP. 2 367 644 u. 2 367 646, beide vom 28/5. 1943, ausg. 16/1. 1945.) KALIX. 4809

**Hoffmann-La Roche, Inc.**, Roche Park, Nutley, N. J., übert. von: **Gerhard Julius Haas**, New York, N. Y., *Riboflavinderivate*. Zur Gewinnung von Riboflavin-Verbb., die leichtlösl. in W., A. u. Glycerin sind, wird Riboflavin mit Halogeniden von der allg. Formel Hal. R. CO-Hal verestert, in der R einen zweiwertigen KW-stoffrest bedeutet oder mit halogenierten Säureanhydriden von der allg. Formel (Hal. R. CO)<sub>2</sub>O. Die Reaktionsprod. werden dann weiter mit aliph. Aminen umgesetzt. Man kocht z. B. ein Gemisch aus 50 g Riboflavin in 100 cm<sup>3</sup> Dioxan u. 41,5 cm<sup>3</sup> Chloracetylchlorid in 100 cm<sup>3</sup> Dioxan 1<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Std. am Rückflußkühler u. behandelt den Rückstand mit Diäthylamin. Bei Zusatz von Citronensäure läßt sich daraus Diäthylaminoacetylriboflavincitrat, Zers. oberhalb von 118°, kristallisieren. In analoger Weise sind das Hydrochlorid davon sowie das α-Diäthylaminopropionylriboflavincitrat darstellbar. (A. P. 2 398 706 vom 27/4. 1945, ausg. 16/4. 1946.) KALIX. 4809



**F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges.,** Basel, Schweiz, *Pantothensäure* (I) erhält man durch Behandeln von d(+)- $\alpha$ - $\gamma$ -Dioxy- $\beta$ - $\beta$ -dimethylbuttersäure-(3'.4'-dioxybutyl)-amid (II) oder  $\alpha$ - $\gamma$ -Dioxy- $\beta$ - $\beta$ -dimethylbuttersäure-3-oxopropylamid (III) mit oxydierenden Mitteln, wie Permangansäure oder Ba(MnO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> bzw. AgO in Ggw. von säurebindenden Mitteln. — Beispiele: Zu 117 (Gewichtsteilen) II in 2000 6%ig. wss. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibt man innerhalb 1 Std. 150 Ba(MnO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> u. 5000 W., wobei die Temp. auf 15—20° gehalten wird, dann trennt man den Nd. ab, fällt die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Ba(OH)<sub>2</sub> filtriert, engt die Lsg. im Vakuum auf 1000 ein, verrührt 2 Std. mit 55 CaCO<sub>3</sub> bei 25—30°, wobei sich das in W. lösl. *Ca-Salz* der I bildet. Die filtrierte Lsg. wird im Vakuum zur Trockne eingengt, der Rückstand in 200 Vol. absol. A. gelöst u. mit Essigester das Ca-Salz gefällt. Die weitere Reinigung erfolgt über das Cinchonidinsalz, das aus Methyläthylketon unlösbar ist; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> -69° (c = 1,2 in W.). Daraus in üblicher Weise die verschied. Salze der I. Die Reinigung kann auch über das Benzylthiuroniumsalz erfolgen. — 10 frisch im Hochvakuum dest. III werden in 200 W. u. dem aus 35 AgNO<sub>3</sub> frisch gefällten AgO verrührt u. langsam gesätt., wss. Ba(OH)<sub>2</sub>-Lsg. zugefropt; dann filtriert man, neutralisiert mit CO<sub>2</sub>, dampft im Vakuum ein, nimmt in absol. A. auf, fällt mit Aceton das Ba-Salz der I u. trocknet im Vakuum. *Benzylthiuroniumsalz* der I, F. 149—150° (korr.). Aus dem *Ba-Salz* erhält man mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> freie I. — *Arzneimittel.* (Schwz. PP. 238 763 vom 6/9. 1943 u. 238 764 vom 7/9. 1943, beide ausg. 16/11. 1945.) KRAUSS. 4809

**Merek & Co., Inc.,** Rahway, N. J., V. St. A., *Pantothensäure* (I) erhält man aus einem *Salz* des  $\beta$ -Alanins u.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ - $\beta$ -dimethylbutyrolacton (II) u. Zersetzen des pantothensäuren Salzes. — Beispiel: Zu einer auf 0—5° gekühlten Lsg. von 1,1 (g) Na- $\beta$ -Alaninat in 10 cm<sup>3</sup> W. gibt man unter Rühren 1,3 II, läßt 4 Std. bei 4° stehen, dampft im Vakuum bei 40° unter Zusatz von Butanol ein, nimmt den Rückstand in Methanol auf, filtriert über akt. Kohle, worauf das *Na-Pantothemat* auskrist., aus dem I erhalten werden kann. *Heilmittel.* (Schwz. P. 238 998 vom 2/4. 1940, ausg. 3/12. 1945. A. Prior. 3/4. 1939.) KRAUSS. 4809

**John Lee, Nutley, und N. J. und Stephen D. Heineman,** New York, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Pantothemat.* Durch Mischen äquimol. Mengen von Alkalisalzen von  $\beta$ -Alanin mit  $\alpha$ -Acyloxy- $\beta$ - $\beta$ -dimethyl- $\gamma$ -butyrolactonen in OH-haltigen organ. Fl., z. B. Nidrigmol. aliphat. Alkoholen mit Wasserzusatz erhält man *Alkalipantothemate*. Zu dieser Synth. werden vorzugsweise  $\alpha$ -Acetoxy- $\beta$ - $\beta$ -dimethyl- $\gamma$ -butyrolacton (I) u.  $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ - $\beta$ -dimethyl- $\gamma$ -butyrolacton verwendet. Man löst z. B. 1,98 g  $\beta$ -Alanin in 9,37 cm<sup>3</sup> 2,37 N Na-Methylat bei 40°, kühlt ab, setzt 3,83 g I u. 10 cm<sup>3</sup> absol. Methanol zu u. läßt 42 Std. stehen. Dann wird das letztere im Vakuum bei 35° verdampft, der Rückstand in 30 cm<sup>3</sup> A. gelöst u. 3 Std. stehengelassen, wobei das unverbrauchte Alanin auskristallisiert. Die Lsg. wird mehrfach über Aktivkohle filtriert, das Reaktionsprod. auskrist., wieder gelöst u. schließlich mit Aceton ausgefällt. Es stellt *Na-Acetylpantothemat* dar, F. 121 bis 122°. (A. P. 2 371 245 vom 16/10. 1941, ausg. 13/5. 1945.) KALIX. 4809

**F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges.,** Basel, Schweiz, *Kristallisiertes, nicht hygroscopisches Ca-Salz der d-Pantothensäure* erhält man aus Na-d-Pantothemat oder einer Kondensationslg. aus  $\beta$ -Alanin + Na-Äthylat + d(-)- $\alpha$ -Oxy- $\beta$ - $\beta$ -dimethyl- $\gamma$ -butyrolacton mit einer alkoh. CaCl<sub>2</sub>-Lösung. — Beispiel: 24,1 (Teile) krist. Na-d-pantothemat werden in 25 Methanol u. 90 A unter Erwärmen auf 50° gelöst u. mit 45 einer alkoh. CaCl<sub>2</sub>-Lsg. (enthält 2 Ca u. zeigt beim Verdünnen mit W. ein p<sub>H</sub> von 3,2) versetzt, dann filtriert man das NaCl über Tierkohle ab u. krist. aus dem Filtrat *Ca-d-Pantothemat* in Nadeln aus, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>22</sup> +27,6°; Ca-Geh. 8,45%; schwer lösl. in kaltem u. warmem Methanol oder A.; nicht hygroscopisch. — Weitere 2 Beispiele. *Arzneimittel.* (Schwz. P. 237 501 vom 8/8. 1941, ausg. 1/10. 1945.) KRAUSS. 4809

**Niederländische Organisatie voor Toegepast-natuurwetenschappelijk Onderzoek ten Behoeve van de Voeding,** Den Haag, Holland, *Ascorbinsäure* (I) erhält man aus 2-Ketogulonsäureestern in wss. Lsg. bei einem p<sub>H</sub> von 6—8, vorzugsweise ca. 7, gegebenenfalls unter Zusatz von Pufferstoffen, z. B. in W. lösl., oder dispergierebaren Salzen, deren Säure jedoch in W. unlöslich. — Beispiel: Eine 4%ig. wss. Lsg. von 2-Keto-1-gulonsäuremethyl-ester wird mit einem Citronensäure-Phosphat-Puffer auf p<sub>H</sub> 7,0 eingestellt, dann erwärmt man auf 140°, nach 2 Min. erhält man eine 84%ig. Ausbeute an I. Bei einem p<sub>H</sub> von 5 ist die Ausbeute nach 2 Min. nur 65%, bei p<sub>H</sub> 4 nur 27% u. bei p<sub>H</sub> 3 nur 4%. Zum Puffern kann auch eine Seifenlg. verwendet werden. — 5 weitere Beispiele. Höchste genannte Ausbeute 90%. (Schwz. P. 239 299 vom 11/6. 1943, ausg. 16/1. 1946. Holl. Prior. 11/4. 1942.) KRAUSS. 4809

**Niederländische Organisatie voor Toegepast-natuurwetenschappelijk Onderzoek ten Behoeve van de Voeding,** Den Haag, Holland, *Ascorbinsäure* (I) erhält man durch Erhitzen von *Ketogulonsäure*, deren *Bismethylenäther* u. bzw. oder deren *Ester* in wss. Medium auf über

120°, zweckmäßig über 140°, vorteilhaft in Ggw. von Katalysatoren. — Beispiele: 100 (g) *Ketogulonsäuremethylester* werden in 1 Liter W. im Druckgefäß 30 Min. auf 140° erhitzt. Ausbeute an I 60%. — Aus *Diacetonketogulonsäuremethylester* erhält man I in 70%ig. Ausbeute; aus *Diacetonketogulonsäurehydrat* in 60%ig. Ausbeute. (Schwz. PP. 240 723, 240 724 u. 240 725 vom 30/11. 1942, ausg. 1/5. 1946. Holl. Prior. 1/12. 1941.) KRAUSS. 4809

F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Halbbare Lösungen von ascorbinsaurem Calcium*. Eine wss. Aufschlammung von  $\text{CaCO}_3$  wird mit Ascorbinsäure (I) versetzt, unter Luftausschluß filtriert, dem Filtrat eine aliph. Mercaptocarbonsäure, wie Thioglykolsäure, Thiomilchsäure oder Cystein, in Mengen von 0,5—2%<sub>00</sub> zugesetzt u. nach Austreiben der Luft die Lsg. unter Luftausschluß in Ampullen gefüllt, wobei zweckmäßigerweise die Lsg. durch Zugabe von I auf  $\text{pH}$  5,2—5,6 eingestellt wird. (Schwz. P. 238 765 vom 9/3. 1944, ausg. 16/11. 1945.) KRANZ. 4809

Albert Morel, Fernand Arloing und André Josserand, Frankreich (Rhône), *Herstellung und Isolierung von Komplexsalzen aus 2.3-Diketo-l-gulonsäure (Dehydroascorbinsäure mit geöffnetem Lactonring)*. Nach dem Verf. des Hauptpatents werden solche Komplexsalze, die z. B. Fe u. Mg enthalten, in der Weise gewonnen, daß eine Lsg. von 2.3-Diketo-l-gulonsäure, deren Bldg. durch Ringöffnung der Dehydroascorbinsäure in Ggw. von HCl erfolgt (die Ringöffnung dauert insgesamt ca. 2—3 Tage, bis die Linksdrehung —6 bis —7° beträgt), mit Salzen der geeigneten Metalle versetzt wird. Es ergab sich, daß diese Zeit abgekürzt u. der mögliche Vorgang des Ringschlusses zu einem Pyran- oder Furanring wesentlich vorteilhafter gestaltet werden kann, wenn man die Reagenzien (Lsg. von Fe-Salz u. Mg-Hydrocarbonat) zusetzt, bevor die Ringöffnung vollzogen ist. Obwohl MgO keine starke Base ist, ist seine Wrkg. doch ausreichend, um die Hydrolyse des Lactonringes auszulösen, u. zwar schneller, als sie in saurem Medium erfolgt. — Z. B. werden 1,76 g *l-Ascorbinsäure* mit 20 cm<sup>3</sup> W. versetzt, dem man eine frische Lsg. von  $\text{Cl}_2$  oder  $\text{Br}_2$  in solcher Menge zusetzt, daß die gesamte Säure in *Dehydroascorbinsäure* umgewandelt wird. Dann gibt man, ohne zu warten, bis die Lsg. linksdrehend geworden ist, eine wss. Lsg. von  $\text{FeCl}_3$  (z. B.  $\frac{1}{100}$  Atom Fe), hernach 3,2 g zerkleinertes Mg-Hydrocarbonat zu, wobei man rührt. Nun wird die rotbraune Lsg. filtriert, das *Komplexsalz* mit A. (dreifaches Vol.; 90%ig.) gefällt, der Nd. mit A. gewaschen u. im Vakuum getrocknet. Es fallen 2,25 g eines gelblichen Pulvers an, das ca. 19% Fe u. 3% Mg in wasserlösl. Form enthält u. nach der Ansäuerung eine rotbraune Lsg. (Linksdrehung 2°) liefert. (F. P. 53 268 vom 21/10. 1943, ausg. 3/10. 1945. Zusatz zu F. P. 856 309; C. 1941. II. 698.) DONLE. 4809

F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Vitamin-K-wirksame Verbindung*, bestehend aus wss. Lsgg. des Dicalciumsalzes der 2-Methyl-1.4-dioxynaphthalindiphosphorsäure ( $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_8\text{P}_2 \cdot \text{Ca}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ). — Zur Herst. desselben wird das durch Kondensation von 2-Methyl-1.4-dioxynaphthalin (I) mit Phosphoroxchlorid entstehende rohe I-Diphosphorsäuretetrachlorid mit W. in Ggw. von Basen zers. u. mit einer Ca-Verb. die I-Diphosphorsäure in das Dicalciumsalz übergeführt. Nach weiterer Reinigung wird die wss. Lsg. in Ampullen abgefüllt. (Schwz. P. 240 068 vom 3/3. 1942, ausg. 16/3. 1946.) KRANZ. 4809

United States of America, übert. von: Thomas F. Gallagher und Wm. P. Long, Chicago, Ill., V. St. A., *Verbindungen der Perhydrocyclopentanophenanthrengruppe*. Ausgehend von Cyclopentanoperhydrophenanthrenderiv. mit Steroidkern u. CO-Gruppe am C-Atom 12, wurden hormonähnliche Verb. mit einer OH- oder CO-Gruppe am C-Atom 11 durch Hydrolyse von Verb. mit einem Halogenatom am C-Atom 11 u. einer CO-Gruppe am C-Atom 12 nach folgenden Verfahrensschritten hergestellt: 1. Herst. eines Alkyldesoxycholats aus handelsüblicher Desoxycholsäure; 2. partielle Acylierung des Cholats; 3. Oxydation des 3-Acylalkyldesoxycholats zum 12-Ketodriv.; 4. Herst. eines 11-Br-Deriv.; 5. Herst. von 3.11-Dioxy-12-ketocholansäure durch Hydrolyse bei höchstens 40° u. fraktionierte Krystallisation; 6. Herst. des Hydrazons des Na-Salzes von 3.11-Dioxy-12-ketocholansäure; 7. Red. des Hydrazons, wobei das Hydrazinradikal, das an Stelle der Ketogruppe getreten ist, durch eine Methylengruppe am C-Atom 12 ersetzt wird; 8. Isolierung der bei der Rk. 7 erhaltenen 3.11-Dioxycholansäure als Alkylester. Man acetyliert z. B. zunächst den Methylester von Desoxycholsäure, F. 97—102°, mit Essigsäureanhydrid zu Methyl-3( $\alpha$ )-acetoxy-12-oxycholanat, F. 124—126°, oxydiert dieses mit  $\text{CrO}_3$  zu Methyl-3( $\alpha$ )-acetoxy-12-ketocholanat, F. 147—149°, bromiert zu Methyl-3( $\alpha$ )-acetoxy-11-brom-12-ketocholanat u. stellt hieraus mit NaOH das Na-Salz von 3.11-Dioxy-12-ketocholansäure her. Hiervon bildet man das Hydraton u. unterwirft dieses der Red. nach WOLFF-KISHNER; aus dem Reaktionsprod. wird über das Ba-Salz die 3.11-Dioxycholansäure u. aus dieser der *Methylester*, F. 132—134°,  $[\alpha]_D = +13^\circ$  in Äthylacetat,  $[\alpha]_D = +7^\circ$  in Chlf. hergestellt. (A. P. 2 397 656 vom 19/6. 1944, ausg. 2/4. 1946.) KALIX. 4809



**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt/M., Progesteron (I). 3-Acetoxyternorcholenyl-20-amin (II)** [erhalten aus Säuren der allg. Formel  $R-CH(CH_3)-COOH$  ( $R =$  polycycl. hydroaromat. Rest) durch CURTIUS-Abbau nach Schwz. P. 222 386; C. 1943. I. 2773] wird mit  $HNO_3$  in 3-Acetylpregnen-3,20-diol übergeführt, dieses verseift, in dem erhaltenen Pregnendiol werden die in 3- u. 20-Stellung befindlichen OH-Gruppen, nach vorherigem Schutz der 5,6-Doppelbindung mit Br, mit  $CrO_3$  oxydiert u. das erhaltene Prod. entbromiert. Beispiel: Eine Ätherlsg. aus 0,8 (g) II wird mit  $30\text{ cm}^3$  einer Lsg. aus  $1\text{ NaNO}_2 + 0,5$  Eisessig geschüttelt, wobei sich das an der Luft haltbare Aminnitrit abscheidet. Dieses wird dann in einer Lsg. aus  $70\text{ cm}^3$  A.,  $8\text{ cm}^3$  2n Essigsäure,  $20\text{ cm}^3$  W. u.  $1,6\text{ NaNO}_2$  gelöst u. auf dem Wasserbad auf  $55-60^\circ$  erwärmt, zuletzt auf  $75^\circ$ . Nach 1 Std. ist die  $N_2$ -Entw. beendet, dann setzt man W. zu u. äthert aus. Der Ätherrückstand (0,56) wird in  $15\text{ cm}^3$  10%ig. alkoh. KOH 30 Min. erhitzt u. die Lsg. in mit verd.  $H_2SO_4$  angesäuertes W. gegossen, dann zieht man mit Ae. aus, löst den Ätherrückstand (der aus dem gewünschten Alkohol u. dem durch gleichzeitige Wasserabspaltung entstandenen KW-stoff besteht) mit wenig Essigester u. setzt viel PAe. zu, wobei 250 mg Alkohol,  $C_{21}H_{34}O_2$ , ausfallen;  $Kp_{0,02}$   $170-220^\circ$ ; aus Essigester, F.  $178-179^\circ$ . 90 mg davon werden in  $10\text{ cm}^3$  Eisessig mit  $0,045\text{ Br}_2$  in  $5\text{ cm}^3$  Eisessig langsam bei Raumtemp. versetzt, dann gibt man eine Lsg. aus  $57\text{ mg CrO}_3$  in  $2\text{ cm}^3$  90%ig. Eisessig zu, läßt 16 Std. bei Raumtemp. stehen, gießt in W., äthert das ausgeflockte Reaktionsprod. aus, löst den Ätherrückstand in  $20\text{ m}^3$  Eisessig u. rührt ihn 30 Min. auf dem Dampfbad mit 2 Zn-Staub. Nach dem Filtrieren wird mit W. gefällt, mit Ae. extrahiert, der Ätherrückstand im Hochvakuum dest. u. das I aus Ae. u. wss. Methanol umkrist.; F.  $118-129,5^\circ$ . (Schwz. P. 234 347 vom 15/11. 1935, ausg. 16/1. 1945. D. Prior. 17/11. 1934.) KRANZ. 4809

**Knoll Akt.-Ges., Chemische Fabriken, Ludwigshafen/Rhein, Haltbare wäßrige Lösung des Diammoniumsalses von Dijodtyrosin.** Auf Dijodtyrosin (I) läßt man mindestens 2 Äquivalente einer bas.  $NH_4$ -Verb. in Ggw. von W. einwirken. — Z. B. werden  $0,2165\text{ g I}$  ( $\frac{1}{2000}$  Mol) mit  $10\text{ cm}^3$  einer wss. Lsg. von Ammoniak (II), enthaltend  $0,017\text{ g II}$ , übergossen. Die gebildete farblose Lsg. wird sterilisiert u. ist geeignet für Injektionen. (Schwz. P. 235 506 vom 12/3. 1940, ausg. 3/4. 1945. D. Prior. 13/3. 1939. Zusatz zu Schwz. P. 231 604.) KRANZ. 4809

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt M., Blutzuckersenkendes Hormonpräparat der Bauchspeicheldrüse.** Das nach dem Schwz. P. 219 800 (C. 1943. I. 1081) erhaltene Insulinpräp. (I) wird mit in W. gelöstem  $MgCl_2$  (II) umgesetzt. Z. B. werden  $10\text{ g I}$  in 2 Liter 0,5%ig. Trichlorbutylalkohollsg. (III) durch Zusatz von  $12,5\text{ cm}^3$  nHCl gelöst. Man gibt  $1,3\text{ g II}$  u.  $15\text{ g NaCl}$  zu u. versetzt mit  $500\text{ cm}^3$  einer Lsg., die  $14,4\text{ g}$  sek. Na-Phosphat +  $8\text{ cm}^3$  nNaOH in 0,5%ig. III enthält. Die Suspension enthält in  $1\text{ cm}^3$  40 Einheiten Insulin,  $pH$  7. (Schwz. P. 235 478 vom 29/6. 1939, ausg. 3/4. 1945. D. Prior. 29/6. 1938. Zusatz zu Schwz. P. 227 032; C. 1944. I. 450.) KRANZ. 4809

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt/M., Blutzuckersenkendes Hormonpräparat der Bauchspeicheldrüse.** Insulin (I) wird mit in W. gelösten Salzen des Bis-(2-methyl-4-aminochinolyl-6)-carbamins u. des Mg umgesetzt. — Z. B. werden  $182\text{ mg I}$  in  $1,4\text{ cm}^3$  n/10 HCl gelöst u.  $7,6\text{ mg}$  Bis-(2-methyl-4-aminochinolyl-6)-carbamidhydrochlorid in wss. Lsg. sowie  $50,8\text{ mg MgCl}_2 \cdot 6H_2O$  zugesetzt. Das Vol. wird auf  $70\text{ cm}^3$  gebracht,  $2\text{ g}$  Harnstoff zugegeben u. mit sek. Na-Phosphat als Puffer auf  $pH$  6,5 eingestellt. Der Nd. stellt ein protrahierend wirkendes Insulinpräp. dar. (Schwz. P. 236 349 vom 29/6. 1939, ausg. 1/6. 1945. D. Prior. 29/6. 1938. Zusatz zu Schwz. P. 227 032; C. 1944. I. 450.) KRANZ. 4809

Dieterich, Nuevo secretario de Farmacia. Barcelona: GiH. 1946. Ptas 66,—.

R. M. Gattefossé, H. M. Gattefossé, E. Mahler, H. Jonquères, M. Tabillon, Pommades et émulsions pharmaceutiques. Lausanne: F. Roth & Cie. 1946. (65 S.)

Serrano Ingerto, Lecciones de Farmacognosia General. Madrid: Camacho 1946. (374 S.) Ptas 65,—.

## G. Analyse. Laboratorium.

**B. W. Klimenok, Laboratoriumsröhrenofen für die Untersuchung katalytischer Prozesse nach der Strömungsmethode.** Es wird ein Röhrenofen aus Molybdänglas (ca.  $2,5\text{ cm}$  Durchmesser) beschrieben, der an seinem oberen Ende mit Zuführung für Katalysatoren die zu behandelnden Stoffe u. Regenerierluft aufweist, die am unteren Ende des Ofens abgeführt werden können. Der Ofen wird von außen elektr. geheizt u. gibt bei einer Gesamtlänge von  $60\text{ cm}$  über  $40\text{ cm}$  eine sehr gleichmäßige Temp., die sehr schnell, d. h. in ca.  $20-30\text{ Min.}$ , erreichbar ist. Der Ofen dient bes. für die Erprobung von Katalysatoren für die Erdölspaltung. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 19. 1231—32. 1946. Moskau, Erdölinst., Labor. für physikal. u. Kolloidchemie.) J. SCHMIDT. 5028

**F. Metzger**, *Die Bestimmung des Molekulargewichts frei verdampfender Teilchen*. Es wird eine elektr. Doppelwaage beschrieben, die die gleichzeitige Messung zweier, zueinander senkrechter Kräfte im Vakuum gestattet. Mit dieser Waage werden an im Hochvakuum verdampfenden Schichten Verdampfungsgeschwindigkeiten u. Verdampfungsdrucke gemessen. Aus diesen Größen ergibt sich bei bekannter Verdampfungstemp. das Mol.-Gew. der sich bei freier Verdampfung vom Festkörper ablösenden Teilchen. Te verdampft 2atomig; für die Atomzahl der Se-Moll. ergibt sich der Mittelwert  $5,6 \pm 0,4$ . Spektroskop. Verss. am freien, mol. Strahl bestätigen diese Ergebnisse.  $\text{HgCl}_2$  verdampft in Form von  $\text{HgCl}_2$ -Moll., wogegen sich vom verdampfenden  $\text{HgCl}$  die Dissoziationsprodd.  $\text{Hg}$  u.  $\text{HgCl}_2$  vom Kristall ablösen. Messungen am  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zeigen, daß  $\text{NH}_3$ - u.  $\text{HCl}$ -Moll. den verdampfenden Kristall verlassen, die im Dampf festgestellte, vollständige Dissoziation also schon auf der Kristalloberfläche eintritt. Den Gegensatz von freier Verdampfung u. Verdampfung im Gleichgewicht zeigt As; man findet mit der Doppelwaage eine mittlere Atomzahl von 2,6, wogegen der gesätt. As-Dampf prakt. 4atomig ist. (Helv. phys. Acta 16. 323—42. 1943. Basel, Univ., Phys. Anstalt.)

WESLY. 5044

**Howard A. Robinson**, *Die Auswertung von Farbzeiten mittels einer neuen Schwerpunktmethode*. Die Berechnung der Normalreizbeträge einer Körperfarbe nach der Gleichung

$$X = \int_0^{\infty} R \cdot \Phi_x d\lambda \quad (R = \text{Remissionsfunktion, } \lambda = \text{Wellenlänge, } \Phi_x = \text{Normalreizfunktion})$$

ist gleichbedeutend mit der Schwerpunktsbest. einer Kurve  $R = f(\lambda)$ , die mit der veränderlichen  $M \cdot \Phi_x(\lambda)$  belegt ist. Bei geradlinigen Kurven  $R$  liegt der Schwerpunkt auf der Geraden selbst bei einer Wellenlänge  $\lambda_s$ , die von der Richtung des geradlinigen Kurvenstückes unabhängig ist. Nach dem Verf. des Vf. wird nun der sichtbare Spektralbereich in mehrere (beispielsweise 4 gleich große) Einzelbereiche aufgeteilt, von denen die zugehörigen  $\lambda_s$  bestimmt werden. In jedem dieser Teilbereiche wird die auszuwertende Remissionsfunktion durch ein Geradenstück angenähert u. ihr jeweiliger Schwerpunkt festgestellt. Benachbarte Schwerpunkte werden nun in analoger Weise in einen einzigen Schwerpunkt zusammengefaßt, solange, bis ein einziger Schwerpunkt, der gesuchte Schwerpunkt der gesamten Remissionsfunktion, übrigbleibt. — Es werden Tabellen für die Lage der Schwerpunkte mit Unterteilungen des Spektrums (400 bis 700 m $\mu$ ) von 1 bis in 16 Teilbereiche angegeben (IBK-Syst., Normalbeleuchtungen A, B u. C). In einigen Rechenbeispielen wird gezeigt, daß die Schnellmeth. Ergebnisse mathemat. ausreichender Genauigkeit liefert. (J. opt. Soc. America 36. 270—77. Mai 1946. Lancaster, Pa., Armstrong Cork Co.)

HELLMIG. 5063

**Joseph Kaplan**, *Quelle verbotener Linien*. Es wird eine höchst intensive Laboratoriumsquelle für die verbotenen Linien von atomarem N u. O, die sich sogar für Demonstrationsverss. eignet, beschrieben. Es handelt sich um das Nachleuchten eines Gemisches von N u. O bei einem Druck von annähernd 100 mm. Während des Nachleuchtens, das rund 2 Min. dauert, sind in den ersten Sek. nach Unterbrechung der Entladung die verbotenen Linien relativ schwach, nachher sind die erlaubten Strahlungen verhältnismäßig schwach. Dabei ähnelt das Spektr. zuerst stark dem des Nordlichts, im zweiten Teil des Nachleuchtens dem des Nachthimmellichts. Die Bedeutung verbotener Linien für die Astrophysik, die Physik der oberen Atmosphäre u. die Photochemie, die möglichen Verwendungszwecke der beschriebenen Lichtquelle u. der Anregungsmechanismus der grünen Nordlichtlinie werden besprochen. (Physic. Rev. [2] 69. 133. 1. 15/2. 1946. Los Angeles, Univ. of California.)

SCHOENECK. 5063

**Geo. Glockler, John F. Haskin und Claire C. Patterson**, *Depolarisation von Ramanlinien*. Eine weitere Vereinfachung der Methode. Zur Messung der Depolarisationsfaktoren von RAMAN-Linien schlagen Vf. vor, vor dem Spektrographen zwei Polaroidfilme derart unterzubringen, daß ihre Berührungslinie  $45^\circ$  gegen die vertikale Achse des Spektrographen geneigt ist. Vorläufige Aufnahmen ergeben befriedigende Ergebnisse. (J. chem. Physics 12. 349. Aug. 1944. Iowa City, Ia., Univ., Dep. of Chem.)

GOTTFRIED. 5063

**Norman D. Coggeshall**, *Infrarotabsorptionszelle für Flüssigkeiten*. Beschreibung der aus Steinsalz bestehenden Zelle. (Rev. sci. Instruments 17. 343—44. Sept. 1946. Pittsburgh, Pa., Gulf Research & Development Co.)

GOTTFRIED. 5063

**P. P. Debye**, *Ein photoelektrisches Instrument für Streulichtmessungen und ein Differentialrefraktometer*. An Lsgg. polymerer Substanzen hat Vf. die mathemat. Zusammenhänge zwischen Lichtstreuung u. Teilchengröße in Lösungsmitteln entwickelt. (Vgl. C. 1948. I. 658.) Die Rechnung galt unter der Voraussetzung, daß der Partikeldurchmesser größer ist als  $\frac{1}{20}$  der zur Betrachtung benutzten Lichtwellenlänge, aber doch in deren Größenordnung bleibt. Bei der Berechnung der Teilchengröße aus der Intensität des Streulichts in den verschied. Winkelbereichen muß die Differenz bekannt sein, um die sich die Brechungs-



indices von Lsg. u. Lösungsm. unterscheiden. Bei  $M < 10000$  versagt die Meth., da die Differenzen zu klein werden. Vf. beschreibt die App. zur Streulichtmessung, bei der die Intensitäten des durchgehenden Lichtes u. des unter  $90^\circ$  gestreuten Lichtes durch Photozellen mit Verstärker gemessen werden. Zum Messen der Brechungsindexdifferenzen wurde ein mit monochromat. Licht beleuchteter Spalt in 190 cm Entfernung abgebildet. In den Strahlengang wurde eine rechtwinklige, mit dem Lösungsm. gefüllte Küvette gestellt. In der Küvette lag außerdem ein mit der Lsg. gefülltes Hohlprisma mit  $125^\circ$  Brechungswinkel. Unterschieden sich Brechungsindex von Lsg. u. Lösungsm., so wurde der Spalt an anderer Stelle als bei gleichem Brechungsindex abgebildet. Genauigkeit der Meth. ist besser als  $10^{-5}$ . Das Instrument zur Streulichtmessung wurde an Polystyrol-Lsgg. mit bekanntem Mol.-Gew. u. an Polyvinylestern erprobt. Änderungen der Mol.-Gew. beim Mahlen wurden untersucht, ebenso der Einfl. der Konzentration. Bei Polyvinyl-n-butyläther wurde die Beziehung zwischen innerer Viscosität  $\eta_i$  der Benzollsg. u. dem mittleren Mol.-Gew.  $M$  bestimmt zu:  $\eta_i = 0,365 \cdot 10^{-7} \cdot M^{1,45}$ . (J. appl. Physics 17. 392—98. Mai 1946. Easton, Pa., General Aniline and Film Corp.) ROEDER. 5063

**Ernest A. Brown**, *Nomographisches Verfahren für ein farbiges Zweikomponentensystem. Kupfer in einem Nickelplattierbad*. Die Aufgabe der colorimet. Analyse eines Syst. mit zwei farbigen Bestandteilen ergibt sich, wenn sowohl Prod. als auch Reagens farbig sind oder wenn außer der zu bestimmenden Substanz eine fremde mit dem farblosen Reagens ein farbiges Prod. gibt. Durch Messung der Lichtabsorption in zwei verschied. Spektralgebieten haben KOZELKA u. KLUCHESKY (C. 1942. I. 241) Pb nach der Dithizon- (Diphenylthiocarbazon-) Meth. bestimmt. Gegenüber ihrem Verf. besteht eine Verbesserung darin, daß man das Vol. der Schicht des organ. Lösungsm. konstant hält, während man zum Zweck der Eichung die Dithizonkonz. durch Verdünnung mit  $\text{CCl}_4$  variiert. Dieses Verf. wurde ausgeführt zur Best. von Cu-Spuren in Vernickelungsbädern, indem aus 0,1nHCl-saurer Lsg. durch Zugabe von verd. Dithizonlsg. in  $\text{CCl}_4$  die Cu-Dithizonverb. ausgeschüttelt wurde. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 493—95. 16/8. 1946.) METZNER. 5065

**Fr. Sierp und F. Fränsemeier**, *Messung des  $p_H$ -Wertes von Flüssigkeiten durch Farbmischungsanzeige*. Beschreibung eines neuen colorimet.  $p_H$ -Meßgerätes, des Meßvorganges u. von Betriebserfahrungen. (Z. Ver. dtsh. Ing. 86. 24. 10/1. 1942.) HABBEL. 5066

**Jacques Tonnelat**, *Untersuchung und Konstruktion eines Mikrocalorimeters. Anwendung auf den Wirkungsgrad der Photosynthese*. Ausführliche Beschreibung eines Mikrocalorimeters zur Messung von Wärmeerzeugung der Größenordnung  $20 \mu\text{W}$  (0,02 cal/Stde.). Das adiab. arbeitende Calorimeter besteht aus einem kleinen Behälter aus Messing u. Silber mit einer Wärmekapazität von 250 cal/Grad in einer auf einige mm Luftdruck evakuierten Hülle aus Kupfer, die sich in einem Wasserbad befindet. Die Temp. des Wasserbades wird mit einem  $\frac{1}{100}$ -Grad-Quecksilberthermometer gemessen, bei dem  $\frac{1}{1000}$  Grad mit Lupe noch ablesbar waren. Die erreichte Genauigkeit in der Messung von Wärmemengen betrug  $\pm 5 \mu\text{W}$ . Mit dieser App. untersuchte Vf. die Photosynth. durch Chlorophyll an Chlorella pyrenoidosa bei  $17^\circ$  im monochromat. grünen Licht mit einer Intensität von  $60 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ . Er erhielt für den Wirkungsgrad der Photosynth. einen Wert von 30%, d. h. für die Red. eines  $\text{CO}_2$ -Mol. werden 8 Quanten grünen Lichts benötigt. (Ann. Physique [11] 20. 601—35. Nov./Dez. 1945.) W. MAREE. 5084

**L. S. Mason**, *In Serie geschaltete Thermoelements in der Mikrocalorimetrie*. Zur Unters. der Thermodynamik von Lsgg. wird eine Thermoelementanordnung mit ca. 1000 Lötstellen beschrieben, die es gestattet, Wärmetönungen in der Größenordnung von 0,001 cal zu bestimmen. Bei einem Skalenabstand von 9 m beträgt die Empfindlichkeit  $0,25 \mu\text{grad}/\text{mm}$ , entsprechend  $2,5 \cdot 10^{-4}$  cal/mm bei dem benutzten Calorimeter. (Physic. Rev. [2] 65. 345—46. 15/6. 1944. Pittsburgh, Univ.) SCHÜTZA. 5084

**L. S. Mason**, *Eine Thermosäule zur Mikrocalorimetrie*. Es wird eine aus ca. 500 Einzel-elementen bestehende Thermosäule zur Calorimetrie der Verdünnungswärme verd. Lsgg. beschrieben. Bei einem Skalenabstand von 9 m beträgt die Empfindlichkeit  $0,25 \mu\text{grad}/\text{mm}$ , ca.  $2,5 \cdot 10^{-4}$  cal/mm entsprechend, da jede Hälfte des Calorimeters ca. ein Liter W. oder verd. Lsg. enthält. Messungen an NaCl-Lsgg. geben zufriedenstellende Verdünnungswärmen. (Rev. sci. Instruments 15. 205—07. Aug. 1944. Pittsburgh, Pa., Univ.) SCHÜTZA. 5084

**F. Löwe**, *Gewerbehygienische Anwendungen des tragbaren Gasinterferometers in chemisch-technischen Betrieben*. Literaturübersicht über die Anwendungsmöglichkeiten des seit langem bekannten (vgl. Physik. Z. 11. [1910.] 1047), tragbaren Gasinterferometers des Vf. (Abb. im Original). 1. Verlauf einer einzelnen Messung; 2. Messungen in Betriebsräumen zur Ermittlung der Konz. bekannter schädlicher Dämpfe u. zur Feststellung von deren räumlicher Verteilung (Lösungsbenzine; Xylol, Toluol u. Bzl. für Farben der Tiefdruck-

maschinenwalzen; Rohöldämpfe in Tankschiffen;  $\text{CO}_2$ ;  $\text{CH}_4$ ); 3. Luftunters. in Tiefdruckbetrieben. — 15 Literaturzitate. (Chemiker-Ztg. 68. 144—45. 16/8. 1944. Jena.) BARZ. 5088

**Dwight Williams, George S. Haines und F. D. Heindel**, *Ununterbrochene Bestimmung von Methylbromid in der Atmosphäre*. Man leitet den zu untersuchenden Luftstrom zusammen mit  $\text{H}_2$  durch ein auf über  $800^\circ$  erhitztes Quarzrohr, wobei das Methylbromid in  $\text{HBr}$  umgewandelt wird, löst den letzteren kontinuierlich in einem Wasserstrom u. mißt die elektr. Leitfähigkeit der  $\text{HBr}$ -Lösung. Auf diese Weise ist Methylbromid noch in einer Konz. von 0,0001% feststellbar. Bei Konz. bis zu 0,06% beträgt die Genauigkeit ca. 5%. Falls chlorierte KW-stoffe vorhanden sind, wird bei der Meth. der gesamte Cl- u. Br-Geh. der Luft gefunden. — In der gleichen Vorr. können chlorierte KW-stoffe bei Abwesenheit von bromierten KW-stoffen dadurch bestimmt werden, daß der Luftstrom nicht mit  $\text{H}_2$  versetzt, sondern mit W.-Dampf gesätt. wird. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 289—95. 19/5. 1945. South Charleston, Westvaco Chlorine Products Corp., Res. Dep.) NOUVEL. 5088

**Dwight Williams**, *Bestimmung von Methylbromid in geringer Konzentration in der Atmosphäre*. (Vgl. vorst. Ref.) Zur Best. von Methylbromid in Konz. von ca. 0,0001% in der Atmosphäre leitet man den zu untersuchenden Luftstrom durch ein auf  $950$ — $1000^\circ$  erhitztes Quarzrohr u. absorbiert das in dem Verbrennungsprod. enthaltene freie Br mittels einer verd.  $\text{NaOH}$ -Lösung. In dieser wird der Br-Geh. nach der Meth. von KOLT-HOFF u. YUTZY (C. 1937, II. 2038) nach erfolgter Oxydation mit  $\text{NaClO}_4$  auf jodometr. Wege bestimmt. Die Genauigkeit des Verf. beträgt bei niedriger Konz. ca. 2%. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 295—97. 19/5. 1945.) NOUVEL. 5088

**C. E. Nielsen und K. B. De Ome**, *Kontrolle von Glykoldampfkonzentration in Zimmerluft*. Die vorgeschlagene Meth. beruht auf der Tatsache, daß durch Glykoldampf in einer WILSONschen Nebelkammer die für die Kondensation von Luft notwendige Expansion herabgesetzt wird. (Physic. Rev. [2] 66. 159. 1/15. 9. 1944. Univ. of California, Dep. of Phys., u. Div. of Veterinary Sci.) GOTTFRIED. 5088

#### a) Elemente und anorganische Verbindungen.

**Max Hollander und William Rieman III**, *Titration von Borsäure in Gegenwart von Mannit*. Der Verbrauch von  $\text{NaOH}$  zur Titration von Borsäure mit Phenolphthalein als Indicator liegt dem potentiometr. ermittelten Äquivalenzpunkt am nächsten, wenn Mannit in großem Überschuß u. in einer Konz. von ca. 0,35 Mol/Liter vorhanden ist. Auch die Empfindlichkeit (mehr als 3  $\text{pH}$ -Einheiten/ml 0,045N  $\text{NaOH}$  auf 100 ml Lsg.) ist dann recht groß. (Ind. Engng. Chem. analyt. Edit. 17. 602—03. Sept. 1945.) BLUMRICH. G 258

**W. Stross und G. H. Osborn**, *Die photometrische Bestimmung von Beryllium in Gegenwart von Aluminium mit p-Nitrobenzolzaoorcin, besonders hinsichtlich der Bestimmung von Beryllium in Aluminium und seinen Legierungen*. Vff. bestimmen Be in Al u. Al-Legierungen photometr. mit p-Nitrobenzolzaoorcin in geeigneter alkal. Lösung. Sie verwenden das PULFRICH-Photometer oder das SPEKKER-Absorptionsmeter. Die Farbe schlägt von hellgelb auf Zugabe von Be auf rötlichbraun um. Das Optimum an Absorption liegt bei den Wellenlängen 488 bzw. 525  $\text{m}\mu$ . Die Färbung des Be-Farbkomplexes ist  $\text{pH}$ -abhängig. Es wird empfohlen, in gepufferter Lsg. zu arbeiten u. als Vergleichslsg. die Reagenslsg. ohne Be zu benutzen. Die Färbung tritt sofort auf u. ist ziemlich beständig, die Temperaturabhängigkeit der Extinktion äußert sich so, daß mit steigender Temp. die Extinktion um 0,005 je Grad fällt. Die dargestellten Eichkurven zeigen keinen geraden Verlauf, da bei höheren Be-Gehh. der Überschuß an Reagens ungenügend ist. Trotzdem sind sie gut reproduzierbar. Da in alkal. Medium gearbeitet wird, ist mit Störungen nur durch Zn, Al, Cu u. Si zu rechnen. Al zeigt bis zu Gehh. von 240 mg in 25 ml Lsg. keinen Einfluß. Zn stört bis zu Gehh. von 3,3 mg/25 ml Lsg. nicht. Über diesem Betrag wird es als Sulfid abgetrennt. Cu muß entfernt werden, Si wird vorher abgetrennt. (J. Soc. chem. Ind. 63. 249—51. Aug. 1944.) ENDRASS. G 281

**E. G. Bobalek und S. A. Shrader**, *Die Bestimmung von Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff in Magnesiumlegierungen*. Die Entfernung von Wasserstoff, Kohlenoxyden u. Spuren von Stickstoff aus Mg-Legierungen wird nach 3 Methoden (Extraktion durch ein inertes Gas, Vakuumextraktion u. elektr. Entgasung durch Ionenbombardement) untersucht. Die Zuverlässigkeit der Extraktionsmethoden wird für C u. H durch Mikroverbrennung, für N durch Mikro-KJELDAHL-Best. überprüft. Die Ergebnisse aller Methoden stimmen überein. Bei der Best. von H wird mit den Extraktionsmethoden die größere Genauigkeit erzielt; die Genauigkeit der C-Best. nach der Verbrennungsmeth. oder der N-Best. nach KJELDAHL wird jedoch von keiner der Extraktionsmethoden erreicht. — Einzelheiten über App. u. Verf. im Original. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 544 bis 553. Sept. 1945. Midland, Mich., Dow Chemical Co.) GEDSCHILD. G 282



**C. H. Wood**, *Die spektrographische Bestimmung von Calcium in Gegenwart großer Mengen von Magnesium*. Vf. bestimmt in Mg-reichem Material mit 2—8% CaO funkenpektrograph. den Ca-Gehalt. Er benutzt das von SCHEIBE u. RIVAS (Z. angew. Chem. 49. [1936.] 443) beschriebene Verf. der Tränkung poröser Kohleelektroden mit der Prüflösung. Als Hilfsspektr. wird die Ni-Linie  $\lambda = 3101 \text{ \AA}$ , die der Ca-Linie  $\lambda = 3158,9 \text{ \AA}$  am günstigsten liegt, aufgenommen. Es wird eine Vorfunkzeit von 90 Sek. empfohlen, eine Aufnahmefunkzeit von 40 Sekunden. Die Elektroden werden nach der Absorption der Prüflsg. bei  $150^\circ$  eine Std. getrocknet. Der durchschnittliche Fehler beträgt  $\pm 2,5\%$ . (J. Soc. chem. Ind. 63. 253—56. Aug. 1944.) ENDRASS. G 283

**H. N. Ray**, *Die Verwendung von Titan(III)-chlorid zur Bestimmung von Blei in Bleisalen und gewissen Kupferlegierungen*. Die salpetersaure Lsg. des Bleis wird mit Ammoniak neutralisiert u. aus der essigsauren Lsg. das Blei mit  $K_2CrO_4$  gefällt. Den abfiltrierten u. mit W. gewaschenen Nd. von  $PbCrO_4$  löst man in kalter HCl (1 + 1) u. titriert das Chromat mit  $TCl_3$  unter Verwendung von Diphenylamin als Indicator. Zur komplexen Bindung des Eisens setzt man vor der Chromatfällung die 5—7fache Menge Citronensäure zu. Die Meth. eignet sich sowohl zur Best. des Bleis in Salzen als auch in Messing. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 4. 111—12. 1941. Idapore, Bengalien.) ENSSLIN. G 328

**Roland Rynninger**, *Eine Methode der spektrographischen Analyse niedriglegierter Stähle*. Mit einem HILGER-Spektrographen E 478 werden mittels Quarzoptik im Gebiet 2480—3555 Å mit Hochspannungsfunken („Resonanzfunkenaggregat“) niedriglegierte Stähle vom Cr-Ni-Mo-Typ untersucht. Gegenüber einem Kohlestab von 3,5 mm Durchmesser werden bei einem Abstand von 4 mm Probeelektroden mit 20 mm<sup>2</sup> Oberfläche verwendet. Für die einzelnen Elemente werden folgende Linienpaare (in Klammern: Konzentrationsbereich in %) benutzt: Cr 3118,65/Fe 3116,59 (0,2—2,5 ohne Ggw. von V), Cr 3408,77/Fe 3413,14 (0,4—2,5 bei Ggw. von V), Cr 2862,57/Fe 2876,80 (0,2—1,5 bei Ggw. von V), Ni 3101,55/Fe 3100,67 (0,7—7), Mo 2816,15/Fe 2813,61 (0,15—1,5 bei Al < 0,5), Mn 2933,06/Fe 2936,91 (0,1—1), Si 2881,58/Fe 2874,18 (0,05—1, hohe Gehh. an V u. Cr stören Fe-Linie), Cu 3273,96/Fe 3271,00 (0,05—0,5). Gegenseitige Störung von Mn u. Si wird nicht beobachtet, auch Mo, Cr u. Ni stören bei Si u. Mn nicht. Die eingehende Unters. der Fehlerquellen ergibt, daß die erzielbare Genauigkeit einem mittleren Fehler in der Einzelbest. von 2,5—3% entspricht, der hauptsächlich durch die Unvollkommenheit der photograph. Platten bedingt ist. Die Meth. ergibt eine bedeutende Zeitersparnis. (Jernkontorets Ann. 129. 1—31. 1945. Stockholm, Metallog. Inst.)

R. K. MÜLLER. G 354

**S. D. Steele**, *Bestimmung des Stickstoffs in weichem Stahl nach einer Halbmikromethode*. Zur Best. des N-Geh. löst man 0,5 g der Probe (N-Geh. bis zu 0,020%) oder 0,25 g (N-Geh. bis zu 0,040%) in einem KJELDAHL-Kolben in genau 10 cm<sup>3</sup> HCl (1:1) u. erwärmt bis zur vollständigen Lsg. auf dem Wasserbad. Nach Abkühlung wird 1 cm<sup>3</sup> NaOH-Lsg. zugesetzt, erhitzt u. ca. 15 cm<sup>3</sup> mit Wasserdampf abdestilliert. Das Destillat wird auf 25 cm<sup>3</sup> mit dest. W. verd., 1 cm<sup>3</sup> NESSLERs Reagens zugesetzt u. auf 50 cm<sup>3</sup> mit W. aufgefüllt. Nach kurzem Stehen wird colorimetriert u. die erhaltene Färbung mit der von Standardlsgg. (aus  $NH_4Cl$  hergestellt) verglichen. (Iron and Steel 17. 669—70. Nov. 1944.)

GOTTFRIED. G 354

**Olof Rydberg**, *Schnellmethoden für die Bestimmung von Phosphor und Schwefel in Eisen und Stahl*. Die P-Best. in Stählen kann bei einer Genauigkeit von 0,0005% erheblich beschleunigt werden, wenn man den  $NH_4$ -P-Molybdat-Nd. durch einen Glasfiltertiegel filtriert, mit NaCl-Lsg. wäscht, in  $NH_4OH$  löst, die Lsg. ansäuert, dann  $KSCN$  u.  $SnCl_2$  zusetzt; die der Mo-Menge entsprechende Rotfärbung wird colorimetr. mit einem Stahl von bekanntem P-Geh. verglichen oder die Extinktion photometr. bestimmt u. der P-Geh. aus einer Eichkurve ermittelt. — Zur S-Best. wird eine Stahlprobe von 1 g bei  $1200$ — $1300^\circ$  im  $O_2$ -Strom verbrannt, die Verbrennungsgase werden in dest. W. eingeleitet u. dessen Leitfähigkeit, die dem gelösten  $SO_2$  proportional ist, mit Widerstandsbrücke gemessen. Bei hochlegierten Stählen muß höhere Verbrennungstemp. angewandt u. gegebenenfalls Flußmittel zugesetzt werden. Dauer der Analyse 2—3 Min., Genauigkeit ca. 0,0005% S. (Jernkontorets Ann. 129. 32. 1945.)

R. K. MÜLLER. G 354

**E. Hammarberg und G. Phragmén**, *Über die Bestimmung des Aluminiumgehaltes im Stahl*. Die Best. von Al im Stahl, bes. als Zusatz zur Verzögerung des Austenitkornwachstums, erfordert die Trennung von Al u. Al-Oxyd u. des Al von einem großen Fe-Überschuß. Aus bekannten, eingehend diskutierten Analysenverff. ist eine genaue u. möglichst arbeitssparende Meth. für unlegierten u. niedriglegierten Stahl entwickelt worden. Durch Auflösen der Stahlprobe in verd.  $H_2SO_4$  werden Al u. Al-Oxyd getrennt. Die Abtrennung der Hauptmenge des Fe vom Al erfolgt durch Elektrolyse mit Hg-Kathode in der einfachen Anordnung von MORSING (C. 1937. II. 1053). Nach der Elektrolyse wird aus der

Lsg., die mittels Essigsäure-Acetat-Puffer schwach sauer gehalten wird, das Al als Phosphat gefällt, während Mn, Fe, das durch Thiosulfatzusatz vor der Fällung red. wird, u. gegebenenfalls Spuren Ni u. Co gelöst bleiben. Der Phosphat-Nd. wird in HCl gelöst. Vanadin u. Titan sowie die letzten Spuren Fe werden — nach Oxydation der Lsg. mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> — mittels Kupferron gefällt. Durch Eindampfen mit HClO<sub>4</sub>, die gleichzeitig den Kupferronüberschuß zerstört u. das noch in Lsg. befindliche Cr in die 6wertige Form oxydiert, wird Kieselsäure in schwerlös. Form abgeschieden. Schließlich wird das Al nochmals aus schwach saurer Lsg. als Phosphat gefällt, das gegläht u. gewogen wird. Die geglähte Fällung besteht aus AlPO<sub>4</sub> mit 22,11% Al. — Der beim Lösen der Stahlprobe in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ungelöst bleibende Rückstand (Al-Oxyd) wird durch Schmelzen mit Al-freiem Borax u. Soda aufgeschlossen, die Schmelze in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst u. die Analyse wie bei der durch Lösen des Stahls erhaltenen Lsg. fortgesetzt, jedoch unter Weglassung der Elektrolyse. — Das Verf., einige Jahre parallel mit der spektrograph. Al-Best. angewandt, ergab sehr gute Übereinstimmung mit dieser. (Jernkontorets Ann. 127. 608—22. 1943.)

V. DECHEND. G 354

Ralph O. Clark, *Nachweis von Rost. Methode zur Untersuchung von Oberflächenmieder-schlägen auf Eisen und Stahl.* Die im folgenden beschriebene Meth. zum Nachw. von Rost eignet sich speziell für Oberflächen von Ferrolegierungen, die durch ein Schmiermittel verunreinigt sind. Zur Ausführung des Nachw. wird ein photograph. Papier mit Na-Thio-sulfatlsg. fixiert, 30 Min. in fließendem W. gewaschen u. hierauf 6 Min. in eine Lsg. getaucht, die 125 cm<sup>3</sup> 3% ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 100 cm<sup>3</sup> 3% ig. NH<sub>4</sub>OH u. 775 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O enthält. Hierauf wird 10 Min. gewaschen u. getrocknet. Das trockene Gelatinepapier wird mit W. angefeuchtet, auf die zu untersuchende Oberfläche unter leichtem Druck aufgelegt u. nach 15—30 Sek. entfernt. Hierauf wird das Papier in eine 10% ig. HCl-Lsg. getaucht, die 0,05% Kaliumferrocyanid enthält. Bei Vorhandensein von Rost bildet sich auf dem Papier eine Färbung von Preußisch-Blau. (Iron and Steel 17. 679. Nov. 1944.) GOTTFRIED. G354

Clark Goodman und George A. Thompson, *Autoradiographie von Mineralien.* Die  $\beta$ -Strahlen von künstlich radioakt. Elementen kann man zu autoradiograph. Unters. benutzen. Vff. berichten über entsprechende Unters. an Mineralien, die Mn, Au, Cu, W, P, K, Ba, Na u. As enthalten. Das zu untersuchende Mineral wurde auf einer Seite eben angeschliffen u. diese Schliffstelle mit langsamen Neutronen aus einem Cyclotron bombardiert. Die beschossene Fläche wurde auf eine photograph. Platte gelegt u. dort verschieden lange belassen. Auf den erhaltenen Radiographien erscheinen die akt. Stellen der Mineralfäche als dunkle Gebiete, während relativ klare Stellen den inakt. Stellen entsprechen. Wenn 2 oder 3 Elemente gleichzeitig zu der Aktivität beitragen, dann kann diese oft aufgelöst werden, wenn die Halbwertszeiten verschieden sind u. die Zerfallsmessungen über einen längeren Zeitraum hin durchgeführt werden. Es wurden Messungen durchgeföhrt an Zinkerz von der EDWARDS-Grube, norweg. Magnetit, Chalkopyrit, Wolframit, Golderz, Apatit, Perthit, Arsenopyrit, Willemit u. manganhaltigem Schiefer. Die einzelnen Radiographien sind wiedergegeben. (Amer. Mineralogist 28. 456—62. Juli/Aug. 1943. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.) GOTTFRIED. 5290

M. Vendel, *Ein Verfahren zur Bestimmung der Lichtbrechung silicatischer Tonminerale vom Montmorillonit-Nontronittyp.* Es wird ein Verf. beschrieben, bei dem — nach verschied. Verss. — das Tonmineral nach 48std. Lagerung in einem Thermostaten bei 15—20° zur Best. der Lichtbrechung in Petroleum- $\alpha$ -Monobromnaphthalin-Gemische eingebettet wird. (Kgl. ung. Palatin-Joseph-Univ. techn. u. Wirtschaftswiss., Fak. Berg-, Hütten- u. Forstwes. Sopron, Mitt. Berg- u. hüttenmänn. Abt. 15. 330—43. 1943.)

G. RICHTER. 5292

Lopez de Azcona, *Analisis espectroquimico de Cobre en algunas aleaciones ligeras industriales.* Madrid: I. N. T. A. 1946. (53 S.)

Pieri, *Chimica Applicata Analitica e Volumetrica per Istituti Tecnici e Geometri.* 2a Ed. Mailand: Hoepli. 1946. (224 S.) L. 220,—.

P. E. Wenger et R. Duclert, *Union internationale de chimie: Réactifs pour l'analyse qualitative minérale. 2e Rapport de la Commission Int. des réactions et réactifs analytiques nouveaux (1937—1943).* Basel: Wepf & Co. 1945. (304 S. m. 3 Abb.) sfr. 28,—.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

Hans Neuhoefler, Wien, Österreich, *Dichtungspaste für Luftschläuche von Preßluftbereifungen.* Korkmehl wird in W. (2 Tage) aufgequollen u. mit gegen Frost schützenden u. das Eintrocknen verhindernden Mitteln (Glycerin, Glykol) vermengt, alsdann pulverisierter Kautschuk u. eine Leimlsg. zugegeben u. das Ganze verrührt. In das Gemisch wird



in W. gelöster Tragant u. eine Lsg. von  $\text{NH}_4 \cdot \text{CNS}$  eingerührt. (Schwz. P. 234 789 vom 11/3. 1943, ausg. 16/2. 1945.)  
BRÄUNINGER. 5813

**Solvay & Cie.**, Belgien, *Vermeidung der Abscheidung von inkrustierenden Substanzen aus übersättigten Lösungen*, z. B. aus  $\text{NaCl}$ -Sole, durch Überleiten der Lsg. durch eine Schicht, welche aus einem Stoffgemisch besteht, das den in der Lsg. enthaltenen Inkrustenstoffen entspricht. — Z. B. wird eine  $\text{NaCl}$ -Lsg., welche mit  $\text{CaSO}_4$  übersätt. ist, mit einem Kristallagglomerat von  $\text{CaSO}_4$  oder  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  in innige Berührung gebracht. — Man kann auch die an den Kesselwänden oder in Rohrleitungen abgeschiedenen Inkrustenstoffe als Adsorptionsmittel verwenden. (F. P. 900 510 vom 10/12. 1943, ausg. 2/7. 1945. Belg. Prior. 24/7. 1943.)  
M. F. MÜLLER. 5819

**Giovanni Rossi**, Mailand, *Zerstäubungsverfahren*. Fl., die Teilchen in solcher Menge u. von solcher Größe suspendiert enthalten, daß diese die Düsen der üblichen Zerstäubungsapp. in kurzer Zeit verstopfen würden, läßt man in dünnem Strahl auf die Spitze eines Kegels herabfließen oder herabstropfen, der sich in einem Rohr befindet, das einen etwas größeren Durchmesser als die Grundfläche des Kegels hat. Zwischen dieser u. den Rohrwänden wird ein kräftiger Gasstrom nach oben geblasen, der die dünne Flüssigkeitsschicht auf dem Kegelmantel zerstäubt. Das Ausflußrohr muß unmittelbar über der Kegelspitze enden. (Schwz. P. 243 093 vom 4/12. 1942, ausg. 16/11. 1946. It. Prior. 4/12. 1941.)  
KALIX. 5821

**Elmir Silaghi**, Frankreich Rhone, *Herstellung von Emulsionen* unter Zusatz von verflüssigter Hefe aus Bier u. dgl., die gegebenenfalls vor oder während der Emulgierung längere Zeit gekocht wird. — Z. B. mischt man geschmolzene Wachse mit einem Lösungsm. u. der verflüssigten Hefe u. kocht die M. 30—90 Minuten. — Verwendung für die *Herst. von Bohnerwachsen, Wachsen, emulgierten Leimen, Lacken, Anstrichfarben usw.* (F. P. 902 313 vom 7/9. 1943, ausg. 28/8. 1945.)  
DONLE. 5825

**Émile Clair**, Frankreich (Loire), *Herstellung ternärer Lösungen von gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen*. Man stellt zunächst ein tern. Gemisch, das die KW-stoffe, z. B. Vaselineöl; ferner Methenalkohole, wie  $\Delta^1$ -Menthenol-(8),  $\Delta^1$ -Menthenol-(3),  $\Delta^2$ -Menthenol-(1); sowie Fettsulfonate (Sulfooleate, Sulforicinate, Sulfolaurate u. dgl.) enthält, her, worauf man das  $p_{\text{H}}$  u. das  $r_{\text{H}}$  (Oxydoreduktionsvermögen) durch Zugabe einer Base ( $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ , Triäthanolamin) u. gegebenenfalls eines Reduktionsmittels ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) auf die geeigneten Werte einstellt. Beim Verdünnen der M. mit W., das Na-Salze von Fett- oder Harzsäuren enthält, entsteht je nach dem  $p_{\text{H}}$  eine klare oder milchige Zubereitung. Die Konz. kann 1—300 g/Liter betragen. — Verwendung in der *pharmazeut., kosmet., Riechstoff-, Textil-, Lederindustrie*; als *Schneideöle bei der Metallbearbeitung usw.* (F. P. 908 961 vom 26/7. 1944, ausg. 24/4. 1946.)  
DONLE. 5825

**August Klemme**, Deutschland, *Trennung fester Körper von Flüssigkeiten*. Zur Zurückhaltung fester Stoffe aus in Bewegung befindlichen Fl. wird eine Serie von etwas geneigten Sieben benutzt, bei denen sich unmittelbar unter jedem einzelnen Sieb ein Leitblech befindet, das etwas stärker geneigt als das Sieb ist, u. verhindern soll, daß die Fl. die Siebfläche senkrecht passiert. Sie soll vielmehr in einem spitzen Winkel hindurchlaufen, so daß dadurch die abgeschiedenen festen Stoffe nach der am Siebrande befindlichen Auffangrinne getrieben werden. (F. P. 897 030 vom 6/8. 1943, ausg. 9/3. 1945. D. Prior. 20/6. 1942.)  
KALIX. 5829

**Oliver United Filters Inc.**, Oakland, Calif., übert. von: **Carroll M. Stanley**, Summit, N. J., V. St. A., *Filterverfahren*. Der auf einer rotierenden Filtertrommel niedergeschlagene Filterkuchen wird von einem Blechstreifen bedeckt. Der Blechstreifen wird quer zur Umlaufrichtung der Trommel hin- u. herbewegt; durch die Vibration wird der Filterkuchen leicht angepreßt u. dadurch zusätzlich entwässert. Zur vibrierenden Bewegung der Blechstreifen dient ein Elektromotor von ca.  $\frac{1}{4}$  PS. (A. P. 2 377 189 vom 5/10. 1943, ausg. 29/5. 1945.)  
HOLM. 5831

**United States of America**, übert. von: **Elbert C. Lathrop** und **Samuel L. Aronovsky**, Peoria, Ill., V. St. A., *Adsorptionsfilterherstellung*. Die bes. aus  $\text{SiO}_2$  bestehende Asche aus kurzfasrigen landwirtschaftlichen Rückständen, wie *Reis- u. Gerstenstroh*, wird durch abwechselnde Alkali- u. Säurebehandlung aktiviert. Die weiche M. wird mit längeren Holzcellulosefasern gemischt u. aus dem Gemisch werden Handstücke des Filters geformt u. getrocknet. Die Filterkörper sind äußerst feinporig bei guter Luftdurchlässigkeit, sie adsorbieren die feinsten Staub- u. Rauchteilchen u. eignen sich bes. für Gasmaskenfüllungen. (A. P. 2 372 437 vom 26/6. 1943, ausg. am 27/3. 1945.)  
HOLM. 5831

**Aschaffburger Zellstoffwerke Akt.-Ges.**, Deutschland, *Druckregelung für kontinuierlich arbeitende Filter*. Die regelmäßig auftretenden Druckschwankungen in Zellen-

u. rotierenden Filtern, die auf wechselnde Wasserzufuhr zurückzuführen sind, können dadurch beseitigt werden, daß die Fl. dem Verteilerkopf des Filtrierapp. durch eine besondere Hilfsvorr. zugeführt wird, die den Druck konstant hält. Diese besteht im wesentlichen aus einem in die Zuflußleitung eingeschalteten Zwischenbehälter, in der das Zuführungsrohr radial mündet, während der Abfluß unten am Boden erfolgt. Außerdem ist ein Luftzuführungsrohr zur Druckregelung vorgesehen. (F. P. 894 023 vom 15/4. 1943, ausg. 12/12. 1944. D. Prior. 16/11. 1942.) KALIX. 5831

John William Tills, Upton, Wirral, John B. Lovatt, Hoylake, und Frank C. Potts, Upton, Wirral, England, *Herstellung eines hohen Vakuums*. Das auszupumpende Glasrohr wird zunächst an eine Hochvakuumpumpe angeschlossen. Wenn der Druck niedrig genug ist, wird das restliche Gas durch Röntgenstrahlen ionisiert u. die Ionen von den Elektroden in einem hochgespannten elektrostat. Feld angezogen. Nach ihrer Wiedervereinigung werden sie der Hochvakuumpumpe wieder zugeführt. (A. P. 2 404 997 vom 9/2. 1944, ausg. 30/7. 1946. E. Prior. 12/11. 1943.) HOLM. 5843

Parry Borgstrom, Washington, D. C., V. St. A. *Herstellung eines Gasabsorptionsmittels*. LiOH-Hydrat wird mit 20% seines Gewichts 20% ig. Na-Silicatlg. als Bindemittel vermischt, verformt u. erhitzt, um das W. abzutreiben. Die M. ist hart u. wird nicht klebrig. Zerkleinert füllt es den Inhalt des Absorptionsbehälters, so daß durchgeleitetes Gas mit dem Absorptionsmittel in Berührung kommt; es dient bes. zum Absorbieren von CO<sub>2</sub> u. Wasserdampf aus Gasen an Stelle von Natronkalk. (A. P. 2 395 842 vom 14/7. 1930, ausg. 3/3. 1946.) HOLM. 5849

Carbonisation & Charbons Actifs, Frankreich, *Abtrennen schwer adsorbierbarer Gase*. Das Abtrennen schwer adsorbierbarer Gase, wie CO<sub>2</sub>, Äthan, Äthylen mit Methan, CO, H oder CO u. Methan mit H, führt man in der Weise durch, daß man, wenn diese Gase noch bei gewöhnlicher Temp. u. unter n. oder schwach erhöhtem Druck kondensierbare Dämpfe enthalten, diese Dämpfe vorher mit den üblichen Adsorptionsmitteln entfernt u. dann die verbleibenden schwer adsorbierbaren Gase auf Adsorptionsmittel einwirken läßt, die reich an Poren sind, die kleiner sind als bei dem für die Abtrennung der Dämpfe verwendeten Adsorptionsmittel. Die Abtrennung der Bestandteile kann nach Belieben in verschied. Ausführungsformen vorgenommen werden: 1. Adsorption unter n. oder schwach erhöhtem Druck, Desorption erfolgt ohne Temperaturerhöhung, aber unter Druckverminderung, oder unter Temperaturerhöhung mit oder ohne Druckverminderung. 2. Adsorption unter stark erhöhtem Druck, Desorption erfolgt unter einem Druck, der unterhalb des Adsorptionsdruckes liegt, oder sogar unter vermindertem Druck, aber ohne wesentliche Erhöhung der Adsorptionstemperatur. (F. P. 898 969 vom 19/6. 1943, ausg. 14/5. 1945.) ROICK. 5849

Siemens-Lurgi-Cottrell-Elektrofilter-Ges. m. b. H. für Forschung u. Patentverwertung, Berlin-Siemensstadt, Deutschland, *Staubionisationsfreies Elektrofilter für Gasreinigung*. Um bei Gleichspannungselektrofiltern beim Abscheiden nicht- oder schlechtleitender Staubeilchen an den Niederschlags Elektroden Funkendurchschläge in den Staublagerungen, die durch deren Aufladung entsprechend der Polarität der Sprühelektroden hervorgerufen werden, ebenso wie Sprührückentladungen im Gas zu verhindern, wird entweder die Polarität der Sprühelektroden fortlaufend gewechselt oder es werden gleichzeitig 2 Gruppen von Sprühelektroden mit verschied. Polarität einer isolierten oder geerdeten gitterförmigen Niederschlags Elektrode gegenübergestellt. Es bilden sich dann dort Staubschichten mit Ladungen verschied. Polarität, die sich gegenseitig neutralisieren. Hierdurch bleibt auch die Struktur des Staubes lockerer, so daß er sich nur in dünnen Schichten ansetzt u. leichter abfällt. (F. P. 894 724 vom 20/3. 1944, ausg. 4/1. 1945. D. Prior. 21/3. 1941.) KLEIN. 5851

Aktiebolaget Svenska Fläktfabriken, Schweden, *Fällungselektrode für elektrische Gasreinigungsfiler*, im wesentlichen dad. gek., daß der Querschnitt der Elektrode die Form des Buchstaben „Y“ hat. Die Elektrode ist im Gasstrom so angeordnet, daß ihr gegabelter Teil im entgegengesetzten Sinn zur Gasrichtung verläuft u. eine Art Ablaufrinne für den Staub bildet. Das elektr. Feld zwischen Fällungs- u. Emissionselektrode ist annähernd radial zu dieser. — Zeichnungen. (F. P. 911 017 vom 24/5. 1945, ausg. 26/6. 1946. Schwed. Prior. 29/12. 1943.) DONLE. 5851

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, übert. von: Arthur C. Pabst, Kew Gardens, und John H. Prall, Lynbrook, N. Y., V. St. A., *Kühlmittel für Brennkraftmaschinen*, bestehend aus einer wss. Emulsion von Paraffinwachs, welche mit einer fettsauren Seife stabilisiert worden ist. Die Emulsion enthält ca. 0,1—5,0% Wachs. Sie besitzt keine korrodierende Wrkg. gegen Metalle, wie Stahl oder Aluminium. — Eine Emulsion enthält z. B. 40(%) Paraffinwachs, 6 fettsaure Triäthanolaminseife u. 54 Wasser. (A. P. 2 318 558 vom 7/8. 1940, ausg. 4/5. 1943.) M. F. MÜLLER. 5859



**Gebrüder Bühler**, Uzwil, St. Gallen, Schweiz, *Kontinuierliches Extrahieren von Schüttgut*. Das Schüttgut wird durch ein Fördermittel in ununterbrochen fortlaufendem Strom unter Beibehaltung der gegenseitigen Lage der einzelnen Partikel, Körner, Schnitzel usw. des Extraktionsgutes durch einen geschlossenen, schachtförmigen Extraktionsbehälter wenigstens streckenweise in der Höhenrichtung fortbewegt u. über eine Teilstrecke seines Förderweges der Einw. eines fl., etwa parallel zur Bewegungsrichtung des Extraktionsgutes durch den Schacht fließenden Extraktionsmittels unterworfen. Dabei wirkt das Extraktionsgut gleichzeitig als Filtriermittel für die Extraktlösung. Geeignet zum Extrahieren von Harz oder äther. Ölen oder von Holzstoff aus zerklünnertem Holz. (Schwz. P. 238 141 vom 6/10. 1942, ausg. 16/10. 1945.) NEBELSIEK. 5863

**Glanzstoff-Courtaulds G. m. b. H.**, Deutschland, *Verbesserung der Haltbarkeit von Dialysemembranen* aus Baumwolle, Jute, Leinen oder Papier durch Verwendung von O<sub>2</sub>-freiem W. durch Zusatz von 10–30 mg/Liter lösl. Sulfite, z. B. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. (F. P. 906 127 vom 26/7. 1944, ausg. 24/12. 1945. D. Prior. 24/7. 1943.) SCHINDLER. 5863

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt/M., *Fraktionierte Destillation einer Flüssigkeit*. In einer Kolonne mit abwechselnd übereinander angeordneten, feststehenden u. umlaufenden Böden wird die tangentielle Bewegung der Fl. auf den festen Böden mittels Leitflächen in eine nach der Bodenmitte gerichteten Bewegung umgelenkt. Zwecks Erzielung eines Druckgewinnes werden die Dämpfe nach oben beschleunigt. (Schwz. P. 236 575 vom 7/8. 1943, ausg. 2/7. 1945. D. Prior. 15/6. u. 11/8. 1942.) STEIL. 5865

**Sidney G. Noble**, Oak Park, und **William L. Wolgemuth**, La Grange, Ill., V. St. A., *Selbsttätige Regelung der Konzentration von Lösungen, besonders alkalischen Waschlösungen*. Eine wechselstromgespeiste WHEATSTONEsche Brücke, in deren einem Schenkel zwei in die Lsg. eintauchende Elektroden liegen, löst über eine gittergesteuerte Gasentladungsröhre beim Absinken der Lösungskonz. unter den n. Wert den Zufluß von Konzentrat so lange aus, bis wieder der Normalzustand u. damit Brückengleichgewicht erreicht ist. Der Konzentratzufluß wird durch elektromagnet. Steuerung des Frischwasserspeiseventils eines mit den erforderlichen Chemikalien angefüllten Hilfsbehälters geregelt, der sich durch einen Überlauf in den die Lsg. enthaltenden Hauptbehälter an einer von den Meßbrückenelektroden entfernten Stelle entleert. Überregeln wird durch absatzweises Einschalten des Speiseventilsteuerverkres nach jeweils einer neuen Konzentrationsmessung mittels eines motorbetriebenen Schaltwerkes verhindert. Zwei verschiedenfarbige Signallampen zeigen dabei den jeweiligen Arbeitszustand der Anlage an. — Zeichnung. (A. P. 2 377 363 vom 28/7. 1941, ausg. 5/6. 1945.) KLEIN. 5889

### III. Elektrotechnik.

**Deutsche Edelstahlwerke Akt.-Ges.** (Erfinder: Wilhelm Zumbusch), Deutschland, *Aus Metallpulvern gepreßte Magnete* mit synthet. Harzen als Bindemittel erhalten im Vgl. zu Magneten aus dem gleichen Metall in massivem Zustande erhöhte Remanenz (über 800 Gauß) u. Koerzitivkraft (über 450, meist über 550 Oe) u. andere verbesserte magnet. Eigg., wenn zu ihrer Herst. härtbare Legierungen aus Ni + Fe + Al + Co oder Fe + Ni + Al + Co + Ti verwendet werden, z. B. solche aus 16–18(%) Ni, 19–20 Co, 7–9 Al, 2–3 Ti u. 2–3 Cu. Vor dem Magnetisieren erhalten die Legierungen eine therm. Behandlung wie folgt: Erhitzen auf 1200–1240°, Abkühlen mit Preßluft, 2 Std. auf 600 bis 650° erwärmen, 3–6 Std. auf 500–550° halten, abkühlen. Dann werden die Legierungen in der üblichen Weise pulverisiert u. mit Kunstharz zusammengepreßt. (F. P. 894 734 vom 14/5. 1943, ausg. 4/1. 1945. D. Prior. 14/5. 1942.) KALIX. 5959

**Western Electric Co., Inc.**, New York, übert. von: **Merle Amidon**, Elizabeth, und **Harry E. Thornton**, Plainfield, N. J., V. St. A., *Geschichtete elektromagnetische Kerne*. Man sprüht auf die eine Seite jeder Schicht eine Suspension von 2–3 (Teilen) feinverteiltem Glimmer (325 Maschensieb u. 0,5–1,5 Bindemittel (Harz, Polyvinylalkohol, Dibutylphthalat) in 95–105 Lösungsm. u. brennt die getrockneten Schichten bei 1000° ein. Dadurch wird das Bindemittel verflüchtigt u. der Glimmer dehydratisiert. Der Glimmer haftet dann fest auf der Oberfläche, auf die er aufgesprüht war, u. haftet fest genug auf der anliegenden Schicht, um die Rolle eines entsprechenden mechan. Verbandes zu spielen. (A. P. 2 390 863 vom 9/10. 1941, ausg. 11/12. 1945.) M. F. MÜLLER. 5959

**Bell Telephone Laboratories, Inc.**, New York, N. Y., übert. von: **Stuart S. Height** South Orange, N. J., V. St. A., *Herstellung von piezoelektrischen Kristallen*. Zur Reinigung werden die Kristalle in einer Säure auf Temp. über 100° erhitzt. Man verwendet dazu vorzugsweise H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> u. läßt die Kristalle im Säurebad abkühlen. Durch diese Behandlung wird die Frequenzstabilität der Kristalle verbessert u. die Einstellung der

Frequenzkonstanz bei der ersten Benutzung beschleunigt. (A. P. 2 320 080 vom 14/8. 1940, ausg. 25/5. 1943.) KALIX. 5961

**Fabrique d'Accumulateurs Geinoz**, Freiburg, Schweiz, *Trockenbatterie*. Anode, Kathode u. gelatinierter Elektrolyt liegen parallel nebeneinander u. sind von einer nichtleitenden Hülle umgeben. Eine fensterartige Öffnung in der Hülle wird durch eine dünne Graphitschicht abgeschlossen, die den elektr. Kontakt zwischen den einzelnen Elementen der Batterie sichert. (Schwz. P. 235 835 vom 26/7. 1943, ausg. 1/5. 1945.) BAUR. 5971

**N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken**, Eindhoven, Holland, *Aus glatten Zellen bestehende trockene elektrische Stapelbatterie mit Luftsauerstoffdepolarisation*. Der Zellenstapel ist von einer Sauerstoff u. Wasserdampf prakt. nicht durchlassenden Hülle umgeben, die bei der ersten Inbetriebsetzung der Batterie an einer Stelle geöffnet werden kann, wodurch Luftsauerstoff Zutreten kann. (Schwz. P. 242 930 vom 3/5. 1944, ausg. 2/12. 1946. Holl. Prior. 5/5. 1943.) BAUR. 5971

**Emil Schneider**, Zürich, Schweiz, *Herstellung eines mit einem Leiter verbundenen Kohlestabes, besonders für Trockenbatterien*. An Stelle einer Metallkappe wird auf die Endfläche eines Kohlestabes eine Metallschicht aus Sn, Zn, Cu, Messing usw. aufgespritzt u. der Leiter durch Punktschweißung mit der Metallschicht verbunden. (Schwz. P. 243 203 vom 3/10. 1944, ausg. 2/12. 1946.) BAUR. 5971

\***Egyesült Izzolámpa és Villamossági, R. T.**, Ungarn, *Gasgefüllte Glühlampe*. Für Glühlampen, die eine N-freie Edelgasfüllung besitzen, wird als Gitter ein säurebildendes, wasserunlös. Oxyd, z. B. SiO<sub>2</sub>, gemischt mit rotem Phosphor, verwendet. (Ung. P. 131 262, ausg. 1/3. 1943.) KALIX. 5973

\***Egyesült Izzolámpa és Villamossági, R. T.**, Ungarn, *Kathodenherstellung*. Eine Legierung wird mit einer Oxydschicht überzogen, die außer dem Oxyd von einer oder mehreren ihrer Komponenten ein Alkali- oder Erdalkalimetall oder eine Verb. davon, bes. ein Halogenid, enthält. Diese Oxyde werden auf der Metalloberfläche durch Erhitzen in einer oxydierenden Atmosphäre erzeugt. (Ung. P. 130 765, ausg. 2/1. 1943.) KALIX. 5975

\***Egyesült Izzolámpa és Villamossági, R. T.**, Ungarn, *Kathodenherstellung*. Ein Wolframdraht wird durch chem. Behandlung mit einer blanken Oberfläche versehen, dann mit einer Schicht einer Erdalkaliverb. überzogen u. schließlich durch eine Lsg. von K<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> oder CrO<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gezogen. (Ung. P. 130 999, ausg. 15/1. 1943.) KALIX. 5975

\***Alexander F. Wells**, *Leuchtschirm*. Die Leuchtschicht besteht aus einem Gemisch von *Erdalkalisulfiden, Zn- u. Cd-Salzen* u. wird durch gemeinsames Erhitzen von sulfidbildenden Komponenten mit den Zn- u. Cd-Salzen auf 900—950° hergestellt. (E. P. 574 321, ausg. 1/1. 1946.) KALIX. 5975

**N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken**, Eindhoven, Holland, *Röntgenschirm für diagnostische Zwecke*. Die Lichtausbeute kann erheblich gesteigert u. damit die Leuchtschicht auf eine Dicke von 0,3—0,05 herabgesetzt werden, wenn als lumineszierender Stoff ein Gemisch von *Sulfiden u. Seleniden von Zn u. oder Cd* verwendet wird, in dem der Geh. an Selenid mindestens 50% beträgt. Die Farbe des Lumineszenzlichtes läßt sich durch Zusatz von Ag- u. Cu-Aktivatoren so weit variieren, daß es im Bereich der maximalen spektralen Empfindlichkeit des Auges liegt. (Schwz. P. 243 118 vom 23/2. 1944, ausg. 2/12. 1946. Holl. Prior. 25/2. 1943.) KALIX. 5975

**Westinghouse Electric Corp.**, East Pittsburgh, Pa., übert. von: **Carl C. Hein**, Forest Hills, Pa., V. St. A., *Kupferoxydgleichrichter mit vermindertem Leckstrom*. Diese werden hergestellt durch Oxydieren der Oberfläche einer Cu-Scheibe bei einer dicht unterhalb des F. von Cu liegenden Temp. u. anschließende 15 Min. lange Hitzebehandlung des Elementes bei 500—775° u. Abschrecken in Wasser. An den Kanten der Scheibe u. auf einem diesen benachbarten, ca.  $\frac{1}{10}$  Scheibenradius breiten Streifen wird die Oxydschicht durch Beblasen mit Si-Carbidpulver wieder entfernt. Die Elektrode wird dann in eine 2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 0,1% HCl enthaltende wss. Lsg. getaucht u. anschließend noch kurz in konz. HNO<sub>3</sub> u. mit W. abgespült. Die verbleibende Oxydschicht wird schließlich mit Aquadag überzogen. So hergestellte Gleichrichterelemente zeigen einen kleineren Anfangsleckstrom u. einen kleineren Anstieg desselben sowie des Widerstandes in der Durchlaßrichtung während des Betriebes als Elemente, bei denen das Oxyd an den Kanten nicht entfernt ist. — Zeichnung. (A. P. 2 394 056 vom 19/11. 1941, ausg. 5/2. 1946.) KLEIN. 5977

**Canadian Radium & Uranium Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Solomon Rosenblum**, Princeton, N. J., V. St. A., *Demonstrations- und Zählgerät für ionisierende Strahlung von radioaktivem Material*. Die ionisierende Strahlung, bes.  $\alpha$ -Strahlung, wird durch von ihr ausgelöste impulsmäßige *Leuchtenladungen* an einer bis zur Durchschlagsspannung für nichtionisierten Zustand (1000—15000 V) vorgespannten Luftfunkenstrecke sichtbar angezeigt u. durch ein von deren Speisekreis aus betätigtes Zählwerk registriert. Die Fun-



kenstrecke hat eine Plan- oder Zylinderelektrode aus hochglanzpoliertem Messing u. als Gegenelektrode einen oder mehrere dünne, in kleinem Abstand (2—3 mm) darüber ausgespannte (Wo-) Drähte (z. B. von 2—0,2 mm Durchmesser) von einer Länge mindestens gleich der maximalen Reichweite der Strahlung. Die Drahtelektrode liegt vorzugsweise am Pluspol der hohen Gleichspannung. Der Impulscharakter der Leuchtentladungen wird durch einen hohen Vorschaltwiderstand (10—100 M $\Omega$ ) gewährleistet. Zur Verstärkung der Leuchtentladungen kann ein Speicherkondensator (von z. B. 500 cm) parallel zur Funkenstrecke geschaltet werden. Das radioakt. Material wird in einstellbarem Abstand über der Drahtelektrode angeordnet (z. B. bei Po ca. 4 cm, U 3,2 cm, ThC' 8,4 cm). Die Funkenstrecke kann in Luft von n. Feuchtigkeit u. Temp. von 15° sowie Druck von 760 mm Hg betrieben werden. Da schon geringste Beimengungen schwerer Fremdgase, wie N, Cl u. CH<sub>4</sub>, die Strahlungsdurchlässigkeit der Luft herabsetzen, kann das *Gerät auch zum Nachw. solcher Gase*, z. B. in Bergwerken u. U-Booten, dienen. Es wird dann eine Doppelelektrodenanordnung verwendet, die aus einer planen Mittelelektrode aus strahlungsdurchlässiger Au- oder Al-Folie u. 2 symm. dazu angeordneten Drahtelektroden systemen besteht oder aus einer Staub u. dgl. abschirmenden, strahlungsdurchlässigen Folienelektrode, einer Drahtelektrode u. einer planen Messingelektrode. (A. P. 2 383 820 vom 8/12. 1942, ausg. 28/8. 1945.) KLEIN. 5979

**Deutsche Gold- & Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt/M., Elektrode mit hohem anodischem Übergangswiderstand** besteht aus Zr allein oder in Kombination mit andern Metallen, z. B. Al, Ta, W, Ti, Th, auf dem Schmelz- oder Sinterwege legiert. Diese Elektroden können mit Vorteil für alle Zwecke verwendet werden, wo es auf einen erhöhten anod. Übergangswiderstand ankommt. (Schwz. P. 236 579 vom 17/3. 1943, ausg. 16/6. 1945. D. Prior. 20/3. 1942.) BAUR. 5993

**Indiana Steel & Wire Co.,** übert. von: **Richard H. Burns, Muncie, Ind., V. St. A., Elektroden für ammoniakalische Elektrolyten.** Zur Verhinderung der meist eintretenden starken Zerstörung des Metallammoniakkomplexes in Elektrolyten, die komplexe Metall-NH<sub>3</sub>-Verbb. mit PO<sub>4</sub>, Cl u. CH<sub>3</sub>COO als Anion enthalten, verwendet man in solchen Elektrolyten Anoden aus *Magnetit* mit einem Kern aus Fe, Cu oder Zn oder überzieht die Elektroden mit einer dünnen Schicht Magnetit mit einem Zusatz von CuO bis 20%. Die Anwendung dieser Art von Anoden ist bes. empfehlenswert in Bädern, die Komplexe NH<sub>3</sub>-Zn-, Ni-, Co- u. Cd-Salze enthalten u. während der Elektrolyse laufend regeneriert werden. (A. P. 2 393 516 vom 19/9. 1943, ausg. 22/1. 1946.) KALIX. 5993

**Maschinenfabrik Oerlikon, Zürich-Oerlikon, Schweiz, Bipolarelektrolyseur.** Jede einzelne Zelle hat eine im Gasabscheider (I) ausmündende Gasableitung, welche derart unter den Flüssigkeitsspiegel geführt ist, daß jede Zelle eine eigene hydraul. Sicherheitsvorlage erhält. Der Elektrolytablauf ist so hoch über der Unterkante des I angeordnet, daß auch beim Absinken des Niveaus im Ausgleichstank unter die für den I mindestens zulässige Höhe der Flüssigkeitsstand im I, welcher für die Wirksamkeit der Sicherheitsverschlüsse nötig ist, unter allen Umständen sichergestellt ist. (Schwz. P. 237 916 vom 27/10. 1943, ausg. 17/9. 1945. Zusatz zu Schwz. P. 215 396; C. 1942. I. 1791.) BRÄUNINGER. 5993

**Maschinenfabrik Oerlikon, Zürich-Oerlikon, Schweiz, Bipolarelektrolyseur.** Die Leitfähigkeit von Zellen mit perforierten Vorelektroden wird dadurch verbessert, daß zwischen den Vorelektroden u. den Elektroden Auffangkanäle angeordnet werden, die die aufsteigenden Gase in Richtung der Gasaustrittsöffnungen der Zelle leiten. Dadurch wird die infolge der Gasentw. entstehende Widerstandserhöhung herabgesetzt. (Schwz. P. 242 830 vom 29/3. 1945, ausg. 1/11. 1946.) STEIL. 5993

James Dillon Cobine, Gaseous Conductors. Theory and Engineering Applications. New York: McGraw-Hill Book Co. 1941. (606 S. m. Fig.) \$ 5,50.

#### IV. Wasser. Abwasser.

**Rafael Janini-Janini, Bemerkungen zu chemischen Analysen einiger Brunnen- und Quellwässer.** Neben den Bodenanalysen zweier Brunnen werden Analysen des darin erbohrten W. mit 4—5° Härte u. 24—26% gelösten Gasen mitgeteilt. (Afinidad 20. 118—21. Mai/Juni 1943.) R. K. MÜLLER. 6014

**A. Guillard, Kontrolle der Analyse eines Mineralwassers durch sein elektrisches Leitvermögen.** Am Beispiel der Mineralquellen von Vichy wird die Berechnung des Trockenrückstandes, des Sulfatanteils u. des Ionengleichgewichts erläutert u. gezeigt, wie man mittels der gemessenen Leitfähigkeit die analyt. Zus. eines Mineralwassers nachprüfen kann. Für die Berechnung der Leitfähigkeit werden für die einzelnen Ionen die Parameter mitgeteilt. (Ann. Inst. Hydrologie Climatol. 13. 131—41. Jan./Dez. 1941.)

O. J. Meijers Dextrinefabrieken N. V., Holland, *Herstellung von Harzgelatin. Beseitigung organischer Verunreinigungen in Wässern oder wässrigen Flüssigkeiten unter Anwendung der Harzgele.* Man gewinnt Harzgele, die bei ihrem Gebrauch zur Reinigung wss. Fl., wie Rohrzuckerlsg., von Gerüchen, Geschmacksstoffen u. färbenden Bestandteilen, keine Quellung u. Kontraktion aufweisen, dadurch, daß man organ. Verb., die saure u. bas. Gruppen im gleichen Mol nebeneinander besitzen, zusammen mit organ. Verb. kondensiert, die ausschließlich, zumindest in der Mehrzahl, saure oder ausschließlich, zumindest in der Mehrzahl, bas. Gruppen im Mol. besitzen. Stoffe der ersten Gattung sind z. B.: 1-Amino-6-naphthol, 1-Naphthylamin-4-sulfonsäure, Aminophenole, Aminobenzoesäuren u. Aminobenzol- $\omega$ -sulfonsäuren. Man mischt z. B. unter Rühren 20 g m-Phenylendiamin, 30 g m-Aminobenzolsulfonsäure, 125 cm<sup>3</sup> W. u. 30 cm<sup>3</sup> HCl mit D. = 1,19, bis das Ganze gelöst ist u. erhitzt auf 40°. Hierauf fügt man 110 cm<sup>3</sup> 40% ig. Formaldehydlsg. zu. Es tritt Erwärmung ein, die M. verfestigt sich zu einem Gel, welches man mit Formaldehyd unter W. noch härtet. (F. P. 896 959 vom 3/8. 1943, ausg. 8/3. 1945. Holl. Prior. 2/10. 1942.)

PROBST. 6021

Etablissements Phillips & Pain, Frankreich, *Entfernung von Kieselsäure aus Wasser.* Zur Regenerierung der zum Niederschlagen von SiO<sub>2</sub> aus Grundwasser benutzten gekörnten Metallhydroxyde werden diese bei Nachlassen ihrer Aktivität zuerst mit verd. Säuren (I) u. nach Auswaschen derselben mit verd. Alkalien behandelt. Als I verwendet man H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCl oder Gemische davon, vorteilhaft ist ein Zusatz von HF oder von Fluoriden. Die Säureeinw. muß solange fortgesetzt werden, bis im Waschwasser freie Säuren nachweisbar sind, dann wird mit 1% ig. KOH oder NaOH behandelt. Vorteilhaft ist es ferner, sehr hartes W. vor der Zugabe der Metallhydroxyde zu enthärten u. ferner die Entfernung der SiO<sub>2</sub> bei bestimmten p<sub>H</sub>-Werten auszuführen, z. B. bei Anwendung von Fe-Oxyden bei p<sub>H</sub> 7,5, beim Arbeiten mit Al-Oxyd bei p<sub>H</sub> 8,4, diese Werte müssen gegebenenfalls durch Alkalizugabe zum W. geregelt werden. (F. P. 891 065 vom 9/9. 1942, ausg. 25/2. 1944. E. Prior. 3/1. 1941.)

KALIX. 6025

Armour & Co., übert. von: Hoyt M. Corley, Chicago, Ill., V. St. A., *Vernichtung von Algen in Industrierwässersystemen.* In Vorratsbehältern, Rohren, Filteranlagen von Industrierwässern setzen sich Algen ab u. verursachen beträchtliche Störung in der ganzen Anlage. Beim Absetzen der Algen in den Filterschichten nimmt das W. unerwünschten Geschmack u. Geruch an. Die Algen können durch Behandlung mit wasserlös. Salzen prim. aliph. Amine vernichtet werden, deren KW-stoff-Rest aus wenigstens 12 C-Atomen besteht (Octadecylaminacetat, Octadecenylaminacetat, Dodecylaminhydrochlorid). Die Schleimablagerungen werden nach solcher Behandlung frei u. fließen ab. Eine Dosierung von 25 (Teilen) auf 1 Million W. zerstört die meisten Algen, von 40–50 wird für schwierige u. dauernde Einw. benötigt, von 15 reicht aus, um den ursprünglichen algenfreien Zustand aufrecht zu erhalten. Z. B. wird ein Behälter von 1000000 gal. Inhalt benutzt, um W. an eine atmosphär. Ammoniakverdichtungsanlage zu liefern. Das W. wird von diesem Behälter über die atmosphär. Verdichter gepumpt, in Pfannen gesammelt u. zu dem Behälter zurückgeführt, wo Verdünnungswasser zugefügt werden kann, um Verdampfungs- u. physikal. Verluste zu ersetzen. Das ganze Röhrensystem war nun mit einem üppigen Wachstum von Algen heimgesucht u. die Verdichterrohre zeigten eine schleimige Überzugsschicht. Der Behälter wurde daraufhin mit ca. 750000 gal. W. neu gefüllt, u. es wurden 150 lbs. einer Mischung von Hexadecylaminacetat u. Octadecylaminacetat zugefügt, was einer Konz. von 25 Teilen pro 1 Million entspricht. Die Anlage wurde in Betrieb gesetzt u. nach 24 Stdn. war die Zerstörungswirkg. an dem Algenwachstum deutlich erkennbar. Am Ende einer Woche wurde genügend Verdünnungswasser zugefügt, um die Lsg. auf ca. eine Hälfte der Ursprungskonz. zu bringen. Nach einer weiteren Woche der Benutzung war das ganze Syst. frei von Algen u. die Rohre frei von dem schleimigen Überzug. (A. P. 2 393 293 vom 28/10. 1940, ausg. 22/1. 1946.)

BEWERSDORF. 6025

Blockson Chemical Co., übert. von: Charles S. King, Joliet, Ill., V. St. A., *Wasserenthärtungsmittel.* Die zum Weichmachen des W. bekannten glasigen Na-Phosphate (Meta-, Pyro- u. Polyphosphate) werden geeigneter, wenn ein kleiner Teil des Na<sub>2</sub>O durch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ersetzt wird. Der Ersatz macht es weniger lösl. u. weniger hygroskop., so daß es im Verbrauch vorteilhafter ist. Die Zus. liegt etwa zwischen 3,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 54 Na<sub>2</sub>O, 42,5 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. 1,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 45,25 Na<sub>2</sub>O u. 49,25 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. (A. P. 2 395 126 vom 25/1. 1944, ausg. 4/9. 1946.)

HOLM. 6031

Harold C. Farner, Rosemont, Pa., und Sheppard T. Powell, Baltimore, Md., V. St. A., *Behandlung von Dampfkesseln.* Um das Ausscheiden fester Stoffe in Dampfkesseln — vom Dampf mitgerissen —, die sich in Rohrleitungen u. auf Turbinenschaufeln als feste Krusten niederschlagen, zu verhindern, wird NaCl in solcher Menge dem Speisewasser zugesetzt, daß das Verhältnis der Chloride zu den gesamten Geh. an festen Stoffen



nicht weniger als  $\frac{1}{6}$  des Gewichts beträgt. Die Chloridkonz. soll nicht 500 Teile auf 1 Million Teile übersteigen. (A. P. 2 395 260 vom 5/8. 1943, ausg. 19/2. 1946.) HOLM. 6031

Licentia Patent-Verwaltungs-G. m. b. H., Berlin, *Reinigen von Abwasser* durch Zusatz von  $\text{FeCl}_3$  in Mengen von ca.  $10 \text{ g/m}^3$ , anschließende Belüftung u. gegebenenfalls Anwesenheit von Füllkörpern. Das durch Hydrolyse des  $\text{FeCl}_3$  gebildete  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ist sehr voluminös u. besitzt bessere Reinigungswrkg. als bei Verwendung von  $\text{FeSO}_4$ . (Schwz. P. 237 582 vom 23/6. 1943, ausg. 16/8. 1945. D. Prior. 22/7. 1942; Zusatz zu Schwz. P. 227 986. C. 1944. II. 1352.) REICHELT. 6043

## V. Anorganische Industrie.

K. A. Sherwin, *Die Konzentrierung von Ätznatronlösungen*. Für den Entwurf einer vollständigen Anlage zur Herst. von festem Ätznatron aus 10% ig. Lauge wurden Unterss. angestellt, die die Gewinnung eines möglichst hochwertigen Prod. aus elektrolyt. u. aus Kalk-Soda-Laugen durch Konzentrierung in mehreren Stufen unter Abscheidung der Verunreinigungen, den Vgl. der Wärmewirtschaft verschied. Verff. u. eine bestimmte Ausführungsform betrafen. In der Diskussion wurde außerdem die Frage der Rückgewinnung gebrauchter Ätzlaugen berührt. (Trans. Instn. chem. Engr. 24. 109—17. 1946.)

METZNER. H 274

J. Barceló, *Titanweiß und seine Anwendungsgebiete*, Überblick über die Vorkk. von Ti-Mineralien, Gewinnung u. Eigg. des  $\text{TiO}_2$ , seine Anwendung als Pigmentfarbstoff zum Mattieren von Geweben, als Füllstoff für Kunststoffe u. Kautschuk, in der Papierindustrie, als Beizmittel, Lederfarbstoff u. in medicin. u. kosmet. Salben. (Ion. [Madrid] 3. 484—87. Aug. 1943.)

R. K. MÜLLER. H 321

José Maluquer und Florentino Vegas, *Die Fabrikation von Eisen(III)-chlorid*. Vf. beschreibt die Darst. von  $\text{FeCl}_3$  durch Lösen von Fe-Spänen mit möglichst konz. HCl. u. Oxydation des erhaltenen  $\text{FeCl}_2$  mit  $\text{Cl}_2$ . Um ein trockenes, homogenes Handelsprod. mit 60%  $\text{FeCl}_3$ , entsprechend der Zus.  $\text{FeCl}_3 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ , zu erzielen, muß auf eine D. 1,659 bei 25° konz. werden. (Ion. [Madrid] 2. 829—32. Nov. 1942.)

R. K. MÜLLER. H 354

National Carbon Co., übert. von: Milton Janes, Lakewood, O., *Elektrolytische Sauerstoffgewinnung*. Es wird eine der üblichen Zellen ohne Diaphragma, mit depolarisierter Kathode u. 25% ig. KOH oder NaOH von 0° als Elektrolyt benutzt. Die Anode besteht aus einem Ni-Drahtnetz u. die Kathode aus Aktivkohle. An dieser wird der entstehende  $\text{H}_2$  zu  $\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxydiert u. das letztere an der Anode zu  $\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{O}_2$  zers., so daß auf 1 elektr. Energieeinheit doppelt soviel  $\text{O}_2$  wie bei den anderen Verff. gewonnen, kein W. verbraucht u. außerdem  $\text{H}_2$ -freier  $\text{O}_2$  entwickelt wird. Bei einer Stromdichte von 41 A/sq.ft. u. einer Spannung von 1,11 V an der Kathode erhält man 380 g  $\text{O}_2$  auf 1 kWh, statt 150 g wie bisher. — 3 Abbildungen der Apparate. (A. P. 2 390 591 vom 8/11. 1941, ausg. 11/12. 1945.)

KALIX. H 239

Henkel & Cie., G. m. b. H., Düsseldorf-Holthausen, *Elektrolytische Gewinnung von auf Wasserstoffperoxyd verarbeitbaren Persulfatlösungen*. Der elektrochem. Oxydation wird eine Lsg. unterworfen, die neben  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  mindestens ein anderes Sulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ) u. auf 1 Mol Sulfat weniger als 1 Mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthält. (Schwz. P. 236 581 vom 5/7. 1943, ausg. 16/6. 1945. D. Prior. 25/7. 1942.)

BRÄUNINGER. H 241

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt/M., *Stetige Herstellung von Flußsäure*. Zur Umsetzung von Fluoriden mit Mineralsäure dient ein von außen beheizter Drehrohröfen, der in seinem vorderen Teil (Einlauf) mindestens einen senkrecht zur Ofenachse frei beweglichen kantigen Wälzkörper (zum Zerschlagen sich bildender Klumpen im Entstehungszustand) u. in seinem hinteren Teil Mahl- bzw. Zerkleinerungskörper (zur Zerkleinerung des Abbrandes zu Pulver) aufweist. (Schwz. P. 236 757 vom 14/7. 1943, ausg. 2/7. 1945.)

BRÄUNINGER. H 246

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt/M., *Absorption von Chlorwasserstoff*. Zur Entfernung von HCl aus seinem Gemisch mit  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  oder  $\text{COCl}_2$  wird das Gasgemisch über das wasserfreie Sulfat von Cu (II), Cd oder Bi oder durch eine Aufschlammung der Sulfate in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  geleitet. Es eignen sich alle Sulfate eines Metalles mit mehr als 10 Elektronen in den äußersten beiden Schalen u. einer Ordnungszahl über 28. Der aufgenommene HCl wird durch Erhitzen ausgetrieben. (Schwz. P. 236 756 vom 5/5. 1943, ausg. 16/7. 1945. D. Prior. 18/5. 1942.)

BRÄUNINGER. H 247

Dr. Alexander Waacker Ges. für elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, *Entfernen von Salzsäure aus Gemischen derselben mit Chlor und chlorierten Verbindungen*. Das Gemisch wird mit einem Metall in Berührung gebracht, das mit  $\text{Cl}_2$  u. HCl in W.

lösl. Verb. bildet (Fe, Zn). Die entstehenden hochkonz. Metallechloridlgg., die sich mit chlorierten organ. Verb., z. B. Chlor-KW-stoffen, nicht mischen, werden durch einen Abscheider abgezogen. (Schwz. P. 237 618 vom 1/6. 1943, ausg. 1/9. 1945. D. Prior. 24/7. 1942.)

BRÄUNINGER. H 247

Alfred Suter, Bad Attisholz, Schweiz, *Elektrolytische Herstellung von Sauerstoffverbindungen des Chlors* im Elektrolyseur mit bipolaren Elektroden aus Graphit, die aus einem an der Trennwand zweier benachbarter Zellen liegenden, mindestens 7 cm dicken Mittelstück bestehen, aus dem beiderseits dünnere Platten herausragen. Die durch die Porosität des Graphits verursachten Stromverluste werden durch Imprägnieren mit hydrophoben Stoffen vermieden. (Schwz. P. 245 663, vom 27/5. 1946, ausg. 16/11. 1946.)

DUTTENHÖFER. H 247

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt/M., *Herstellung von Chlordioxyd*. Lsgg. von Persalzen oder -säuren ( $H_2S_2O_8$ ,  $H_2SO_5$ ) werden mit  $Cl_2$  oder  $Cl$ -Verb. (Hypochloriten) in Ggw. von Katalysatoren (Ag-Salzen) umgesetzt. (Schwz. P. 235 757 vom 21/9. 1942, ausg. 1/5. 1945.)

BRÄUNINGER. H 247

Alien Property Custodian, übert. von: Léon Jean Baptiste Guyard, Paris, Frankreich. *Extraktion und Konzentration von Schwefeldioxyd aus Gasen*. Eine wss. Lsg. von  $BeSO_4$  besitzt die Eig., eine beträchtliche Menge  $BeO$  oder  $Be[OH]_2$  aufzulösen. Es wird ein bas. lösl. Sulfat gebildet. Diese bas. Lsg. ist ein ausgezeichnetes Lösungsm. für  $SO_2$ , u. sie vermag bei Raumtemp. größere Mengen davon aufzulösen. Beim Erhitzen bis nahe an den Kp. gibt sie alles  $SO_2$  in konz. u. reinem Zustand wieder ab. Solche bas.  $BeSO_4$ -Lsgg. haben auch noch den Vorteil, daß sie widerstandsfähig gegen jegliche Zers., Erhitzung u. Konz. sind. Sie können zur Trockene verdampft werden, ohne daß Fällung oder Kristallisation eintritt. Solche Lsg. läßt sich bis zur Sirupdicke konzentrieren. Wenn sie zu ihrer Anfangskonz. durch Zusatz von W. verd. werden, nehmen sie genau so wie vorher  $SO_2$  auf. Man bringt die Gase bei Raumtemp. mit der bas.  $BeSO_4$ -Lsg. in Berührung,  $SO_2$  wird absorbiert. Durch Erhitzen wird die Lsg. von  $SO_2$  befreit u. die regenerierte Lsg. von neuem dem Kreislauf zugeführt. (A. P. 2 314 936 vom 4/12. 1940, ausg. 30/3. 1943. E. Prior. 14/10. 1939.)

BEWERSDORF. H 253

Bata Akt.-Ges., Zlin, Tschechoslowakei, *Gewinnung von Schwefelsäure*. Beim Elektrolysieren von Alkalisulfaten in wss. Lsg. wird die sich bildende  $H_2SO_4$  mittels einer walzenförmigen, waagrecht angeordneten, umlaufenden Anode aus dem Elektrolyten fortlaufend herausgetragen u. von der Anodenoberfläche durch eine Abwischvorr. außerhalb des Elektrolyten abgetrennt. Ein Diaphragma wird nicht benutzt. (Schwz. P. 243 094 vom 16/10. 1944, ausg. 16/12. 1946. D. Prior. 11/10. 1943.)

NEBELSIEK. H 253

Pauling, Berlin, *Herstellung von Oleum aus Schwefelsäure* durch therm. Zers. von  $H_2SO_4$  in  $SO_2$ ,  $O_2$  u. W. in Ggw. von Katalysatoren u. katalyt. Synth. des von Wasserdampf befreiten Reaktionsgemisches zu  $H_2SO_4$ . Die katalyt. Zers. der  $H_2SO_4$  erfolgt bei 800—850° unter Benutzung von Kontaktkörpern (Porzellan, Bimsstein oder Asbest), die gegenüber den zur Synth. benutzten nur mit dem 5. Teil an katalyt. wirksamer Substanz ( $V_2O_5$ ) beladen sind. — Abbildungen. (Schwz. P. 234 100 vom 8/1. 1942, ausg. 16/21. 1944. D. Prior. 3/2. 1941.)

DUTTENHÖFER. H 253

Harry Pauling, Berlin-Steglitz. *Konzentrieren von hochsiedenden Säuren wie Schwefelsäure*. Um Ansetzung von Schlamm zu vermeiden, wird der Durchmesser des Kessels kleiner gewählt als die Höhe (1 : 2,5 bis 1 : 4), jedoch so, daß eine Emulgierwrkg. vermieden wird. Zweckmäßig erhält der Boden die Form einer Spitze, deren Neigung 60° bzw. den Böschungswinkel des Schlammes nicht unterschreitet. (Schwz. P. 237 962 vom 8/3. 1943, ausg. 1/9. 1945. D. Prior. 1/5. 1942.)

BRÄUNINGER. H 253

Produits Chimiques de Ribecourt, Paris, Frankreich, *Herstellung von Calciumpolysulfid*. Um nicht einerseits von schwerlös.  $CaS$  ausgehen zu müssen, andererseits um hyposulfidfreies  $Ca$ -Polysulfid zu erhalten, wird eine Lsg. von  $BaS_2$  mit feingemahlenem  $CaSO_4$  ausgerührt. Als Nebenprod. resultiert  $BaSO_4$ . (Schwz. P. 240 787 vom 7/5. 1943, ausg. 1/5. 1946. F. Prior. 17/6. 1942.)

BRÄUNINGER. H 253

\* Metal Hydrides, Inc., übert. von: Frederick R. Archibald und Peter P. Alexander, *Metallhydride*. Es wird eine App. beschrieben, in der granuliertes metall. Mg mit dem Oxyd eines Hydrid bildenden Metalls (Ca, Ba, Sr, Ti oder Zr) umgesetzt wird. Die Luft wird aus der Reaktionszone entfernt u. die Charge so hoch erhitzt, daß die Temp. unterhalb des F. von Mg liegt, jedoch noch hoch genug ist, um das Oxyd zu reduzieren. Das red. Metall wird dann mit in die Reaktionszone eingeführtem  $H_2$ -Gas in das Hydrid übergeführt. (Can. P. 435 003, ausg. 28/5. 1946.)

ROICK. H 270

\* Monolith Portland Cement Co., übert. von: Frank I. Anderson und Duncan R. Williams, *Behandlung von Silicaten*. Ein Metallhydroxyd, z. B. Al-, Be- oder Ti-Hydroxyd, erhält



man durch Sintern eines feinstverteilten innigen Gemisches von Kalkstein, einer Alkalimetallverb., z. B.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , einer Fluorverb., z. B. Flußspat, u. einem Silicat von Al, Be u. bzw. oder Ti, Auslaugen des gesinterten Prod. mit W. u. Behandeln der Lsg. mit  $\text{CO}_2$ , um die Metalloxyde auszufällen. (Can. P. 430 168, ausg. 18/9. 1945.) ROICK. H 270

\* **Montecatini, Società generale per l'industria mineraria e chimica**, übert. von: Enzo Matteotti und Mario Paesano, *Magnesiumhydroxyd*. Ein gewöhnliches  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  von 420 bis 430 g pro Liter erhält man durch kontinuierliches Verrühren von  $\text{NaOH}$  u.  $\text{MgSO}_4$  bei  $70^\circ$ .  $\text{NaOH}$  u.  $\text{MgSO}_4$  können fest oder in konz. Form vorliegen, aber die Gesamtmenge an  $\text{H}_2\text{O}$  darf 12 Mol pro Mol des erzeugten  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  sowie  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nicht überschreiten. Nach schnellem Kühlen der M. laugt man das  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aus, filtriert u. trocknet. (It. P. 415 305, ausg. 4/10. 1946.) ROICK. H 282

**Auergesellschaft Akt.-Ges.**, Berlin, *Gewinnung von Radium aus Gemischen mit Barium und Mesothorium*. Bei der Elektrolyse von Ba-Salzen, die Ra- u. Mesothoriumsalze enthalten, entstehen an einer Hg-Kathode die entsprechenden Amalgame unter gleichzeitiger Anreicherung an Ra, wenn man mit Stromdichten unter 15 Amp/qdm u. bei Temp. unter  $75^\circ$  an möglichst großflächigen Kathoden arbeitet. Das Anion, an das die Metalle gebunden sind, spielt dabei keine Rolle. Die Zers. der entstandenen Amalgame kann durch W., verd. Säuren, Elektrolyse oder durch Lsgg. oder Suspensionen von Mercurio- oder Mercuriverb. ausgeführt werden. Die Anwendung der elektrolyt. Zers. des Amalgams kann in demselben Gefäß wie seine Herst. erfolgen, wenn das Amalgam als Anode geschaltet wird. Hierzu wurde eine besondere Vorr. konstruiert (Abb.). Zur Zers. des Amalgams mit Hg-Salzen wendet man Mercuronitrat oder Kalomel an, wobei sich die Nitrate oder Chloride von Ba, Ra u. Mesothorium bilden, während gleichzeitig eine Abscheidung von Hg erfolgt. (F. P. 894 003 vom 14/4. 1943, ausg. 12/12. 1944. D. Prior. 14/4. 1942.) KALIX. H 286

**American Zinc, Lead & Smelting Co.**, St. Louis, Mo., übert. von: Harlan A. Dewey, Haddonfield, N. J., V. St. A., *Reinigung von Zinkoxyd*.  $\text{ZnO}$ , das nach dem sogenannten amerikanischen Verf. aus S-haltigen Erzen hergestellt wird, enthält stets eine gewisse Menge von  $\text{ZnSO}_4$ , das durch Auswaschen mit W. oder nichtflüchtigen Alkalien nicht restlos entfernbar ist. Es wird deshalb zum Auswaschen  $\text{NH}_3$  verwendet, das eine leicht auswaschbare Verb.,  $(\text{NH}_3)_4\text{ZnSO}_4$ , bildet. Hierzu wird eine Suspension von  $\text{ZnO}$  in wss.  $\text{NH}_3$  ca. 3 Stdn. gerührt, wobei die Menge des letzteren mindestens das 4fache der zur Bindung von  $\text{SO}_4$  nötigen betragen soll. Das  $\text{ZnO}$  wird dann abfiltriert, mit W. gewaschen u. getrocknet, gegebenenfalls noch gemahlen. (A. P. 2 372 387 vom 28/5. 1941, ausg. 27/3. 1945.) KALIX. H 288

**Soc. Industrielle de Louvres, S. à. R. L.** (Erfinder: Bernard van der Lande), Frankreich, *Herstellung von Chromsulfatlösungen aus chromhaltigen Mineralien*. Lsgg. von  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  für Gerbereizwecke werden aus Chromiten mit einem Geh. an  $\text{FeO}$  u.  $\text{MgO}$  erhalten, wenn man diese zunächst zu *Ferrochrom* red. u. das letztere mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  behandelt, bis sich eine Lsg. von Cr- u. Fe-Sulfaten gebildet hat. Aus dieser wird durch Zusatz von Erdalkalioxyden ein bas. Chromsulfat ausgefällt, während Fe dabei in Lsg. bleibt. Der Nd. wird dann wieder mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  behandelt, wobei eine  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lsg. entsteht u. das Erdalkalisulfat ausfällt. Die Red. des Chromits kann mit C, CO oder naszierendem H bei  $800$ — $1500^\circ$  ausgeführt werden. Im letzteren Falle kann man den bei der Behandlung des *Ferrochroms* mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entstehenden H verwenden. Zur Ausfällung des bas. Sulfats benutzt man vorzugsweise Kreide. Die als Endprod. erhaltene Cr-Sulfat-Lsg. wird schließlich noch auf die gewünschte Konz. verdünnt. (F. P. 891 305 vom 31/10. 1942, ausg. 3/3. 1944.) KALIX. H 335

**Dexter Edge, Gary, Ind.**, V. St. A., *Herstellung von Eisensulfat-Monohydrat aus Abfallbeizlösungen*. Bei der Reinigung verschied. metall. Gegenstände wird eine Beizlsg. aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verwendet. Nach längerem Gebrauch erhält man eine Beizlauge, die neben Kupfer hauptsächlich Eisen in Lsg. enthält. Aus dieser anfallenden Beizlauge läßt sich Eisensulfatmonohydrat gewinnen. Man benutzt zur Gewinnung die Eig. der Kristallisation des Monohydrates bei höheren Temp. ( $290^\circ\text{F}$ ), da  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei dieser Temp. in Salzlsg. vollständig unlösl. ist. Die Beizlauge wird bei  $290^\circ\text{F}$  unter Druck erhitzt u. gelangt in einen Kessel mit noch höherem Druck. Während der Kessel noch unter dem hohen Druck u. bei einer Temp. von  $290^\circ\text{F}$  gehalten wird, entfernt man das ausgefallene  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Kupfersulfat bleibt bei dieser Temp. in Lösung. (A. P. 2 395 729 vom 5/2. 1944, ausg. 26/2. 1946.) BEWERSDORF. H 354

**Permutit Co.**, New York, übert. von: Howard L. Tiger und Paul C. Goetz, Mount Holly, N. J., V. St. A., *Gewinnung von Kupfer aus verdünnten Kupfersulfatlösungen*. Durch einen Zeolithen, der durch Sulfatieren von bituminöser Kohle hergestellt u. in Schichten angeordnet ist, wird eine geringe Menge von  $\text{CuSO}_4$  oder  $\text{CuCl}_2$  enthaltender Abfall-

lauge geleitet so lange, bis der Abfluß nicht mehr Cu-frei ist. Der mit Cu gesätt. Zeolith wird dann mit 20%ig. HCl regeneriert, wobei ca. das Vierfache der theoret. erforderlichen Menge verwendet u. aus dem Abfluß CuCl<sub>2</sub> u. durch Verdampfen HCl wieder gewonnen wird. (A. P. 2 397 575 vom 9/8. 1938, ausg. 2/4. 1946.) HAUG. H 358

\* **Giordano Del Pin, Kupfersulfat.** Das Reaktionsgemisch für die Herst. von CuSO<sub>4</sub> wird durch einen elektr. Widerstand vorerhitzt, worauf man durch das mittels elektr. Beheizung auf 90—100° gehaltene Reaktionsgemisch Druckluft durchbläst, bis eine D. von 30—40° Bé erreicht ist. (It. P. 416 496, ausg. 29/4. 1946.) ROICK. H 358

\* **Felice Mattiolo, Kupfersulfat.** Der zur Umsetzung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit oxydiertem Cu bestimmte Reaktionsturm ist kleiner als gewöhnlich, u. eine Pumpe sorgt für einen erhöhten kontinuierlichen Umlauf der Reaktionslg. durch den Turm. (It. P. 416 674, ausg. 10/12. 1946.) ROICK. H 358

**Comp. de Produits Chimiques et Électrometallurgiques Alais, Froges & Camargue,** Frankreich, *Elektrisch geschmolzener Spinell in reinem Zustand.* Man mischt innig äußerst reines 99,9%ig. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. amorphes calciniertes, aus Meerwasser gewonnenes MgO in einer Reinheit von mindestens 99% zu einem feinen Pulver in einem der Zus. des Spinells MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entsprechenden Verhältnis u. schm. das Gemisch in einem mit Graphitelektroden ausgerüsteten elektr. Ofen, den man mit Hilfe von unter den Elektroden angebrachten Hilfswiderständen aus Graphit anstellt. Nach dem Erkalten wird zerkleinert u. die einzelnen Teilchen werden gesiebt, um dann in der Industrie der feuerfesten Steine oder der elektrotechn. Isoliermittel Verwendung zu finden. Durch die ausschließliche kristalline Struktur u. die hohe Reinheit besitzt das erhaltene Prod. eine hohe pyrometr. Widerstandskraft u. charakterist. dielektr. Eigenschaften. (F. P. 898 463 vom 17/5. 1943, ausg. 24/4. 1945.) ROICK. 6153

**Attapulugus Clay Co., Philadelphia,** übert. von: **William A. La Lande jr.,** Upper Darby, Pa., V. St. A., *Volumenvergrößerung von Fullererde.* Rohfullererde wird mit einem Druck von 400—1200 lbs. durch eine Walzenmühle getrieben u. dann 10—15 Min. in einer Knetvorr. mit einer 1—6%ig. wss. oder alkohol. Lsg. von anorgan. oder organ., alkal. reagierenden Verbb. bearbeitet, z. B. mit einer solchen der *Hydroxyde, Carbonate, Bicarbonate, Phosphate, Silicate u. Sulfide* von Na, K, Li oder NH<sub>4</sub> oder mit organ. Basen. Wenn die Fullererde 0,1—1,75, vorzugsweise 1,0—1,5% davon absorbiert hat, wird sie nochmals durch die Walzenmühle getrieben, bei 200—1400° F (95—760° C), vorzugsweise 800—1200° F (430—650° C) getrocknet u. auf eine Korngröße zerkleinert, die durch ein 30—60-Maschen-Sieb hindurchgeht. (A. P. 2 363 876 vom 28/3. 1942, ausg. 28/11. 1944.) KALIX. 6157

## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

**A. Ungewiß, Untersuchungen über die Eignung von Preßölen für das Feuchtpressen elektrokeramischer Isolierteile.** Weder das spezif. Gewicht noch die Zähigkeit oder die VZ. können auf Grund der an 15 Preßölproben u. einem typ. Elektroporzellan vorgenommenen Unterss. als Kriterien für die Brauchbarkeit eines Preßöls dienen. Die Trockenbiegefestigkeit der Preßmassen ist zwar ein weiteres Mittel zur Beurteilung von Preßölen, aber als alleiniger Wertmaßstab ebenfalls ungeeignet. Dagegen hat sich die Best. der Abreißfestigkeit der Preßmassen von der Form mit Hilfe einer näher beschriebenen, den Ausstoßvorgang nachahmenden App. als zur techn. Beurteilung recht geeignet erwiesen. Die Abreißfestigkeit ist um so geringer, je besser das Öl für Feuchtpressung geeignet ist. Wichtig ist der Wasserwert, d. h. die Abreißfestigkeit ohne Ölzusatz. Bei Anwendung wechselnder Öl-W.-Verhältnisse erhält man eine Kennlinie der Abreißfestigkeit, die weitgehende Rückschlüsse auf die Eignung der Öle zuläßt. Am besten geeignet sind Öle, deren Kennlinie unter dem Wasserwert liegt u. die über einen größeren Mischungsbereich geringe Abreißfestigkeit zeigen. Elektrolytzusatz (KOH) verminderte in den meisten Fällen die Güte der Feuchtpreßmasse. (Ber. dtsh. keram. Ges. 25. 42—60. März/April 1944. Berlin, Steatit-Magnesia A.-G.) HENTSCHEL. 6214

**Jan O. Knižek und Hans Fetter, Eigenschaften von natürlichen aluminischen Tonen.** Untersucht wurden die mineralog. u. chem. Zus. sowie die keram. Eigg. von acht verschied. alunithaltigen Tonen bzw. tonhaltigen Aluniten aus Mexiko. Mkr. konnten außer Alunit u. Tonsubstanz geringe Mengen an Quarz u. Chalcedon festgestellt werden. Der SO<sub>3</sub>-Geh. der einzelnen Proben schwankte je nach Fundort von 4,22—24,61%; dies entspricht einem Alunitgeh. von 10,9—63,60%. Mittels therm. Analysen konnten drei ausgesprochene endotherme Effekte beobachtet werden. Die erste u. dritte endotherme Rk. bei 500 bzw. 800—820° sind dem Alunit zuzuordnen, während das Maximum bei 600—620° dem Kaolinit zuzuschreiben ist. In bezug auf die keram. Eigg. konnte folgendes festgestellt werden: Die Erweichungstemp. des Tons wird durch die Ggw. von Alunit erhöht, es



besteht jedoch eine Grenze, oberhalb welcher er als ein energet. Flußmittel wirkt. Die Ggw. von Alunit bewirkt eine sek. Expansion beim Wiedererhitzen auf Temp., die höher sind als die ursprüngliche Feuerungstemperatur. Das Ausmaß dieser Expansion scheint etwas von dem Alunitgeh. abzuhängen, hauptsächlich jedoch von den Toneigenschaften. Ein beträchtliches Maß von Aufblähen tritt ein bei gewöhnlichen Feuerungstemp., wenn der Körper in einem solchen Maße Glas gebildet hatte, daß die entwickelten Gase nicht frei entweichen konnten. Dieses Aufblähen tritt auf bei Kegel 13—14, auch in Massen mit einem Erweichungspunkt bei Kegel 34—35. Eine befriedigende Erklärung über den Mechanismus der Zurückhaltung des S oder seiner Verbb. während des Erhitzens u. seine Entfernung bei noch höheren Temp. konnte nicht gegeben werden. (J. Amer. ceram. Soc. 29. 308—13. 1/11. 1946.)

GOTTFRIED. 6216

**Yves Letort**, *Eigenschaften, Kennzeichen und Betriebsverhalten feuerfester Stoffe*. Vf. gibt eine Zusammenstellung feuerfester Prodd., unterteilt nach ihrer chem. Zus., behandelt Herst., Eigg. u. Bindemittel, stellt ihr Temperaturverh. im Vgl. mit SEGER-Kegeln sowie im Betrieb zusammen u. erläutert die Gefügewandlungen bei Temperaturbeanspruchung (Abb.), das Verh. bei stoßweiser Erhitzung bzw. Abkühlung u. das Korrosionsverhalten. Am Dreistoffsystem  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  wird für das Beispiel des Kalkbrennofens gezeigt, daß durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Geh. um 40% ausreichende Feuerbeständigkeit oberhalb 1300° erreicht werden kann. (Ponderie 1946. 87—98. März.)

KRÄMER. 6218

**G. Jaeger**, *Hochschmelzende gesinterte Oxyde*. Die Sinteroxyde oder oxydkeram. Werkstoffe, bes. solche aus den Oxyden des Al, Be, Zr, Th u. Mg, besitzen hohe chem. Beständigkeit, höchste Temperaturbeständigkeit u. zum Teil auch sehr großen Verschleißwiderstand. Ihre Eigg. u. Verwendungsmöglichkeiten werden kurz besprochen. (Z. Verdtsh. Ing. 89. 19—22. 6/1. 1945. Frankfurt a. M.)

HABBEL. 6218

**Bernhard Long**, Paris, Frankreich, *Herstellung eines farblosen Glases durch elektrisches Schmelzen*. Um eine Red. der Glasschmelze unter dem Einfl. des Durchganges des elektr. Stromes zu verhindern, werden oxydierende Zusätze, wie  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ , Nitrate,  $\text{As}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , verwendet. Eine solche schmelzfähige Mischung besteht z. B. aus 100 (Teilen) Sand, 29,4  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 2  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 3  $\text{NaNO}_3$ , 26,8  $\text{CaO}$ , 2,7  $\text{ZnO}$  u. 0,5  $\text{As}_2\text{O}_3$ . (Schwz. P. 239 381 vom 22/4. 1943, ausg. 16/1. 1946.)

HANS HOFFMANN. 6171

**Soc. à Responsabilité Limitée „Multifours“**, Montrouge Seine, Frankreich, *Herstellung eines farblosen Glases durch elektrisches Schmelzen*. Der reduzierende Einfl. der in die Schmelze getauchten C-Elektroden wird durch Zusatz eines Oxydationsmittels zur Schmelze ausgeschaltet. Als Oxydationsmittel kommen  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{CeO}_2$  in Frage, welche in Mengen von 0,2—2% den zu schm. Stoffen zugesetzt werden. (Schwz. P. 243 056 vom 11/7. 1944, ausg. 16/11. 1946. F. Prior. 7/6. 1943.)

HANS HOFFMANN. 6171

**Bernard Long**, Paris, Frankreich, *Verhinderung der färbenden Wirkung von reduzierenden Stoffen beim Elektroschmelzen von Glas* durch Zusatz von  $\text{ZnO}$  u. bzw. oder  $\text{CdO}$  zu einem Glassatz, welcher auch  $\text{As}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  enthält. — Für einen Glassatz werden folgende Mengen benutzt: 100 (Teile) Sand, 3,8 Borax, 1,1  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , 36,7  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 2,0  $\text{NaNO}_3$ , 20,3  $\text{CaCO}_3$ , 6,4  $\text{ZnO}$  u. 0,7  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . (A. P. 2 396 585 vom 13/10. 1941, ausg. 12/3. 1946. F. Prior. 4/9. 1940.)

M. F. MÜLLER. 6175

**William L. Ulmer**, Cleveland Heights, O., übert. von: **Menahem Merlub-Sobel**, Jersey City, N. J., und **Jerome M. Bialowsky**, Portsmouth, O., V. St. A., *Zusammensetzung eines Flußmittels*. Das Mittel besteht hauptsächlich aus einem Alkalifluorborat in einem Alkaliborat, das basischer ist als das Pentaborat. Es ist chem. neutral, seine Verwendung daher weniger nachteilig als die Flußmittel, die freie Bifluoride enthalten. (A. P. 2 357 014 vom 7/7. 1941, ausg. 29/8. 1944.)

HOLM. 6175

**Holophane Co.**, New York, übert. von: **Samuel J. Harris**, Newark, O., V. St. A., *Härten von Glasgegenständen mit ungleichen Seiten, wie prismatischen Reflektoren, Refraktoren und einseitig emaillierten Glaswaren*. Glasgegenstände, deren eine Seite z. B. prismat. Rippen aufweisen u. deren andere Seite glatt ist, weisen eine größere Oberfläche auf u. zeigen einen weniger natürlichen Kühlungsmaßstab, welcher etwa eine geringere Kapazität für die Wirksamkeit der Hitzeübertragung an der Prismenfläche als auf der Gegenseite zustande bringt. Die unregelmäßigen Glasstücke werden durch einen elektr. Erhitzungssofen geführt, wo sie bis nahe an den Erweichungspunkt erhitzt werden. Sie werden dann durch eine Tür aus dem Ofen entfernt u. zwischen zwei Luftdüsen, durch die Druckluft ungleichen Druckes auf die Glasstücke zur Einw. kommt, geführt. Die prismat. Seite wird mit geringerem Druck behandelt. Wenn der Druck in beiden Düsen gleich ist, wird der Gegenstand mit der prismat. Seite näher an die eine Düse herangeführt. Bei einseitig emaillierten Glasstücken wird die unemaillierte Seite an die Luftdüse mit kräftigerem Luftdruck gebracht. Die unregelmäßigen Glasstücke werden so gleichmäßig auf einen hohen Grad gehärtet. (A. P. 2 376 872 vom 20/10. 1942, ausg. 29/5. 1945.)

BEWERSDORF. 6181

**Heinz Ginzl**, Dornbirn, Österreich, *Gemustertes Mehrschichtglas mit Textileinlagen (I)*, deren Fasern mindestens örtlich transparent sind. Als I kommen in Betracht: Gewebe aus Baumwolle, Leinen, Ramie, Jute, Kunstseide, Zellwolle, Seide, Wolle oder Mischgespinste. Diese werden durch chem. oder physikal. Einflüsse transparent gemacht, u. durch Bedrucken, Färben, Gewebebindung, Carbonisierung erzielt man verschied. Effekte. Als Grundplatten können Folien aus Silicatglas oder glasartigen Kunststoffen dienen. Neben den Textileinlagen kann man auch Metallfolien anwenden. Das Verbundglas kann eben u. auch gebogen hergestellt werden. (Schwz. P. 236 819 vom 12/7. 1943, ausg. 16/7. 1945. D. Prior. 3/9. 1942.) G. KÖNIG. 6201

**Eugen Dürrwächter**, Pforzheim, *Versilberungspräparate*. Ein vor seiner Zers. schm. Silbersalz einer aliphat. Monocarbonsäure, wie milchsäures oder buttersäures Hg, wird mit einer Fl., wie W., A., Ester oder äther. Ölen, gemischt u. nach dem Auftragen auf keram. Gegenstände, Glas oder dgl. durch Erhitzen auf 150—500° zers. u. eingebrannt. Die Versilberungspräpp. können ohne die üblichen Löt- u. Flußmittel verwendet werden. Sie dienen zur Dekoration u. Herst. elektr. leitender Silberbeläge, z. B. für Kondensatoren. (Schwz. PP. 237 754 vom 8/1. 1943, ausg. 1/9. 1945, u. 237 755 vom 8/1. 1943, ausg. 16/8. 1945. Beide D. Prior. 27/2. 1942.) REINHART. 6203

**Brown, Boveri & Cie. Akt.-Ges.**, Baden, übert. von: **Arthur Gaudenzi**, Wettingen, und **Rudolf Risch**, Baden, Schweiz, *Verbindung zwischen Metall und keramischen Körpern*, bes. zwischen einem Eisenrohr u. einem keram. Körper mittels eines zugescharften Ringes, welcher mit einem *Glasflußmittel* auf den keram. Körper aufgesetzt wird. Der Kupfering wird z. B. in Gleichrichtern gegen den Angriff von Hg durch das Flußmittel u. den keram. Körper geschützt. Nach der anderen Seite wird das Kupfer durch das Eisenrohr oder durch einen Schutzüberzug abgedeckt. — Zeichnung. (A. P. 2 396 320 vom 28/2. 1942, ausg. 12/3. 1946. Schwz. Prior. 14/2. 1941.) M. F. MÜLLER. 6207

**F. Hoffmann**, Zürich, Schweiz, *Hochfeuerfeste Masse*. Geschmolzener u. gemahlener Quarz, dem noch Metalloxyde, wie Magnesia oder Aluminiumoxyd, zugesetzt werden können, wird mit so viel plast. Ton vermischt, daß die M. formbar ist. Der Tongeh. soll unter 25% liegen. Die M. bleibt auch bei hohen Temp. u. großen u. raschen Temperaturwechseln rissfrei. Sie wird als Futter für Elektroschmelzöfen u. Kokillen sowie als Formmasse verwendet. (Schwz. P. 239 717 vom 10/11. 1943, ausg. 18/2. 1946.) REINHART. 6219

**Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint Gobain, Chauny & Cirey**, Paris, Frankreich, *Feuerfeste Stoffe*.  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $BaO$ ,  $CaO$ ,  $Li_2O$ ,  $BeO$ ,  $MgO$ ,  $ZrO_2$ ,  $Cr_2O_3$  u. dgl. allein oder im Gemisch miteinander werden im elektr. Ofen geschmolzen u. einer schnellen Abkühlung im Luftstrom oder auf einer mit W. berieselten Schleuderscheibe unterworfen. Durch diese Behandlung wird die Kristallbildg. vermieden oder die Ausbildg. großer Kristalle u. damit die Entstehung von Spaltflächen verhindert. Die Stoffe eignen sich zur Herst. feuerfester Erzeugnisse. (Schwz. P. 234 320 vom 3/7. 1942, ausg. 16/1. 1945. F. Prior. 9/7. 1941.) REINHART. 6219

**Soc. An. de Commentry Fourchambault & Decaseville**, Paris, Frankreich, *Basische feuerfeste Erzeugnisse*. Calcinierte Magnesia, gegebenenfalls unter Zusatz von geringen Mengen  $CaO$ , wird gemahlen, so daß das Mahlgut Körner mit einem Durchmesser bis 4 mm u. auch mehlfine Bestandteile enthält, u. dann in der Kälte durch Druckeinw. verdichtet; die M. kann z. B. gestampft werden. Darauf werden die Formkörper oder Ofenteile bis zur Verdichtung gebrannt. Zweckmäßig wird in die Massen Eisen- oder Stahldraht zur Verstärkung eingebettet. Die M. eignet sich bes. zum Auskleiden von Metallschmelzöfen. (Schwz. P. 239 899 vom 23/4. 1942, ausg. 16/3. 1946. F. Prior. 31/10. 1941.) REINHART. 6219

**Soc. Industrielle et Commerciale des Aciers**, Frankreich, *Herstellung von siliciumhaltigen Ziegelsteinen*, dad. gek., daß man der M. 1—10%, z. B. 5%, Ferrosilicium, das mehr als 90% Si enthält, in fein gemahlener Form zusetzt u. sie dann brennt. Die Steine bewahren sich bes. in metallurg. Öfen. Es genügt, wenn der unmittelbar dem Feuer ausgesetzte Teil der Steine Ferrosilicium enthält. An Stelle von Ferrosilicium eignen sich auch andere, während des Brennens sich oxydierende Metalle oder Legierungen, z. B. Calciumsilicium. (F. P. 897 389 vom 21/8. 1943, ausg. 20/3. 1945. D. Prior. 31/8. 1942.) DONLE. 6229

**Ciba, Soc. An.**, Schweiz, *Wärme- und Schallisolierung*. Als Isoliermasse wird ein fester Schaum aus *Melamin-Formaldehyd-Harz*, D. 0,03—0,015, benutzt, der in der üblichen Weise aus wss. oder alkoh. Lsgg. des Harzes unter Zusatz von Schaum- u. Härtemitteln gewonnen worden ist. Diese Harze haben eine größere mechan. Festigkeit u. geringere Absorptionsfähigkeit für Wasserdampf als die bisher als Isoliermaterial verwendeten Harnstoff-Formaldehyd-Harze (Vergleichstabellen). (F. P. 911 727 vom 22/6. 1945, ausg. 18/7. 1946. Schwz. Prior. 28/7. 1944 u. 29/3. 1945.) KALIX. 6229



## VII. Agrikulturehemie. Schädlingsbekämpfung.

**H. Martin**, *Wirksamkeit und Wohlfeilheit bei der Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten und -schädlingen*. 1. Mitt. *Das Hauptproblem und der Übergang auf die Kriegsverhältnisse*. Die gespannte Rohstofflage führt zwangsläufig zur Einführung von Ersatzmitteln von gleicher Wirksamkeit. Die wichtigsten sind Dinitro-o-kresol u. n-Butylcarbitolrhodanat. (Ann. appl. Biol. 27. 433—36. Aug. 1940. Long Ashton, Bristol.) GRIMME. 6312

**M. H. Moore**, *Wirksamkeit und Wohlfeilheit bei der Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten und -schädlingen*. 2. Mitt. *Schützende Fungicide*. (1. vgl. vorst. Ref.) Am Beispiel des Apfelschorfs wird gezeigt, daß durch die richtige Auswahl der Spritzzeit u. die Art der Spritzung die Wrkg. der Spritzmittel erhöht wird, so daß in vielen Fällen die Konz. der Spritzlsgg. verringert werden kann. Auch wirken ein guter Ernährungszustand u. gute Kultur befallvermindernd. (Ann. appl. Biol. 27. 436—37. Aug. 1940. Kent.) GRIMME. 6312

**S. G. Jary**, *Wirksamkeit und Wohlfeilheit bei der Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten und -schädlingen*. 3. Mitt. *Entomologische Gesichtspunkte des Problems*. (2. vgl. vorst. Ref.) Neuere Erfahrungen bei der Bekämpfung von Hopfen- u. Obstbaumkrankheiten, Schutzspritzungen bei Gemüsekulturen u. in der Landwirtschaft. (Ann. appl. Biol. 27. 437—38. Aug. 1940. Wye, Kent.) GRIMME. 6312

**C. Davies**, *Wirksamkeit und Wohlfeilheit bei der Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten und -schädlingen*. 4. Mitt. *Faktoren, welche die Wirkung von Spritzmaßnahmen beeinflussen*. (3. vgl. vorst. Ref.) Größte Aufmerksamkeit ist auf die Auswahl u. die richtige Einstellung der Spritzen u. ihrer Nebenapp. zu richten, um Verschwendung von wertvollem Spritzgut zu verhindern. (Ann. appl. Biol. 27. 439—40. Aug. 1940. Wye, Kent.) GRIMME. 6312

**A. J. Wooldridge**, *Wirksamkeit und Wohlfeilheit bei der Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten und -schädlingen*. 5. Mitt. *Praktische Gesichtspunkte der Fruchtspritzung*. (4. vgl. vorst. Ref.) Angaben über die Möglichkeit einer Reduktion der Konz. von Spritzlsgg. bei den verschied. Obstsorten. Berücksichtigt werden Carboleum, Nicotin, Kalkschwefelbrühen u. Schwefelemulsionen bzw. koll. Schwefel. (Ann. appl. Biol. 27. 440. Aug. 1940.) GRIMME. 6312

**C. E. Foister**, *Über die Bekämpfung der Kartoffelfleckenkrankheit*. Bericht über Bekämpfung der Schädlinge *Oospora pustulans* u. *Fusarium caeruleum* u. ihrer Schädigungen durch Saatbeizung mit organ. Hg-Salzen. Die Erfolge waren sehr ermutigend, der Erntertrag stieg beträchtlich. (Ann. appl. Biol. 30. 186—87. Aug. 1943. Edinburgh.) GRIMME. 6312

**P. H. Gregory**, *Die Bekämpfung von Narzissenblattkrankheiten*. 1. Mitt. *Weißer Schimmel und Feuer an „Goldener Sporn“*. Bericht über Spritzvers. bei *Narcissus pseudonarcissus* gegen Befall mit weißem Schimmel (*Ramularia vallisumbrosae*) u. Feuer (*Sclerotinia polyblastis*). Bordeauxbrühe u. Cu<sub>2</sub>O-Suspensionen zeigten beste Wrkg. gegen die Krankheiten u. übertrafen weit Schwefelspritzungen u. -stäube. Die Behandlung mit Bordeauxbrühe wirkte sich auch günstig auf die allg. Entw. u. die Blühfreudigkeit aus. (Ann. appl. Biol. 27. 338—47. Aug. 1940. Newton Abbot.) GRIMME. 6312

**J. W. Munro**, *DDT, ein neues Insekticid*. Vf. gibt eine Beschreibung der Entw. des DDT während des 2. Weltkrieges u. vergleicht es mit den bisher verwendeten Insekticiden. (Nature [London] 154. 352—53. 16/9. 1944. Imperial Coll. of Sci. and Technol.) GRIMME. 6312

**K. Gätzi und W. Stambach**, *Über die Natur der Nebenprodukte im technischen p,p'-Dichlordiphenyltrichloräthan*. Alkal. Hydrolyse von techn. DDT ergab 3 isomere Dichlordiphenylelessigsäuren, hauptsächlich p,p'- mit geringen Mengen o,p'- u. sehr wenig o,o'-Säure. Außerdem wurden identifiziert: p-Chlorbenzoesäure, p-Chlorphenylelessigsäure u. p-Chlorphenyl- $\alpha$ -thoxyessigsäure. Den genannten Abbauprodu. müssen folgende Nebenprod. des techn. DDT zugeordnet werden: o,p'- u. o,o'-DDT-Wirkstoff,  $\beta$ , $\beta$ , $\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -[4-chlorphenyl]-äthanol (I), Chlorid u. Äthylester von I sowie  $\beta$ , $\beta$ , $\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -[4-chlorphenyl]-äthan. (Helv. chim. Acta 29. 563—72. 30/4. 1946. Basel, I. R. Geigy A.-G.) RIEMSCHNEIDER. 6312

**W. Rogie Angus, I. Thomas und O. G. Williams**, *Feldversuche zur Bekämpfung von Schafmaden*. Die Verss. wurden mit 4700 Schafen auf 40 verschied. Farmen durchgeführt. Es wurden Schwefelarsen, Zinkarsenit u. Kalomel verglichen. Die übliche Schwefelarsenbrühe hatte die größte Wirksamkeit, die durch eine Beigabe von Kalomel noch erhöht wurde. (Ann. appl. Biol. 30. 164—69. Aug. 1943. Bangor.) GRIMME. 6312

**H. E. Hornby und M. H. French**, *Einführung der Prüfung von Tsetsefliegenabwehrmitteln in die Aufgaben der Veterinärwissenschaft*. Bei der Auswertung von rund 150 verschied. organ. Verbb. u. Mischungen erwies sich nur Pyrethrin als absol. wirksam als

Abwehrmittel gegen Beflug von Tsetsefliegen. Anwendung in 2% ig. Lsg. von Pyrethrum-extrakt in Schmierseifenlösung. (Trans. Roy. Soc. trop. Med. Hyg. 37. 41—54. Juli 1943. Nyswapam, Tanganyika, Veterin. Labor.) GRIMME. 6312

Gerhard Peters, *Die Scheuerentwesung als wirksames Behelfsverfahren zur Ungezieferbekämpfung in Gemeinschaftslagern*. Die Scheuerentwesung ist eine wertvolle Ergänzung der üblichen Raumentwesung durch Begasung. Als Scheuermittel kommen sowohl ätzende als auch gerbende Mittel in Frage. (Arbeitsschutz 1944. 35—37. 25/3. Frankfurt a. M.) GRIMME. 6312

S. Callaway und A. J. Musgrave, *Laboratoriumsversuche mit flüssigen Insektiziden an Eiern der Bettwanze, Cimex Lectularius L.* Die in die Verss. eingesetzten Mittel:  $\beta$ -Butoxy- $\beta'$ -rhodandimethyläther, 2 u. 3% ig.,  $\alpha$ -Naphthylisorhodanat 3% ig., Pyrethrin 0,4 u. 0,1% ig., Dodecylrhodanat 3% ig. waren in hochgereinigtem Kerosinöl gelöst. Die Wanzen Eier waren in der Regel 2—5 Tage alt. Es ergab sich, daß  $\beta$ -Butoxy- $\beta'$ -rhodandimethyläther 3% ig. unter Laboratoriumsbedingungen alle anderen Mittel an Wrkg. übertraf. (Ann. appl. Biol. 27. 252—61. Mai 1940. London.) GRIMME. 6312

C. G. Butler, D. J. Finney und P. Schiele, *Versuche über die Vergiftung von Honigbienen durch im Baumgarten benutzte insekticide und fungicide Spritzmittel*. In Laboratoriumsverss. wurde festgestellt, daß von den gewöhnlichen Spritzbestandteilen nur Pb-Arsenat u. Schwefelblüte ausgesprochen giftig wirken, Derris war bedeutend weniger giftig, Sirup mit einem Geh. an Kalkschwefel, Nicotinsulfat oder  $\text{CuSO}_4$  wirkte abstoßend auf Bienen. Hiernach erschien es möglich, Spritzmittel durch gewisse Beimengungen abstoßend zu machen. Bei Blütenspritzungen mit Pb-Arsenat-Lsg. genügten Zusätze von 1% Kalkschwefel oder 0,05% Nicotinsulfat, um die Bienen 7 Tage lang abzuschrecken. (Ann. appl. Biol. 30. 143—50. Aug. 1943. Harpenden, Herts.) GRIMME. 6312

V. Hovorka, *Nachweis der Anwesenheit von o-Dinitrokresol auf gespritzten verholzten Pflanzen*. Zum Nachw. von o-Dinitrokresol (I) arbeitete Vf. folgendes einfache Verf. aus: Die Zweige der mit I bespritzten Bäume werden von Blättern befreit u. in ca. 3 cm lange Stückchen geschnitten. 7—10 solcher Stückchen werden mit 10—15 cm<sup>3</sup> reinem Methanol oder A. unter zeitweiligem Umschütteln 15 Min. bis maximal 2 Std. digeriert. Der Extrakt kann auf zweierlei Weise untersucht werden: 1. Im Reagensglas mit HCl u. Zn; 2. durch Tüpfel-Rk. mit  $\text{SnCl}_2$  oder Na-Stannit als Reduktionsmittel. Bei der 1. Meth. werden 3—5 cm<sup>3</sup> alkoh. Extrakt in einem Reagensglas mit 1 cm<sup>3</sup> konz. HCl angesäuert u. ein Stückchen Zn zugegeben. Bei Anwesenheit von I tritt nach 1—5 Min. u. später Rosa-färbung ein. Nach einiger Zeit entfärbt sich die Lsg. wieder. Nach der 2. Meth. werden auf zwei weiße Schälchen einige Tropfen  $\text{NH}_3$  gegeben. Auf einem dritten Schälchen wird ein Blindvers. gemacht. Bei Anwesenheit von I tritt Gelb- bis Bräunlichfärbung ein, beim Blindvers. entsteht nur weißer Niederschlag. Die Farben bleiben auch bei Verdunsten der Fl. bestehen. Auf ähnliche Weise kann mit alkal. Na-Stannit ohne  $\text{NH}_3$  verfahren werden. Empfindlichkeitsgrenze: 0,7—0,9, d. i. eine Verdünnung von 1:42860 bis 1:33000. (Věstník česk. Akad. Zemědělské [Mitt. tschech. Akad. Landwirtsch.] 19. 483—87. 1/11. 1943. [Orig.: tschech.; Ausz.: dtsh.]) ROTTER. 6328

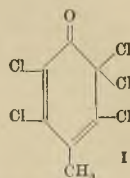
Albert Paya, Algier, *Feine Verteilung von Katalysatoren*. Wenn man auf eine sich drehende Scheibe zentripetal unter Strudelldg. die zu behandelnde Substanz fließen läßt u. mit einer Metallisierungspistole die katalyt. Metalle aufbringt, so erzielt man durch eine derartige Behandlung, z. B. von Most mit Ni-Ag, baktericide Wrkgg. u. fördert die Haltbarkeit u. das Altern. Behandelt man auf die beschriebene Art Adsorbentien, wie Kieselgur, mit Mn-W, so erhält man Kulturkatalysatoren, die man um Rebstöcke verteilen kann. (F. P. 915 400 vom 18/4. 1945, ausg. 5/11. 1946.) ROICK. 6313

Dow Chemical Co., übert. von: Gerald A. Coleman, Wesley D. Schroeder und Gerald A. Griess, Midland, Mich., V. St. A. *Aktivatoren für Pyrethrum- und Rotenonpräparate*. Extrakte aus pyrethrin- u. rotenonhaltigen Pflanzen werden mit Lsgg. von N-Alkyl-N-aryllalkanamiden von der allg. Formel  $\text{RCONR}'\text{R}'$  gemischt, in der R u. R' Alkylradikale mit 1—4 C-Atomen u. R' ein Arylradikal bedeutet. Diese Verbb. werden pulverförmigen Präpp. in festem Zustand zugesetzt u. Sprühmitteln in Mengen von 5—50 g auf 1 gal. Petroleumbenzin. Verwendbar sind z. B.: N-n-Butyl-N-phenylacetamid, Kp.<sub>1</sub> 113—115°; N-Methyl-N-(4-tert.-amylphenyl)-acetamid, Kp.<sub>1</sub> 124—126°; N-n-Butyl-N-phenyl-2,2-dimethylpropionamid, Kp.<sub>1</sub> 270—275°; N-Äthyl-N-phenylacetamid, F. 53—54°; N-Methyl-N-phenylacetamid, F. 98,5—100°; N-Äthyl-N-phenylisobutylamid, Kp.<sub>1</sub> 88°. (A. P. 2 386 779 vom 15/9. 1941, ausg. 16/10. 1945.) KALIX. 6313

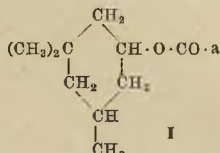
United States Rubber Co., New York, N. Y., übert. von: William P. ter Horst, Pompton Plains, N. J., V. St. A., *Ein Desinfektions- und Schädlingsbekämpfungsmittel* stellt



2.3.5.6.6-Pentachlor-4-methylcyclohexadienon (I) dar. Es wird nach dem in den Ann. d. Chemie 328. [1903.] 285 beschriebenen Verf. hergestellt. Es kann zur Bekämpfung von Schädlingen auf lebenden Pflanzen, Textilien, Leder, Pelzen, Federn, Kautschuk sowie als Saatbeize pulverförmig u. in Form von Lsgg. oder Suspensionen verwendet werden. Man mischt z. B. Erbsensaat mit 1% ihres Gewichts an I zur Bekämpfung von *Pythium ultimum*. Textilien imprägniert man mit 1%ig. Suspensionen von I in W. mit Netzmitteln oder mit 5%ig. Lsgg. von I in Aceton. (A. P. 2 362 594 vom 6/5. 1943, ausg. 14/11. 1944.) KALIX. 6313

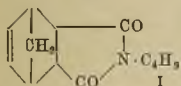


Shell Development Co., übert. von: Paul H. Williams, Akron, O., V. St. A., *Insektenvertilgungsmittel*. Als Zusatz zu Sprühmitteln auf Kerosingrundlage zur Vertreibung von Hausinsekten sind Thiocyanfettsäureester des Dihydroisophorols vom Typus I bes. geeignet. Hierin bedeutet a eine mono- oder polythiocyan-substituierte aliph. Gruppe mit 2—6 C-Atomen. Die Verb. werden hergestellt, indem man Dihydroisophorol mit einem halogensubstituierten Acylierungsmittel u. den so erhaltenen Ester mit einem Metallthiocyanat in einem inerten Lösungsm., wie Alkohole oder KW-stoffe, bei 50—150° u. unter Ausschuß von O<sub>2</sub> behandelt. Das Reaktionsprod. wird dann durch Vakuumdest. gereinigt. Man erhält auf diese Weise z. B. Dihydroisophorylthiocyanacetat, Kp.<sub>2</sub> 134—138°, C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>NS. Aus dem Gemisch der beiden Isomeren hiervon erhält man 2 verschied. Thiocyanacetate mit Kpp.<sub>3</sub> 130—131° u. 134—142°, deren äquimol. Gemisch Kp.<sub>3</sub> 137,5° besitzt. Die Veresterung von Dihydroisophorol mit α-Chlorpropionsäure führt zum Dihydroisophorylthiocyanpropionat, Kp.<sub>4-7</sub> 149—151°. Beispiele für weitere zur Veresterung geeignete Säuren sind: Butter-, Valerian-, Capron-, Undecyl-, Laurin-, Myristin-, Palmitin- u. Ölsäure sowie Homologe u. Substitutionsprod. davon, z. B. Oxyessigsäure u. Dioxybuttersäure. Als Acylierungsmittel verwendet man chlorierte, bromierte, jodierte oder fluoridierte Säuren, z. B. Mono-, Di- u. Trichloressigsäure; als Thiocyanatkomponente die Thiocyanate von Na, K, Li, NH<sub>4</sub> oder Ca. Die Verb. werden zu Sprühmitteln mit 2—6% akt. Substanz verarbeitet, gegebenenfalls im Gemisch mit anderen Insektenbekämpfungsmitteln, wie Pyrethrin, wobei Zusätze von 2—4% Diisophoron oder anderen ungesätt. cycl. Ketolen synergist. wirken. (A. P. 2 394 280 vom 6/4. 1943, ausg. 5/2. 1946.)



KALIX. 6313

Walter C. McCrone, Ithaca, N. Y., V. St. A., *Insektenbekämpfungsmittel*. Als Ersatz von Pyrethrum in Kerosinsprühmitteln zur Bekämpfung von Moskitos, von Fliegen u. a. Hausinsekten ist *N-n-Butyl-3,6-endomethylen-4-cyclohexen-1,2-dicarbonensäureimid* (I) bes. geeignet. Es wird hergestellt, indem man z. B. 132 g monomeres Cyclopentadien mit 352 g Maleinsäure mit Hilfe einer Diensynth. in Bzl. zu 3,6-Endomethylen-4-cyclohexen-1,2-dicarbonensäureanhydrid umsetzt u. dieses mit 78 g n-Butylamin bei n. Temp. reagieren läßt. Aus dem Reaktionsprod. dest. man W. u. Bzl. ab u. erhält dann 214 g eines farblosen Öls mit Kp.<sub>2</sub> 134—137°, F. 42—44° u. n<sub>D</sub><sup>40</sup> = 1,5030. Es wird zu Sprühmitteln wie Pyrethrum verarbeitet u. kann darin 90—95% des letzteren ersetzen. Im Gemisch wirken beide Verb. synergist. aufeinander. (A. P. 2 393 999 vom 3/9. 1943, ausg. 5/2. 1946.)



KALIX. 6313

American Chemical Paint Co., Ambler, übert. von: Franklin D. Jones, Llanerch, Pa., V. St. A., *Unkrautvertilgungsmittel*. Zur Abtötung der Wurzeln von Unkraut sind Phenyl-, Naphthyl-, Tetralyl- u. Anthracenmonocarbonensäuren, die im aliph. Rest bis zu 9 C-Atome enthalten u. im Ring mit NO<sub>2</sub>-, NH<sub>2</sub>-, SO<sub>2</sub>H-, Alkyl- u. Alkylengruppen substituiert sind, ebenso ihre Ester u. Salze, bes. geeignet. Beispiele hierfür sind: 2,4-, 2,5- u. 3,5-Dichlorbenzoesäure, 2,3,5-Trijodbenzoesäure, 2-Chlor-5-nitrobenzoesäure, 2-Brom-3-nitrobenzoesäure, 2-Chlorphenylelessigsäure, 4-Bromphenylelessigsäure, 4-Iodphenylelessigsäure, 4-Chlorphenyl-α- (oder -γ) buttersäure, 1-Naphthylelessigsäure, 4-Methyl-1-naphthylelessigsäure, 1-Naphthyl-α-propionsäure, 1-Naphthoesäure, Tetrahydronaphthyl-6- u. Anthracylelessigsäure. Die Verb. werden in Form ihrer Salze mit Na, NH<sub>4</sub> oder organ. Basen in wss. Lsg. oder Suspension zusammen mit Netzmitteln, Emulgatoren u. sonstigen üblichen Hilfsstoffen hauptsächlich als Spritzmittel in einer Konz. von mindestens 0,1% angewandt. Man löst z. B. 5 (Teile) Phenylelessigsäure u. 25 Netzmittel in 970 Wasser. (A. P. 2 394 916 vom 31/5. 1945, ausg. 12/2. 1946.)

KALIX. 6313

## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

**R. Neiman, Präzisionsguß.** Es werden Erfahrungen mitgeteilt, die mit dem früher nur in der Zahntechnik angewendeten „lost-wax“-Verf. bei der Herst. von Präzisionsgußstücken für andere Zwecke gemacht wurden. Die Schwunderscheinungen an den Wachsmodellen u. der Formmasse (Gips u. gepulverte  $\text{SiO}_2$  u. dgl.) sowie die Mittel zum Ausgleich werden erörtert u. geeignete Mischungen für Modellwachs u. Formmasse mitgeteilt. Angewendet wurde das Verf. bis jetzt hauptsächlich beim Guß von Messingen mit 58–65 (%) Cu, 0,1–1 Al, Rest Zn, ferner Al- u. Si-Bronzen, sowie rostsischeren Stählen u. Stellites. Die Reihenherst. von Wachsmodellen, das Formen u. Gießen werden ausführlich besprochen. (Metal Ind. [London] 66. 5–7. 5/1. 20–22. 12/1. 39–41. 19/1. 1945.)

GEISSLER. 6382

**Gabriel Joly, Die Herstellung von Zylinderlaufbuchsen im Sandguß- und Schleudergußverfahren.** Gußeisen mit 3 (%) Ni u. 0,7 Cr bzw. 0,2–0,4 Mo u. 0,3–0,5 Cr wurde während des Krieges nicht mehr für Sandguß verwendet. Für 20 mm Wandstärke stellte man auf 3–3,3 C, 1,7–1,8 Si, 0,8–1 Mn, 0,25–0,35 P u. möglichst wenig S um. Die legierten Typen ergaben BRINELL-Härten von 265–320, die letztgenannte 220. Aus n. Grauguß geschleuderte Buchsen hatten 200–260 BRINELL. Ein geringerer Mn-Geh. wird für Buchsen verwendet, die weiß geschleudert u. 20–30 Min. bei 920° gegläut werden. Gußeisen mit 1,0 Mo u. 0,5 Cr ergibt BRINELL-Härten von 250–300. In England wurden austenit. Buchsen wegen ihres besseren Korrosionsverh. geschleudert. Buchsen, die nitriert werden, haben 2,5–2,75 (%) C, 2,5–2,7 Si, ca. 0,5 Mn, 1,4–1,6 Cr u. 0,7–1 Al; sie erstarren weiß, werden bei 925° graphitisiert, erhalten durch Glühen bei 800° eine Härte von 257–300 BRINELL. Bei 525° wird 85 Stdn. in  $\text{NH}_3$  nitriert. Die Nitrierschicht ist 1–3 mm stark, die BRINELL-Härte beträgt 825–880. (Fonderie 1946. 306–07. Aug./Sept.) KRÄMER. 6404

**Clyde Denlinger, Erze für den Siemens-Martin-Ofen.** An verschied. Formen (Feinerze, Sinter, Stückerze, Briketts) u. Vorbereitungsstadien von Stahlwerksfrischerzen wurden Unters. ausgeführt, die Zus. der ersten Ablaufschlacke eines SIEMENS-MARTIN-Ofens bestimmt u. hieraus Schlußfolgerungen für die Verwendung von verschied. Frischerzen bei 53–63% Roheisensatz gezogen. Die Vorteile des Frischerzzusatzes liegen in der Erhöhung der Produktion, in einem verringerten Aufwand an Kalk, in der direkten Umwandlung der Eisenoxyde im Einsatzerz zu Stahl u. in der Verringerung des Einfl. der Legierungselemente im Schrott, da weniger Schrott bei der Schmelzföhrung gebraucht wird. Als Nachteile der Arbeitsweise werden angegeben: Die Verwendung eines erhöhten Roheisensatzes mit 3,75% C sowie die Erzeugung eines erhöhten Betrages an Schlacke mit 25–30%  $\text{FeO}$ , die abgezogen wird, verringern die Ausbeute des Ofens um ca. 2%. Eine von anderer Seite vertretene Ansicht einer Stahlqualitätsverschlechterung durch den Frischerzzusatz kann vom Vf. auf Grund mehrjähriger Beobachtungen nicht bestätigt werden (vgl. auch C. 1947. 103). (Blast Furnace Steel Plant 33. 1258–61. 1277. Okt. 1945. Lockawanna, N. Y., Bethlehem Steel Co.)

HOCHSTEIN. 6408

**Kenneth Haley, Gleichzeitige Verwendung von kugelförmigem Sinter und Erzsinter.** Hergestellt wird ein Agglomerat aus 50 (%) Gichtstaub, 34 Feinerz u. 16 Abfällen aus der Herst. des kugelförmigen Erzsinters (vgl. Arbeit von DENLINGER, C. 1947. 103). Dieses Material ist sehr dicht u. gut verwendbar. (Proc. Conf., nat. Open Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. min. metallurg. Engr. 27. 218. 1944.)

MUND. 6408

**O. P. Luetscher, Ersatz von Roheisen durch Koks im Siemens-Martin-Ofen.** Es werden die verschied. Arbeitsweisen mit Koks u. anderen Kohlearten an Stelle von Roheisen beschrieben. 1 kg Koks ersetzt 15 kg Roheisen. Durch den hohen Schrottanteil werden der Geh. an Begleitelementen u. die Schmelzdauer stark erhöht, andererseits sinkt die Schlackenmenge; der Si-Geh. ist von entscheidender Bedeutung für den Schmelzverlauf. Wenn es gelingt, die Einsatzdauer in erträglichen Grenzen zu halten, kann dieses Verf. Vorteile bringen. In der Diskussion werden auch Verss., die mit Graphit statt Koks gemacht wurden u. die erfolgreich verliefen, erwähnt. (Proc. Conf., nat. Open Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. min. metallurg. Engr. 29. 60–65. 1946. Keystone Steel and Wire Co.)

MUND. 6408

**D. E. Washburn, Stahlwerkskalk und -kalkstein.** Beschreibung der Eigg. des in Amerika verwendeten Stahlwerkskalksteins. Vf. beschreibt seine verschied. unerwünschten Bestandteile ( $\text{SiO}_2$  u. S) u. seine Stückgröße. In den Vereinigten Staaten wurde vorwiegend Kalkstein von sehr hoher Stückgröße verwendet, der Anteil an gebranntem Kalk ist weit geringer. In der Diskussion werden von I. A. Nicholas mehrere Verss. beschrieben, welche die günstigste Stückgröße ermitteln sollen. Als Ergebnis wurde gefunden, daß kleinstückiger Kalk, im Drehofen gebrannt (20–50 mm), die beste Kochbewegung des Bades gewährleistet. Dabei wird das Feine abgeseiht u. der  $\text{SiO}_2$ -Geh. möglichst unter 1%



u. der S-Geh. unter 0,04% gehalten. (Proc. Conf., nat. Open Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. min. metallurg. Engr. 29. 44—47. 1946. Bellefonte, Pa., Warner Co.)  
MUND. 6408

**T. S. Washburn**, *Zugabe von Desoxydationsmitteln zu den letzten Blöcken einer beruhigten Schmelze zur Vermeidung von Kornvergrößerung*. Es wurde als nicht notwendig nachgewiesen, die Desoxydationsmittel regelmäßig zur Erzielung eines feinen Stahlkorns zu den letzten Blöcken zuzusetzen. Ein Fe-C-Ti-Zusatz in der Größe von 4 lbs. pro t Stahlblock oder 0,64 lbs. Ti pro t, der in die Gießpfanne eingeführt wird, verringert die Kornvergrößerung in einem derartigen Ausmaß, daß keine besondere Behandlung in der Kokille erforderlich ist. An Al, das als *Alsifer* in die Gießpfanne eingeführt wird, werden für ein durchaus feinkörniges Schmiedestück 0,9 lbs. je t Stahlblock benötigt. Für ein mittelgroßes Korn werden nur 0,45 lbs./t gebraucht. (Proc. Conf., nat. Open Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 26. 196—97. 1943. Inland Steel.)  
HOCHSTEIN. 6408

**Michael Tenenbaum**, *Überblick über den neuesten Stand der Schlackenüberwachung im basischen Siemens-Martin-Ofen*. Allg. Übersicht über den Stand der Technik von Probenahme, Analyse u. Auswertung von Schlacken. Die Ziele der Schlackenüberwachung werden erläutert. Zur Schlackenbest. dient eine neuartige p<sub>H</sub>-Meth. (Auflösen der pulverisierten Schlacken in W.) u. Best. der Basen. (Proc. Conf., nat. Open Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. min. metallurg. Engr. 28. 393—404. 1945.)  
MUND. 6408

**James W. Linhart**, *Eine Kontrolle des Verlaufs saurer Siemens-Martin-Ofenschmelzen durch Messung der Schlackenviscosität*. Beschreibung der neuzeitlichen Schlackenbeurteilungsmethoden mittels Viscosimeter. Vgl. mit den alten Arbeitsweisen. Das „HERTY-Viscosimeter“ u. das „AOHRA-Fluidimeter“ u. ihre Unterscheidung. Vf. gibt eine Darst. eines ganzen Schmelzverlaufs, die Ergebnisse der Messungen von Temp. u. Schlackenflüssigkeitsgrad sowie Stahlanalysen. Charakteristik der Schlacken bei sauren SIEMENS-MARTIN-Stahlschmelzen. Vf. erörtert die Beziehungen des Flüssigkeitsgrades der Schlacke zum SiO<sub>2</sub> u. FeO-Geh. der Schlacke sowie die Abhängigkeit des sinkenden Flüssigkeitsgrades vom Abfall des C-Geh. während des Frischens. Die Entkohlung des Bades setzt erst ein, wenn die Mn- u. Si-Gehh. unter 0,1% gefallen sind. Je heißer das Bad ist, desto dickflüssiger ist die Schlacke. Beurteilung der Zus. aus der Länge des Schlackefließens im Viscosimeter. Dies gilt als gutes Hilfsmittel für die Schmelzföhrung. — Diskussion. (Proc. Conf., nat. Open Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. min. metallurg. Engr. 29. 299—313. 1946. Pittsburgh, Univ.)  
MUND. 6408

**John S. Coulter**, *Die Bestimmung des Kalk-Kieselsäure-Verhältnisses zur Überwachung von Siemens-Martin-Ofenschlacke durch mathematische Rechnung unter Verwendung der FeO- und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Werte*. Die Beziehungen zwischen den FeO- u. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehh. einerseits u. dem CaO-Geh. andererseits werden an einigen typ. Schlacken von Roheisenschrott u. von Duplexschmelzen mkr. u. krystallograph. untersucht. Hierbei zeigt sich, daß das Verhältnis von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu FeO in der Schlacke sehr nahe proportional den Calciumferriphasen ist. Die Eisenwerte haben demnach eine bestimmte Beziehung zum CaO u. SiO<sub>2</sub>, die in der Schlacke vorhanden sind. Es wird eine mathemat. Berechnungsformel hierfür aufgestellt. Der in Zusammenhang mit Calciumsilicat vorhandene Calciumferrit erzeugt eine bestimmte Färbung für gewisse Verhältnisgruppen. Diese Färbungen können in Zusammenhang mit der mathemat. Berechnung benutzt werden, um eine genaue Beziehung zu erhalten. (Blast Furnace Steel Plant 33. 1242—47. Okt. 1945. Jones & Laughlin Steel Corp.)  
HOCHSTEIN. 6408

**H. J. Forsyth**, *Betrachtungen zur Gütesteigerung in Siemens-Martin-Stahlwerken*. Erörtert werden die Oberflächbeschaffenheit, die Rolle des S-Geh., niedriger ferrosat. Druck, Einschlüsse in Qualitätsstählen, Temperaturüberwachung u. Schlackenkontrolle. (Blast Furnace Steel Plant 34. 93—96. Jan. 1946. Republic Steel Corp.)  
HABEL. 6408

**John D. Sullivan** und **A. E. Pavlish**, *Metallische Eisenbegleitelemente im Siemens-Martin-Stahl*. Überblick über die zunehmende „Verseuchung“ des Schrotts in den Jahren 1929—1944 mit Angaben über den Ursprung der einzelnen Elemente. 1929: 0,043 (%) Ni, 0,099 Cu, 0,010 Sn, 0,220 Mn, 0,030 Cr; 1944: 0,084 Ni, 0,108 Cu, 0,014 Sn, 0,260 Mn, 0,045 Cr. Bei den metallurg. Einsatzverf. sank der fl. Roheiseneinsatz von 65% (1900) ab auf 45% (1909—1913), stieg wieder an auf 65% (bis 1933) u. fiel erneut auf 47% (1943). Das metall. Ausbringen beträgt 88%. Forderung nach besserer Schrottkontrolle. — Diskussion. (Proc. Conf., nat. Open Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. min. metallurg. Engr. 28. 220—21. 1945.)  
MUND. 6408

**G. R. Fitterer**, *Einige grundsätzliche Probleme bei der Herstellung von Stahl im sauren Herdofenprozeß*. Die saure MARTIN-Ofenschlacke ist in der Hauptsache mit SiO<sub>2</sub> bei

allen Temp. gesätt., wie durch Phasendiagrammverhältnisse gezeigt wird. Manganoxyd ist in der Schlacke in der Hauptsache konstant. Der FeO-Geh. der Schlacke nimmt mit dem proportionierten SiO<sub>2</sub>-Anwachsen bei Temperatursteigerung ab, weil weniger FeO zur Sättigung der Schlacke bei höheren Temp. gemäß den Phasendiagrammbeziehungen verlangt wird. Etwas FeO wird kontinuierlich von seiner Verb. mit SiO<sub>2</sub> auf diese Art losgelöst u. wird in das Metallbad zurückgeführt, wo es mit C, Mn u. Si reagiert. Die Dünnflüssigkeit der Schlacke ist ihrem SiO<sub>2</sub>-Geh. umgekehrt proportional. Der saure MARTIN-Ofenprozeß kann durch Einsatz eines konstanten Mn-Betrages u. durch Entnahme von Schlackendünnflüssigkeitsproben überwacht werden. Die Schlackendünnflüssigkeit, der SiO<sub>2</sub>-Geh. u. die Badtemp. sind alle nahe verwandt. Metallteilchen werden in die Ofenatmosphäre durch die Kochwrkg. überführt. Hier werden sie oxydiert u. kehren kurz darauf wieder ins Bad zurück. Dieser Vorgang wird als eine wesentliche Übertragung des Sauerstoffs vom Gas u./oder von der Schlacke zur metall. Phase gehalten. (Trans. Amer. Soc. Metals **34**, 41—70. 1945. Pittsburgh, Pa., Univ.) HOCHSTEIN. 6408

**G. R. Fitterer**, *Neuere Entwicklung im sauren Schmelzverfahren in Europa*. Es wird ein Überblick über die neuzeitliche Entw. im sauren SIEMENS-MARTIN-Ofenverf. in Europa gegeben; bes. besprochen werden die Arbeiten von KALLING u. RUDBERG über die Verwendung von konz. Mn-Erz im sauren Schmelzverf., von KÖRBER u. OELSEN über Chrom-Rkk., von IWANOW über die Veränderung von SiO<sub>2</sub> bei der Stahlherst. im sauren MARTIN-Ofen, von JAKHUMKO über den älteren SiO<sub>2</sub>-Reduktionsprozeß u. das neuere beschleunigte saure Verf. durch schnelle C-Entfernung (hohe Temp. u. frühzeitiger Erzzusatz) u. von KRAMAROW über die Methoden der Schlackenüberwachung. — Diskussion. Schrifttumangaben. (Proc. Conf., nat. Open Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. min. Metallurg. Engr. **26**, 226—37. 1943.) HOCHSTEIN. 6408

**E. G. Wigfield**, *Die Herstellung von NE 1330-Stahl im Siemens-Martin-Ofen*. Es werden Betriebsangaben über die Herst. von NE 1330 mit 0,3 (%) C, 1,77 Mn, 0,28 Si, 0,022 S u. 0,019 P in 50 t-SIEMENS-MARTIN-Öfen gemacht u. hierbei wird auf die Bedeutung der laufenden Schlacken- u. Badüberwachung mit dem Viscosimeter, der Schlackenprobe u. dem Carbometer hingewiesen. Das Fertigmachen der Schmelze erfolgt, wenn der Gesamtgeh. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der Schlacke ca. 14% u. der Mn-Geh. des Bades 0,72% beträgt, durch Zusatz von 80% ig. Ferromangan. Sobald dieser Zusatz gemacht worden ist, muß das Abstichloch des Ofens geöffnet werden. Dem abfließenden Stahl werden noch 50% ig. Ferrosilicium, Al u. Ferrotitan zugesetzt. Die Abgießtemp. muß ca. 2940° F (1615° C) betragen. (Proc. Conf., nat. Open Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. min. metallurg. Engr. **26**, 3—7. 1943. Harrisburg, Steel Corp.) HOCHSTEIN. 6408

**F. E. Lathe**, *Verfahren zur Entfernung des Siliciums aus dem Roheisen und zur Rückgewinnung von Vanadin*. Es werden die Vor- u. Nachteile der Stahlherst. im Konverter u. im SIEMENS-MARTIN-Ofen miteinander verglichen u. dem letzteren Verf. ein Vorzug zuerkannt. Auf Grund der Forderung nach einer möglichst kurzen Raffinierarbeit u. der größtmöglichen Rückgewinnung von Stahl aus dem fl. Roheisen- u. Schrotteinsatz wird ein Verf. vorgeschlagen, in welchem Si, Mn, Ti u. V mit Eisenoxyd genau so schnell wie mit Luft im Konverter verschlackt u. gleichzeitig ein größerer Vorteil ihres Reduktionsvermögens als im SIEMENS-MARTIN-Ofen gezogen werden kann. Da die Rkk. nicht leicht wegen des unzureichenden Kontakts zwischen Metall u. Oxyd in Pfannen durchgeführt werden können, ist hierfür eine Reaktionsrotationstrommel entwickelt worden. Verss. zeigen, daß die gebildete Schlacke ca. 40% SiO<sub>2</sub> enthält, fl. ist u. bei der Arbeitstemp. (exotherm. Reaktionsvorgang) leicht gehandhabt werden kann. Der größte Vorteil des Verf. liegt darin, daß das volle Reduktionsvermögen der Legierungselemente ausgenutzt wird u. nicht nur kein Fe oxydiert, sondern 75—80% des zugesetzten Eisenoxys zu metall. Fe red. werden. (Proc. Conf., nat. Open Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. **26**, 166—72. 1943. Ottawa, Canada, Nat. Res. Council.) HOCHSTEIN. 6408

**Robert S. Burpo jr.**, *Die verschiedenen Gruppen von Werkzeugstählen, ihre Verarbeitung und Wärmebehandlung*. Zusammenstellung der in USA. üblichen Werkzeugstähle (unlegierte Sorten, leicht legierte Wasserhärter, öl- u. lufthärtende Stähle, Warmarbeitsstähle, Stähle für Spritzmatrizen, leicht bearbeitbare „graphit.“ Stähle u. Schnellarbeitsstähle). Eingehende Angaben über Herst., Warmverarbeitung, Wärmebehandlung (an Hand von TTT-Kurven), erreichbare Härtewerte u. zweckmäßige Verwendungsgebiete. (Materials and Methods **24**, 119—34. Juli 1946.) KREITZ. 6410

**G. M. Butler**, *Auswahl von Kaltarbeitsstählen*. Behandelt werden unlegierte u. legierte Stähle der ALLEGHENY-LUDLUM STEEL CORP., u. zwar die Wasserhärter „Pompton“ mit 0,8—1,1 (%) C u. „Python“ mit ca. 0,25 V, die Ölhärter „Saratoga“ mit 1 Mn u. mit Cr u. W, „Deward“ mit 1,5 Mn u. mit Mo u. „Huron“ mit 2,2 C u. 12 Cr u. die Lufthärter



„Arloy“ mit 1—2 Cr, 2—3 Mn u. 1 Mo, „Sagamore“ mit 5 Cr u. 1 Mo u. „Ontario“ mit 1,15 C, 12 Cr u. ferner mit Mo. Die Stähle werden eingestuft hinsichtlich Verzug, Abnutzung, Zähigkeit u. Bearbeitbarkeit. (Steel Process. 32. 229—33. April 1946. Dunkirk. N. Y., Allegheny-Ludlum Steel Corp.) **HABEL. 6410**

**T. C. Du Mond**, *Neuer, ohne Kaltverformung härtpbarer rostfreier Stahl*. Der Stahl „Stainless W“ der **CARNEGIE-ILLINOIS STEEL CORP.** ist so zusammengesetzt, daß er bei der Abkühlung von der Lösungstemp. 1700—2000° F (927—1093° C) fast vollständig ferrit. wird u. daß beim Wiedererwärmen auf ca. 1000° F (538° C) durch Ausscheidungs-  
härtung eine Streckgrenze von 75000—210000 lbs./sq. in. (52—148 kg/mm<sup>2</sup>) bei 120000 bis 225000 lbs./sq. in. Festigkeit (84—158 kg/mm<sup>2</sup>) erreicht werden kann. Die Richtanalyse ist 0,07(%) C, 0,50 Mn, 0,05 Si, 7,0 Ni, 17 Cr, 0,7 Ti (oder entsprechende Menge Nb) u. 0,2 Al, Rest Fe. Die Korrosionsbeständigkeit ist besser als die der nichtrostenden Cr-Stähle u. fast so gut wie von austenit. 18/8-Stahl. (Materials and Methods 23. 432—33. Febr. 1946.) **KREITZ. 6410**

**Russell Franks**, *Chrom-Stähle mit niedrigem Kohlenstoffgehalt*. Warmverformte 3% ig. Cr-Stähle mit bis zu 0,1% C sind wenigstens fünfmal beständiger gegenüber atmosphär. Korrosion in Industriemosphären als die üblichen niedriggekohlten Stähle. Bei erhöhten Temp. ist der 3% ig. Cr-Stahl dem n. C-Stahl überlegen, da er bis zu 650° eine gute Oxydationsbeständigkeit besitzt, während der n. Stahl für Temp. über 540° ungeeignet ist. Der niedriggekohlte Stahl mit 3% Cr ist fast frei von Lufthärtung, wie durch von 900° in Luft abgekühlte Proben bewiesen wird. Nach dieser Behandlung ist der Stahl weich, biegsam u. zäh. Eine Wärmebehandlung bei 727° macht ebenfalls den Stahl weich u. verbessert neben einer hohen Zähigkeit seine Streckgrenze. Die Stähle behalten bis zu Temp. von —125° eine hohe Zähigkeit, wenn sie vorher bei 725° geglüht waren. Jedoch ist ihre Zähigkeit nicht so hoch bei niedrigen Temp., wenn der Stahl zuvor bei 900° normalisiert worden war. Außerdem hat der niedriggekohlte Cr-Stahl gute Verarbeitbarkeit beim Warm- u. Kaltwalzen. Er läßt sich gut schweißen, u. die Schweißungen weisen gute Zähigkeit sowohl bei Raumtemp. als auch bei Temp. von —40° auf. Es werden Hinweise auf geeignete Verwendungsgebiete des Stahls auf Grund seiner Eigg. gegeben. — Diskussion. (Trans. Amer. Soc. Metals 35. 616—38. 1945. Niagara Falls, N. Y., Union Carbide and Carbon Res. Labors., Inc.) **HOCHSTEIN. 6410**

**George F. Comstock**, *Der Einfluß von Schwankungen in der Zusammensetzung und der Wärmebehandlung auf einige Eigenschaften von 4—6% igen Chromstählen, die Molybdän und Titan enthalten*. Untersucht wurden die Härte, Festigkeit, Kerbschlagzähigkeit, das Mikrogefüge, die Schweißbarkeit, Oxydation bei hohen Temp. u. Dauerstandsfestigkeit von 31 verschied. 4—6% ig. Cr-Stählen, die noch ca. 0,5(%) Mo u. 0,2—1,28 Ti enthielten u. die in der Ölindustrie u. in Kraftwerken verwendet werden. Der Einfl. von Unterschieden im Mn-, Si-, P-, Mo-, N<sub>2</sub>-, Al-Geh. sowie im Ti:C-Verhältnis wird erörtert. Es wird festgestellt, daß Ti:C-Verhältnisse zwischen 3,5 u. 5,5 im allg. bessere Eigg. ergaben, bes. bessere Kerbzähigkeits- u. Dauerstandsfestigkeitswerte, als sie durch höhere Ti-Geh. erreicht werden können. Ein Si-Geh. von 1% wirkt günstig auf die Oxydationsbeständigkeit der Stähle ein u. kann in Stählen mit einem Ti:C-Verhältnis nicht über 5,5 ohne Beeinträchtigung der anderen Eigg. verwendet werden, sofern der Mn-Geh. ebenfalls auf 0,75—1% erhöht u. der Stahl nur bei 730° ohne Glühung oder Normalisierung nach dem Warmwalzen bei niedriger Temp. zur Erzeugung eines feines Kornes anlassen wird. Geh. an P, Mo, Al u. N<sub>2</sub>, die über der n. Höhe liegen, sind unerwünscht. — Diskussion. Schriftumsangaben. (Trans. Amer. Soc. Metals 36. 81—115. 1946. Niagara Falls, N. Y., Titanium Alloy Manufacturing.) **HOCHSTEIN. 6410**

**W. J. Reagan**, *Die Herstellung von legierten Stählen im Elektrofen*. Allg. Angaben über die Auswahl des Einsatzes u. der Schlackenführung in bas. Lichtbogenöfen werden auf Grund prakt. Erfahrungen für die Herst. von legierten Stählen für Lager, Bleche, Werkzeuge u. nichtrostende Stähle gemacht. Dabei wird der Zusammenhang zwischen dem P- u. S-Geh. des Stahles einerseits u. dem FeO-CaO- u. SiO<sub>2</sub>-Geh. der Schlacke andererseits erörtert. Eisenerz u. Walzensinter können zur Oxydation von C, Mn oder Cr u. gebrannter Kalk oder Kalkstein zur Erhöhung der Basizität u. Flußspat zur Verbesserung der Leichtflüssigkeit für die Red. von P u. S zugesetzt werden. Etwas P u. S werden unter oxydierender Schlacke red., so daß es möglich sein kann, größere Mengen von beiden als gewünscht im Endprod. zu erhalten. Während die Entfernung von P im bas. Elektrofen durch Red. kein Problem ist, nimmt die S-Red. unter oxydierender Schlacke u. durch die Endschlacke längere Zeit in Anspruch. Aufgenommene Diagramme zeigen, daß der FeO-Geh. für Schlacke der wichtigste Faktor bei der Red. von P ist. Wenn das Kalk/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis während der Oxydationsperioden ansteigt, wächst die Bldg. von Calciumsulfid, u. infolgedessen nimmt der S-Geh. im Metall ab.

Dabei ist ein Kalk/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis von mindestens 2:1 erforderlich, ehe wesentliche Mengen von Calciumsulfid gebildet werden. Die Leichtflüssigkeit der Schlacke ist ebenso wichtig wie dieses CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis, da unter einer zahlr. Schlacke keine S-Red. eintritt. Nach dem Einschmelzen des Einsatzes wird eine Probe des Bades zur chem. u. spektrograph. Best. von C, Mn, P, S, Cr, Ni, Mo, Cu u. Sn entnommen. Von Vorteil zeugt sich der Einsatz von fl. Bessemerstahl im Elektroofen. Es werden nähere Angaben über die Einw. dieses fl. Einsatzes auf den Stromverbrauch u. die Stahlgüte gemacht. Während des Fertigungsganges bis zur Wärmebehandlung des fertigen Stahles werden laufend Güteüberwachungen durchgeführt. (Blast Furnace Steel Plant 34, 236—40. Febr.; 345—49. 354. März 1946. Warren, O., Copperweld Steel Co., Alloy Steel Univ.)

HOCHSTEIN. 6410

**A. L. Ascik, Der basisch-elektrische Schmelzvorgang für hochwertige legierte Stähle.** Da die Heterogenität von Stahlblöcken nicht immer durch mkr. Photographien u. makroskop. Aufnahmen aufgezeigt u. bes. da diese Eig. nicht durch Zahlen gemessen werden kann, wird als Beurteilung der Heterogenität die Differenz zwischen den physikal. Längs- u. Quereigg. der geschmiedeten Stahlblöcke genommen, die den Einfl. des Schmelzverf. auf diese Heterogenität erkennen läßt. Beschrieben werden die Beschickung, die Schmelz- u. Kochperioden mit Erklärungen über den Einfl. des Mn:Si-Verhältnisses in der Beschickung, über die im geschmolzenen Einsatz verbleibende C- u. Mn-Menge, über die Zeit u. Menge der Erzzugabe, über das Kochen u. dessen Temperatur. Es folgt eine Definition von weißen u. carbid. Schlacken, u. es werden ihre chem. u. physikal. Vor- u. Nachteile erörtert, während der entscheidende Einfl. des physikal. Prozesses auf die Stahlqualität nachgewiesen wird. Die Lsg. von nichtmetall. Partikeln im fl. Stahl bei hohen Temp. u. die Tatsache, daß sie bei der Erstarrung des Stahles nicht in der Blockkille ausgeschieden werden, werden besprochen. Ein Al-Zusatz wird für die Sauberkeit des Stahls als schädlich u. ein hoher Si-Zusatz als für die Stahloberfläche nützlich gehalten. — Diskussion. (Trans. Amer. Soc. Metals 35, 551—83. 1945. Sorel, Sorel Industries, Ltd.)

HOCHSTEIN. 6410

**N. F. Tisdale, Technik und Wirkung eines Bor-Zusatzes.** Ein Bor-Zusatz zum Stahl erhöht seine Härtebarkeit durch Bldg. einer Fe-B-Eisencarbidverb., welche die Umwandlungsgeschwindigkeit von Austenit zu Martensit herunderdrückt. Die Analysierung kann chem., spektrograph. oder durch Härtungsproben erfolgen. Es wurde gefunden, daß der Zusatz eines maximalen B-Geh. durch Ferrobor 0,003% beträgt. Bei höheren B-Geh. von 0,007—0,008% tritt eine Abnahme der Stahlzähigkeit auf, u. der Stahl wird rotbrüchig. Neben Ferrobor ist noch eine Anzahl von Legierungen als Borträger hergestellt worden. Einige von ihnen enthalten neben B noch Ti u. Zr. Bei Verwendung dieser Legierungen muß der B-Geh. im Stahl unter 0,003% liegen, da durch Bldg. durch Ti- u. Zr-Carbid erhöhte Rotbruchgefahr besteht. Es wird empfohlen, den Ferrobor-Zusatz in die Stahlpfanne erst dann zu machen, wenn alle übrigen Desoxydationsmittel zugesetzt worden sind. Dabei soll der Si-Geh. des Stahles mindestens 0,2% betragen u. der Al-Geh. so hoch sein, daß ein feinkörniger Stahl erzeugt wird. Auch bei Nichtverwendung von Al u. bei Verwendung von Ti, Zr u. V soll B zuletzt dem Stahl in der Pfanne zugesetzt werden. Bei einem errechneten Zusatz von 0,003% B werden 0,0025% im Stahl wiedergefunden. (Proc. Conf., nat. Open Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. inst. Min. metallurg. Engr. 26, 190—93. 1943.)

HOCHSTEIN. 6410

**H. S. Schaufus und W. H. Braun, Herstellung und Behandlung von Fein- und Grobblechgegenständen aus rosticherem Stahl.** 1. u. 2. Mitt. Überblick über die Zus., das Gefüge u. die physikal. Eigg. von austenit. Cr-Ni-Stählen mit 16—25% Cr u. 7—22% Ni, die zum Teil auch noch Mo, Ti u./oder Nb enthalten. Ferner werden erörtert die Wärmebehandlung dieser Stähle, die Glühatmosfera, das Weichglühen bei 1900—2050° F (1040—1120° C), das Zwischenglühen bei 1850—2000° F (1010—1095° C) während der Kaltverarbeitung, das Stabilisieren der Ti- oder Nb-haltigen Stähle bei 1600° F (870° C), das Spannungsfreiglühen bei 500—800° F (260—425° C) u. der Einfl. einer Wärmebehandlung auf die physikal. Eigenschaften. (Steel Process. 31, 625—29. Okt.; 691—95. Nov. 1945. Baltimore, Md., Eastern Stainless Steel Corp.)

HABEL. 6410

**H. S. Schaufus und I. C. Cingan, Herstellung und Behandlung von Fein- und Grobblechgegenständen aus rosticherem Stahl.** 3. Mitt. (1. u. 2. vgl. vorst. Ref.) Ausführlich werden das Entzundern der Stähle, die verschied. Zunderarten, die Beizverf. u. die Eigg. der entzundernten Oberfläche behandelt. (Steel Process. 31, 770—73. 776. Dez. 1945. Baltimore, Md.)

HABEL. 6410

**H. S. Schaufus, Herstellung und Behandlung von Fein- und Grobblechgegenständen aus rosticherem Stahl.** 4. Mitt. (3. vgl. vorst. Ref.) Überblick über das Kaltverarbeiten von rosticheren Cr-Ni-Stählen u. über seinen Einfl. auf die Zugfestigkeit, elast. Eigg., Duk-



tilität, Härte, Schlagfestigkeit, Ermüdungsfestigkeit, Struktur, magnet. u. elektr. Eig., Verschleißfestigkeit, Bearbeitbarkeit u. Korrosionsfestigkeit. (Steel Process. 32. 43—46. 59. Jan. 1946. Baltimore, Md., Eastern Stainless Steel Corp.) HABEL. 6410

H. S. Schaufus und W. H. Braun, *Herstellung und Behandlung von Fein- und Grobblechgegenständen aus rosticherem Stahl*. 5. Mitt. (4. vgl. vorst. Ref.) Überblick über das Verbinden rosticherer Cr-Ni-Stähle. Bei den Schweißverf. wird bes. eingegangen auf das Lichtbogenschweißen u. auf Sonderschweißverf., z. B. das Schweißen mit atomarem H, das Schutzgasschweißen mit Ar u. He, das Unionmelt-Verf., das Widerstands-, Punkt-, Buckel-, Naht- u. Abschmelzschweißen. Es zeigt sich, daß für allg. Zwecke alle diese Sonderschweißverf. für rostichere Cr-Ni-Stähle geeignet sind. Ferner werden behandelt das Löten u. Hartlöten. (Steel Process. 32. 106—09. 126—27. Febr.; 164—67. März; 234—38. 248. April; 301—05. Mai 1946. Baltimore, Md., Eastern Stainless Steel Corp.) HABEL. 6410

René Buquet, *Die Herstellung von Stahlformguß für Flugzeugteile*. Vf. berichtet kurz über amerikan. Konstruktionen u. Legierungen, gibt Abb. u. Einzelheiten engl. Formverf. u. geht dann ausführlich auf die deutsche Fabrikation ein (Großserienplanung). Für Stücke, die nach der Warmbehandlung geschweißt wurden, benutzte man Cr-Mo- u. Mn-Mo-Stähle; konnte nachgeglüht werden, waren Cr-V- u. Mn-V-Stähle vorherrschend. In Amerika führten Neigung zu Warmrissen u. höchste Ausschußziffern bei Cr-Mn-Mo- u. Ni-Cr-Mo-Stählen zu einem außerhalb der Norm liegenden Cu-Si-Stahl mit 0,12 bis 0,20% C, 1,10—1,35 Mn, 1,0—1,25 Si, 1,5—2,0 Cu, 0,045 P + S. Verwendung von zwei einzeln getrockneten Zirkonoxidschichten machte Sandsande überflüssig. Für die deutschen Stahlgußtypen werden, auch für einen C-Stahl mit 1,4—1,6% Mn u. 0,35 bis 0,40% Si, Schmelzföhrung, Warmbehandlung u. Eig. eingehend beschrieben. Die Formsandzus. der Firmen RUHRSTAHLWERKE u. RÖCHLING werden angegeben; die Sandeig. sind 290 Gasdurchlässigkeit, 3,9 kg/cm<sup>2</sup> Druckfestigkeit u. 1,2 kg/cm<sup>2</sup> Scherfestigkeit (FISCHER-Sandprüfgerät). Eine Vielzahl von Stücken mit Anschnitten u. Steigern ist abgebildet. (Fonderie 1946. 397—415. Dez.) KRÄMER. 6410

D. McLean und L. Northeott, *Antimonhaltiges 70:30-Messing*. Untersucht wird die Wrkg. von Sb, Pb u. S auf 70:30-Messing. Es werden das Verh. beim Warm- u. Kaltwalzen u. einige mechan. Eig. von 3 Reifen dieses Messings mit Sb, Sb + Pb u. Sb + S ermittelt. Sb beeinträchtigt stark das Verh. beim Kaltwalzen u. die Schlagfestigkeit im Gußzustand, jedoch verringert eine Glühbehandlung zwecks Homogenisierung diese verschlechternde Wrkg. des Sb beträchtlich. Das Verh. beim Warmwalzen wird durch Sb gering beeinflusst. Die gleichzeitige Anwesenheit von Pb oder S mit Sb beeinträchtigt die Wrkg. des Sb nicht wesentlich. Es wird das Gefüge der drei Versuchsreihen mkr. untersucht u. der Einfl. einer Wärmebehandlung beschrieben. Langsame Abkühlung des Sb-haltigen Messings oder sein Halten innerhalb eines bestimmten Temperaturgebietes verursacht intergranulare Sprödigkeit. Dies wird von einer verringerten festen Lsg. des Sb bei niedrigen Temp. begleitet, kann jedoch nicht auf eine Ausscheidung zurückgeführt werden. Die Entfernung der Sb-Versprödung durch eine Behandlung der Schmelze wird untersucht u. festgestellt, daß P- u. Li-Zusätze das gewünschte Resultat erzielen können, was auf die Bldg. von unschädlichen Verbb. mit Sb zurückgeführt wird. Li jedoch ruft auch für sich allein eine Versprödung hervor. Es wird ein Vgl. zwischen der Sb-Versprödung in Messing u. der Anlaßversprödung von Stahl gezogen. — Schrifttumsangaben. (J. Inst. Metals 72. 583—616. Aug. 1946. Armament Res. Dep.) HOCHSTEIN. 6432

Jean Dupont, *Verwendung von Spänen in Bronzeschmelzen*. Fallen große Mengen von Spänen an, werden diese in mit Öl, Stadtgas oder Kohlenstaub beheizten Drehöfen heruntergeschmolzen u. zu Blöcken vergossen, da sie vor der Verwendung analysiert werden müssen. Kleine, in ihrer Zus. bekannte Mengen Späne können bei guter Entgasung u. Desoxydation in Anteilen von 30—40%, vorzugsweise bis 20%, in den rotglühenden Tiegel eingesetzt werden, in den zuvor eine Handvoll Soda eingestreut wurde. Die Späne sollen auf einmal gesetzt werden, dann wird nochmals Soda aufgestreut. Nach dem Einschmelzen der Späne wird der Blockanteil der Charge gesetzt; mit 4—500 g 13—15%ig. P-Cu oder Mg/100 kg Metall wird desoxydiert. Das Desoxydationsmittel muß durch intensives Umrühren unter die Oberfläche der Schmelze gebracht werden. Langsames Abkühlen der Schmelze unter Gießtemp. mit nachfolgendem, schnellen Hochheizen auf Gießtemp. bringt zusätzliche Entgasung. (Fonderie 1946. 113—14. März.) KRÄMER. 6432

Jean Dupont, *Porosität in Bronzeuß*. Unter Vermeidung von Sandeinschlüssen, feuchtem Sand u. schlecht getrockneten Kernen erschmolzener Bronzeuß für Druckarmaturen kann dennoch Mikroporosität aufweisen, wenn unvollkommene Verbrennung beim Schmelzen, ungleichmäßiger Koks (maximal 8—10% Asche, 1% S) oder feuchter

Koks vorliegt. Fremder Bruch unbekannter Herkunft u. Zus. darf für derartige Stücke keineswegs Verwendung finden. Al-Geh., selbst unter 1%, sind unbedingt zu vermeiden, da  $Al_2O_3$ -Häute in die Schmelze eingezogen werden. Cu-Drähte enthalten oft Si, Elektrolyt-Cu Reste von  $Cu_2SO_4$ , bei Blockmaterial ist die Analyse auf das Fehlen schädlicher Beimengungen auszudehnen. Von den Abdeckmitteln Holzkohle + NaCl + gestampftes Glas oder Borax,  $Na_2CO_3$  oder  $BaCl_2$  wirken die drei letzteren außerdem entgasend. Überhitzung ist zu vermeiden. (Fonderie 1946. 65—67. Febr.) KRÄMER. 6432

Jean Dupont, *Hochfeste Aluminiumbronzen*. Inhaltsgleich mit der C. 1948. I. 750 referierten Arbeit. (Fonderie 1946. 159—61. April.) KRÄMER. 6432

Max Lengersdorff, Deutschland, *Formmasse zum Guß von Stahl*. Der im wesentlichen aus Quarzit oder Schamotte von 1—8 mm bestehenden M. werden ca. 10 Gew.-% eines feinkörnigen Ton-Kohle-Gemisches aus z. B. 5 (Volumenteilen) Ton, 3 Graphit u. 2 Koks zugesetzt. — Wesentliche Verbesserung der Gasdurchlässigkeit, die durch Verwendung von Torf als C-Bestandteil weiterhin erhöht werden kann. Die von C umgebenen Tonteilchen werden von den im Stahl enthaltenen Verunreinigungen nicht angegriffen. (F. P. 901 477 vom 24/1. 1944, ausg. 27/7. 1945. D. Prior. 30/12. 1942.) FALKENSTEIN. 6383

Établissements Japy Frères (Soc. An.) (Erfinder: Raoul Gasser), Frankreich, Seine, *Tiegel, Gießpfannen, Formen usw. zum Schmelzen oder Gießen von Leichtmetallen*. Die aus Graphit, Karborundum, Gußeisen oder Stahl bestehenden Tiegel usw. werden mit einem hochschm. u. -hitzebeständigen Emailschutzüberzug z. B. folgender Zus. versehen: 39,7 (%)  $SiO_2$ , 9,8  $B_2O_3$ , 28,4  $Al_2O_3$ , 4,0  $K_2O$ , 11,9  $Na_2O$ , 5,2 CaO, 0,4 CoO u. 0,6  $MnO_2$ . — Vermeidung schädlicher Rkk. zwischen Leichtmetallen u. Tiegelwerkstoff. (F. P. 906 675 vom 23/3. 1944, ausg. 16/1. 1946.) FALKENSTEIN. 6383

Wieland-Werke Akt.-Ges., Deutschland, *Stranggußverfahren*. Der aus einer kurzen, wassergekühlten Stranggußform austretende Metallvoll- oder -hohlkörper wird durch direkte Einw. eines Kühlmittels schnell auf eine an oder über der Rekrystallisationsgrenze liegende Temp. abgeschreckt u. dann langsam auf Raumtemp. abgekühlt. — Vermeidung von Seigerungszone, Spannungen u. Rissen, Erzielung eines homogenen Gefüges. (F. P. 906 105 vom 27/7. 1944, ausg. 24/12. 1945. D. Prior. 26/9. 1941.) FALKENSTEIN. 6383

Vereinigte Aluminium-Werke Akt.-Ges., Deutschland, *Strangguß von Metallen*. Zwecks Vermeidung von Seigerungen, Spannungen u. Kernrissen werden die gegossenen Voll- u. Hohlstränge unmittelbar nach dem Verlassen der kurzen wassergekühlten Kokille durch direkte Einw. eines fl. Kühlmittels nur so weit schroff abgeschreckt, bis sie durchgehend erstarrt sind. Danach werden sie an der Luft langsam abgekühlt. (F. P. 903 099 vom 30/3. 1944, ausg. 24/9. 1945. D. Prior. 21/5. 1942.) FALKENSTEIN. 6383

Wieland-Werke Akt.-Ges., Deutschland, *Strangguß von seigerungsempfindlichen Legierungen*. Seigerungszone, Kernrissigkeit u. Härtung werden vermieden, indem Höhe u. Weite der Kokille, Gießgeschwindigkeit u. Abkühlung derart aufeinander abgestimmt werden, daß der gegossene Voll- oder Hohlstrang unmittelbar vor seinem Austritt aus der Kokille durchgehend erstarrt ist, u. indem ferner der Strang sofort nach Verlassen der Kokille von der Erstarrungs- unter die Seigerungs- u. Umwandlungstemp. schroff abgekühlt wird. Das Verf. kommt für alle stranggießbaren Metalle bzw. Legierungen in Betracht, bes. für Leichtmetalle, z. B. für bisher nicht oder nur in Strängen geringen Querschnitts gießbare Al-Legierungen mit 3,2—4,2 (%) Cu, 1,4—1,7 Mg, 0,7—1,0 Mn u. 0,3—0,5 Si. (F. P. 897 043 vom 7/8. 1943, ausg. 9/3. 1945. D. Prior. 12/6. 1942.) FALKENSTEIN. 6383

Siegfried Junghans, Deutschland, *Strangguß von Leichtmetallen*. Zwecks Vermeidung von Rissen u. Verbesserung des Gefüges kontinuierlich vergossener Leichtmetallstränge wird zwischen die indirekte Kokillenabkühlung u. die direkte schroffe Wasserabschreckung des Stranges eine ebenfalls direkte, jedoch gemäßigte Zwischenabkühlung eingelegt, indem der Strang nach Verlassen der kurzen Kokille einen von Warmgas oder -wasser durchströmten Behälter passiert u. danach in das kalte Abschreckbad gelangt. (F. P. 905 778 vom 11/7. 1944, ausg. 13/12. 1945. D. Prior. 6/3. 1941.) FALKENSTEIN. 6383

Stoody Co., übert. von: Shelley M. Stoody und Ralph L. Abos, Whittier, Calif., V. St. A., *Herstellung von Gußstücken aus hochwertigen Sonderlegierungen der Stellitegruppe*, bes. von Turbinenschaufeln für Gebläseflugmotoren. Das nach dem Spritzgußverf., vorzugsweise aus ROSE-Metall mit 50 (%) Bi, 28 Pb u. 22 Sn mit einem F. von 212° F (100° C) angefertigte u. in einen Graphitformkasten eingesetzte Modell wird mit einer Formmasse umgeben, die aus 73,5—77,4 C (bes. über 200 Maschen feiner Graphit), 4,1—4,3 Ton, 12,9—16,3 Glucose, 4,1—4,3 Leinsamenöl u. 1—2 W. besteht. Die entstandene Form wird erst ca. 12 Std. bei 150° F (66° C) getrocknet, dann auf ca. 450° F (232° C) erwärmt, damit das Modell schmilzt u. abfließt. Die Form wird dann durch Eintauchen in auf



300—350° F (150—177° C) erhitztes Hg oder fl. Pb ausgewaschen, zwecks Entfernung etwa verbliebener Legierungsreste des Modelles. Sie ist dann fertig zum Guß der Sonderlegierung mit z. B. 69 Co, 25 Cr, 5 W-Carbid u. 1—85 Ferrosilicium, der nach dem Schleudergußverf. durchgeführt wird. — Die Gußstücke sind sehr maßgerecht u. bedürfen keiner Nachbearbeitung. (A. P. 2392 510 vom 24/12. 1941, ausg. 8/1. 1946.)

FALKENSTEIN. 6383

**Bohn Aluminium & Brass Corp.**, Detroit, übert. von: **William E. McCullough**, Highland Park, und **Dale A. Brown**, Grosse Point, Mich., V. St. A., *Herstellung von mit Leichtmetallkühlrippen versehenen Stahlzylindern für Brennkraftmaschinen*, bes. für Flugmotoren. Nachdem der Stahlzylinder mit einem angeschweißten Bodenblech versehen, durch anod. Behandlung im NaOH-Bad auf seiner Außenfläche gereinigt, dann in einem auf 800 bis 850° F (427—454° C) erhitzten Bad aus reinem Zn oder einer Zn-Legierung mit 2—20% Ag feuerverzinkt ist, wird er in einer Form, die mit einem auf 1420—1500° F (770—816° C) erhitzten, aus 73(%) NaCl u. 27 NaF bestehenden Flußmittel gefüllt ist, mit einer Al-Mg-Legierung umgossen, z. B. mit einer Al-Legierung mit 11—13 Si, 2—3 Ni, 0,5—1,5 Cu u. 2 Fe. Unmittelbar danach wird der Zylinder mittels Wasserbräuse von innen gekühlt, dann mit dem erstarrten Al-Anguß aus dem Flußmittelbad entfernt u. schnell auf Raumtemp. gebracht. In den Leichtmetallanguß werden die Kühlrippen eingeschnitten. — Der aufgebrauchte Zn-Überzug legiert sich während des Al-Angusses sowohl mit der Stahlunterlage als auch mit dem Al u. bildet daher eine feste Verbindungszone zwischen dem Zylinder u. dem diesen umgebenden Kühlrippenblock. (A. P. 2265 243 vom 8/7. 1940, ausg. 9/12. 1941.)

FALKENSTEIN. 6383

**Titan-Co.**, A/S., Norwegen, *Abtrennung von Fe aus Titanmineralien*. In Ilmenitkonzentraten mit 25—40% Fe werden die Fe-Verbb. durch Erhitzen mit H<sub>2</sub>, CO, Wassergas oder festen Reduktionsmitteln auf 700—900° zu feinverteiltem Fe red. u. die M. schnell abgekühlt, um Luftoxydation zu vermeiden. Das Fe wird dann in Ggw. von W. oder Wasserdampf u. von Cl-haltigen Katalysatoren wie HCl, NaCl, MgCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl oder FeCl<sub>3</sub> durch Einblasen von Luft bei 80—200° zu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oxydiert. Dieses entsteht dabei in so feiner Verteilung, daß es sich leicht in W. suspendieren u. auf diese Weise aus der M. auswaschen läßt. Man erhitzt z. B. 1000 kg Ilmenitkonzentrat von ½ mm Korngröße mit 300 kg Holzkohlepulver 1 Stde. auf 950°, wodurch 90% der Fe-Verbb. zu metall. Fe red. werden; dann wird unter Luftausschluß auf 300° abgekühlt u. schließlich mit W. auf n. Temperatur. Die Holzkohlenreste werden ausgewaschen, das Material mit etwas MgCl<sub>2</sub>-Lsg. angefeuchtet u. die M. durch ein Gemisch von W. u. Wasserdampf 6 Stdn. auf 50—80° erhitzt. Sie enthält dann nur noch 5% metall. Fe, das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> wird durch 1std. kräftiges Rühren in W. suspendiert u. die Suspension dekantiert. Der Fe-Geh. des Materials wird durch dieses Verf. von 36 auf 16% herabgesetzt. (F. P. 52 411 vom 28/3. 1941, ausg. 13/4. 1944. I. Zusatz zu F. P. 886 444; C. 1945. I. 843.)

KALIX. 6390

**Mechanite Metal Corp.**, Tenn., übert. von: **Herbert A. Reece**, Cleveland Heights, O., und **Oliver Smalley**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Herstellung von Gußeisengegenständen mit bestimmten physikalischen Eigenschaften*. Die aus einer Legierung mit 2,96—3,25(%) C, 1,1—1,6 Si, 0,9—1,05 Mn, 1,27 Ni, 0,42 Cr u. 0,55 Mo vergossenen Gegenstände, deren austenit. Gefüge bei der üblichen Abkühlung innerhalb der Form in ein perlit. übergehen würde, werden nach ihrer Erstarrung, jedoch vor ihrer Abkühlung bis zur Grenze des Gebietes der festen Lsg., aus der Form entfernt u. durch schroffes Abschrecken an der Luft oder durch Besprengen mit W. schnell durch den krit. Temperaturbereich auf Raumtemp. gebracht. Je nach dem Grade dieser Abschreckbehandlung erhalten die Gußstücke ein sorbit.-austenit., troostit.-sorbit. oder sorbit.-perlit. Gefüge, eine hohe Verschleißfestigkeit, Zähigkeit u. gute Bearbeitbarkeit. (A. P. 2352 408 vom 3/7. 1941, ausg. 27/6. 1944.)

FALKENSTEIN. 6405

**Stephen F. Urban**, Chicago, Ill., V. St. A., *Rostsicherer Stahl*. Gewöhnlicher Stahl wird in einem elektr. Induktionsofen geschmolzen u. so viel NiO zugesetzt, daß der C-Geh. auf 0,030% herabgeht. Dann werden Si u. schließlich die entsprechenden Metalle bzw. Legierungen zugesetzt, um die gewünschte Zus. des Stahls zu erhalten. Zu einer Stahlschmelze mit 0,35% C wurden z. B. 8% Ni als NiO zugesetzt. Der fertige Stahl hatte dann bei 18,21% Cr u. 7,90% Ni nur 0,026% C. Rostsichere Stähle dieser Art sind bes. widerstandsfähig gegen die interkristalline Korrosion. (A. P. 2374 396 vom 9/5. 1941, ausg. 24/4. 1945.)

KALIX. 6411

\* **E. H. Schwarz**, *Hitze- und säurebeständige Stahllegierung* enthält 0,2—2,5(%) C, 0,1—4 Al, 0,1—10 Be, 1—30 Cr u. 1—6 Si; ferner können noch 1—10 Cu vorhanden sein. — Durch verhältnismäßig geringe Be-Gehh. werden die Eigg. des Al-Cr-Si-Stahles sehr verbessert, bes. seine Zugfestigkeit; durch einen weiteren Geh. an Cu werden die Struktur u. die Be- u. Verarbeitbarkeit verbessert. (Schwz. P. 233 607, ausg. 1/11. 1944.)

HABEL. 6411

**Everard Tuxford Digby**, übert. von: **William Pollard Digby**, Westminster, London, England, *Guß von Chrom-Kupfer-Stählen* mit 10—30 (%) Cr u. 5—25 Cu, z. B. eines Stahles mit bis zu 0,1 C, 18 Cr, 8 Cu, 0,5 Mn u. 0,2 Si. Der Stahl wird bei 1420—1440° vergossen u. schnell auf eine Temp. unter 900° abgekühlt zwecks Bldg. feiner polyedr. Krystalle im Gußgefüge. Nach Erhöhung der Temp. auf 950—970° wird der Stahlgußblock langsam abgekühlt, schließlich auf Schmiede- oder Walztemp. gebracht u. verformt. Die Gußformen werden zweckmäßig mit einem inneren Al-Anstrich versehen an Stelle des üblichen Graphit- oder Bitumenüberzuges. — Der Stahlguß besitzt ein netzwerkfreies Gefüge u. ist in jeder Richtung leicht warmverformbar. (A. P. 2 339 842 vom 25/3. 1941, ausg. 25/1. 1944. E. Prior. 9/4. 1940.) FALKENSTEIN. 6411

**Charles Baird**, Detroit, Mich., V. St. A., *Guß und Behandlung von Schnelldrehstählen* mit 0,6—2 (%) C, 15—85 Fe, Rest W, Mo, Cr, V u./oder Co, bes. von Stählen der Type 18—4—1 (18 W, 4 Cr, 1 V). Der Stahl wird in einem indirekten Lichtbogenschweifgen bei 2845—2950° F (1563—1620° C) erschmolzen u. in kalten Graphitformen zu kaum von ihrer gebrauchsfertigen Gestalt abweichenden Schneidwerkzeugen vergossen. Nach ihrer Erstarrung werden die Gußstücke 2 mal hintereinander je ½—1 Stde. bei 1050—1100° F (566—593° C) geglüht u. an Luft auf Raumtemp. abgekühlt, schließlich auf Endmaß nachbearbeitet. Ohne Schmiedearbeit u. Erhitzung über ihre krit. Temp. werden Schnaidu. Drehwerkzeuge von hoher Schneidhaltigkeit, Kerbzähigkeit u. einer ROCKWELL-Härte von 60—68 erhalten. Hierfür bes. geeignete Stähle enthalten: 1. 0,84 C, 18 W, 4 Cr, 1 V; 2. 0,8 C, 16,13 W, 2,75 Cr, 1,03 V, 0,28 Mn; 3. 0,65 C, 18 W, 4 Cr, 1 V; 4. 0,7 C, 18 W, 4 Cr, 1 V, 0,25 Mn; 5. 0,8 C, 19,46 W, 3,86 Cr, 1,19 V, 1,12 Mo, 10,08 Co. (A. P. 2 195 402 vom 10/12. 1937, ausg. 2/4. 1940.) FALKENSTEIN. 6411

**Rustless Iron and Steel Corp.**, übert. von: **Alexander L. Feild**, Towson, Md., V. St. A., *Eisen-Chrom-Silicium-Vorlegierungen* mit 30—60 (%) Cr, 60—28 Si u. maximal 0,2 C werden hergestellt durch Erschmelzen einer C-reichen Fe-Cr-Legierung aus Cr-Erzen u. Koks, die mit aus Quarz u. Koks erschmolzenem Ferrosilicium in einem HEROULT-Stahlschmelzofen vereinigt wird. Schwankt das Verhältnis von Si:Cr zwischen ½:1 u. 2:1, so wird der C aus dem Bade ausgetrieben u. entweder durch die Schlacke oxydiert oder von der Oberfläche entfernt. Das Endprod. wird abgestochen; es dient zur Herst. von rostfreiem Stahl. — Diagramme. (A. P. 2 387 130 vom 31/1. 1941, ausg. 16/10. 1945.) HAUG. 6419

**Licentia Patent-Verwaltungs-Ges. m. b. H.**, Deutschland, *Zink-Legierung*, bes. für elektr. Leiter, besteht aus 0,7—0,9 (%) Al, 0,35—0,5 Cu, 0,05—1 Mn, Rest Zn. Durch den Mn-Zusatz wird eine Versprödung der Legierung beim Erhitzen auf höhere Temp. vermieden. Beispiel: Drähte aus der Legierung hielten auch nach einem Glühen bei 300° 22 Biegungen aus, während solche aus Feinzink oder einer Zn-Legierung mit 0,8 Al, 0,4 Cu u. Zn als Rest schon bei der 1. Biegung zu Bruch gingen. — Der Mn-Zusatz bewirkt außerdem eine Erhöhung der Verschleißfestigkeit. (F. P. 52 549 vom 5/10. 1942, ausg. 17/4. 1945. D. Prior. 27/5. 1940. Zusatz zu F. P. 886 496; G. 1944. I. 1124.) GEISSLER. 6427

**Metallges. Akt.-Ges.**, Deutschland, *Zink-Legierung*. Die bei 270—380° walzbare Legierung enthält 20—50% Al. (F. P. 53 276 vom 26/5. 1943, ausg. 3/10. 1945. D. Prior. 9/10. 1939. Zusatz zu F. P. 825 870; C. 1938. II. 762.) GEISSLER. 6427

**Bell Telephone Laboratories, Inc.**, N. Y., übert. von: **George M. Bouton**, Lynbrook, und **Earle E. Schumacher**, Maplewood, N. J., V. St. A., *Guß von Blei-Calcium-oder ähnlichen Legierungen*. Sammlerplatten oder dgl. aus einer Pb-Ca-Legierung mit ca. 0,08% Ca werden zwecks Verhinderung der Oxydation sowohl des Pb als auch des Ca in einer die Form u. die übrigen Gießeinrichtungen ausfüllenden CO<sub>2</sub>-Atmosphäre vergossen. Das gleiche gilt für die Pb-Li-, -Ba-, -Sr-, -K- u. -Na-Legierungen. (A. P. 2 272 181 vom 22/9. 1939, ausg. 10/2. 1942.) FALKENSTEIN. 6431

**Ovale, Tupper & Amenabar Limitada**, übert. von: **Arturo Amenabar**, Santiago, Chile, *Kupfergewinnung auf nassem Wege aus Erzen*. Die Erze werden mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelaugt. Aus der Lsg. fällt man das Cu als einwertiges Halogenid, vorzugsweise Cu<sub>2</sub>J<sub>2</sub>, durch Einleiten des Halogens oder Halogenwasserstoffs in Ggw. von SO<sub>2</sub>. Die vom Cu-Nd. befreite Lsg. dient zur Laugung frischen Erzes. Aus dem Cu-Halogenid gewinnt man durch oxydierendes Glühen (unter 650° bei Cu<sub>2</sub>J<sub>2</sub>) Cu-Oxyd u. das Halogen, das zur Cu-Fällung herangezogen wird. Die Laugung von Stückerzen wird zweckmäßig in der Weise durchgeführt, daß man die unzerkleinerten Erze auf Haufen aufschichtet, die man mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> u. HCl befeuchtet u. dann 10—12 Tage sich selbst überläßt. Bei Entw. von nitrosen Gasen besprüht man die Haufen mit FeSO<sub>4</sub>-Lsg., um mit dem gebildeten Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> im Erz vorhandenes Cu<sub>2</sub>S u. CuS zu zersetzen. Der Cu-Geh. der Erze wandelt sich in CuSO<sub>4</sub>-Krystalle



um, die wegen ihres größeren Vol. die Erzteilchen sprengen, wodurch sich ein Zerkleinern erübrigt. (A. P. 2 242 217 vom 28/4. 1938, ausg. 20/5. 1941.) GEISSLER. 6433

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **Gustave W. Goerner**, Bourne, Mass., V. St. A., *Guß von Nichteisenmetallen*, bes. von Cu u. Cu-Legierungen. Das Schmelzfl. Cu wird in O<sub>2</sub>-freier u. Na-Dämpfe enthaltender Atmosphäre in eine z. B. an einer Kette laufende Gußform vergossen, die unmittelbar vor dem Eingießen des Cu in ein Na-Schmelzbad getaucht wird u. nach ihrem Auftauchen aus diesem Bad noch etwas fl. Na enthält, das beim Einlauf des Cu verdampft. Die gefüllte Form wird dann wieder in das Na-Bad getaucht, in dem das Gußstück gekühlt wird. Beim Verlassen des Bades wird das auf dem zum Teil erstarrten Gußstück verbliebene fl. Na aus der Form abgegossen, die dann einen mit N<sub>2</sub> gefüllten Kühlkanal durchläuft u. schließlich entleert wird. — Die Na-Dampf-Atmosphäre reinigt u. desoxydiert das der Form zufließende Metall u. schützt das Gußstück bis zu seiner Erstarrung vor Oxydation. (A. P. 2 277 268 vom 6/11. 1940, ausg. 24/3. 1942.) FALKENSTEIN. 6433

**Chicago Development Co.**, Chicago, Ill., übert. von: **Cresap M. Moss**, Salt Lake City, Utah, V. St. A., *Kupfer-Zinn-Legierung* besteht aus ca. 45(%) Zn, ca. 8 Mn mit einer Reinheit von > 99,0, vorzugsweise > 99,9 < 0,05 Fe, Rest Cu. Sie besitzt, in Sand gegossen, bei ca. gleicher Dehnung wie die Mn-freie Legierung eine Zugfestigkeit von > 50 kg/mm<sup>2</sup> u. ist gut kalt u. warm walzbar. (A. P. 2 347 706 vom 15/8. 1941, ausg. 2/5. 1944.) GEISSLER. 6433

**Georg Bühler**, Deutschland, *Kupfer-Legierung* für Knetzwecke auf Messing- oder Bronzegrundlage. Die Legierung enthält neben 54—90(%) Cu 0,01—3, vorzugsweise 0,4—0,6 P sowie gegebenenfalls 0,1—3, vorzugsweise < 1 Pb, das ganz oder teilweise durch Sn oder Cd ersetzt sein kann. In Zn-haltigen Legierungen kann Zn ganz oder teilweise durch Al im Verhältnis 4 : 1 ersetzt sein. Als Grundlegierungen kommen in erster Linie Sondermessing mit 54—62 Cu u. bis 10 Mn, Al, Fe, Sn u. Ni, einzeln oder zu mehreren, in Frage. Der P-Geh. verbessert die Gleiteigenschaften. Außerdem besitzen die Legierungen hohen Widerstand gegen korrodierende Angriffe. Neben Gleitlagerkörpern, bes. für Flugzeuge u. Kraftfahrzeuge, kann man aus den Legierungen auch Muttern, Bolzen, Schraubverbb. u. Stehbolzen herstellen. (F. P. 894 529 vom 6/5. 1943, ausg. 27/12. 1944. D. Priorr. 7/1., 30/5., 4/12., 8/12. 1939 u. 18/10. 1940.) GEISSLER. 6433

**Robert Bosch G. m. b. H.**, Deutschland, *Sondermessing*. Die gut spanlos, bes. durch Kaltwalzen verformbare Legierung enthält neben Cu u. Zn üblicher Reinheit 0,1—3, vorzugsweise ca. 1% Si. Die Si-Menge soll so bemessen sein, daß ca. 10—70% des gesamten Si bei n. Temp. in fester Lsg. vorliegen. Die Legierung ist unempfindlich gegen Spannungs-korrosion. (F. P. 896 288 vom 9/7. 1943, ausg. 16/2. 1945. D. Prior. 13/7. 1942.) GEISSLER. 6433

**Chicago Development Co.**, Chicago, Ill., übert. von: **Reginald S. Dean**, Salt Lake City, Utah, V. St. A., *Sondermessing* besteht aus 64—68(%) Cu, 1—3 Mn, 0,1—0,35 Pb, Rest Zn. Trotz des hohen Pb-Geh. ist die Legierung bei 790—860° walzbar. Das zur Herst. der Legierung benutzte Mn soll sehr rein sein (Elektrolyt-Mn mit > 99,9% Mn). (A. P. 2 267 301 vom 24/3. 1941, ausg. 23/12. 1941.) GEISSLER. 6433

**F. A. Lange Metallwerke A. G.**, Deutschland, *Kupfer-Zinn-Legierung* besteht aus 8—25(%) Mn, 5—35 Ni, gegebenenfalls bis 3 Pb, 40—10 Zn u. 40—77 Cu. Zur Härte-Steigerung kann man geringe Mengen Sn, Al, Si oder Fe zusetzen. Gegenüber den üblichen Neusilberlegierungen läßt Mn eine Verringerung des Ni-Geh. zu. Pb verbessert die Bearbeitbarkeit. Die Legierung ist gut kalt u. warm verformbar. Sie eignet sich für Spritz-gußteile u. besitzt eine schöne silberweiße Farbe. Ferner zeichnet sie sich durch hohe mechan. Festigkeit u. gute Korrosionsbeständigkeit aus. (F. P. 897 484 vom 24/8. 1943, ausg. 22/3. 1945. D. Prior. 2/5. 1941.) GEISSLER. 6433

**Western Electric Co., Inc.**, New York, N. Y., übert. von: **Herbert M. E. Heinicke**, Elgin, Ill., V. St. A., *Guß von Kupfer-Silicium-Mangan-Legierungen* mit 2,85—3,35(%) Si u. 0,55—1,35 Mn. Der im Induktionsofen auf ca. 1900° F (ca. 1040° C) erhitzten Cu-Schmelze werden 1 Stde. vor dem Vergießen metall. Si u. Cu-Mn zulegiert. Die Charge wird dann auf Gießtemp., 2230—2250° F (1221—1232° C), gebracht u. vergossen. — Das Aufwallen der Schmelze beim Eingießen in die Form wird vermieden u. damit die Porosität des Gußstückes wesentlich vermindert. (A. P. 2 357 653 vom 10/12. 1941, ausg. 5/9. 1944.) FALKENSTEIN. 6433

**Chicago Development Co.**, Chicago, Ill., übert. von: **Reginald S. Dean** und **Clarence T. Anderson**, Salt Lake City, Utah, V. St. A., *Kupfer-Nickel-Mangan-Legierung* besteht aus 0,1—2(%) Ag, > 10, vorzugsweise > 20 Mn, > 10, vorzugsweise > 20 Ni, Rest Cu, jedoch > 18. Das Verhältnis der Gehh. an Mn u. Ni soll zwischen 1,5:1 u. 1:1,5, zweck-

mäßig bei 1:1 liegen. Durch den Ag-Zusatz werden Zähigkeit u. Korrosionswiderstand gesteigert. Durch Glühen bei ca. 900°, Abschrecken, gegebenenfalls Kaltverformen u. Anlassen bei 425—450° wird die Legierung vergütet. (A. P. 2 270 868 vom 6/3. 1941, ausg. 27/1. 1942.) **GEISSLER. 6433**

**Leeds & Northrup Co.**, übers. von: **Leland R. van Wert**, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Kupfer-Nickel-Legierung* für Thermolemente vom Constantan-Typ mit 40—60% Cu, Rest Ni. Zur Bldg. einer Schutzschicht aus Al-Oxyd setzt man der Legierung 0,25—10 Al zu. Der Überzug in Verb. mit einer intergranularen Ausscheidung von Al-Oxyd, der ein Vordringen von reduzierenden Gasen an den Korngrenzen verhütet, schützt die Legierung vor dem Angriff reduzierender oder abwechselnd reduzierender u. oxydierender sowie S-haltiger Gase, so daß die Lebensdauer des Thermolementes erheblich verlängert wird. An Stelle einer Zulegierung von Al kann man die Cu-Ni-Legierung auch in Al-Pulver einpacken u. in reduzierender Atmosphäre zur Erzielung eines Diffusionsüberzugs erhitzen. (A. P. 2 330 018 vom 29/10. 1940, ausg. 21/9. 1943.) **GEISSLER. 6433**

**International Nickel Co. Inc.**, New York, N. Y., übers. von: **Edmund Merriman Wise**, Westfield, N. J., V. St. A., *Herstellung von Nickel-Kupfer-Gußlegierungen* aus Pb-haltigen Abfällen mit 50—90% Ni, 10—48 Cu, > 0,5—5 Si, 0,5—3 Mn, 0,5—2,5 Fe, 0,04 bis 0,35 C u. 0,002—0,2 Pb. Der Schmelze wird Zr in einer Menge zugesetzt, daß die Endlegierung 0,02—1 Zr enthält. Der nachteilige Einfl. des Pb auf die Warmfestigkeitseig. der Legierung wird durch den Zr-Zusatz aufgehoben. (A. P. 2 355 581 vom 16/5. 1942, ausg. 8/8. 1944.) **GEISSLER. 6435**

**Cleveland Graphite Bronze Co.**, übers. von: **Donald L. v. Schwartz**, Cleveland, und **Carl E. Swartz**, Cleveland Heights, O., V. St. A., *Walzen von Kupfer-Blei-Legierungen* mit 5—25% Pb. Um in den Legierungen beim Walzen mit einer Dickenverminderung von > 5% die Ausblgd. von Pb-Bändern in der Walzrichtung (stringers) zu verhindern, kühlt man das zu verwalzende Gußstück hauptsächlich nur von einer Seite aus ab, damit sich ein dendrit., tannenbaumartiges Gefüge aus  $\alpha$ -Cu ausbildet, in dessen Zwischenräumen die Pb-Teilchen, die von einem harten Bestandteil umschlossen werden, gleichmäßig verteilt sind. Man kann z. B. die Legierung auf eine Stahlunterlage gießen, mit der sie gegebenenfalls verzusatz werden kann. Beim Walzen verhindert das Gefüge die zu starke Verformung u. ein Zusammenfließen der Pb-Teilchen. Neben reinen Cu-Pb-Legierungen kommen auch Sn- u. Zn-haltige in Frage, z. B. mit 7—9 Pb, 3,5—4,5 Sn, 0,01—4 Zn, Rest Cu, bzw. 22,5—27,5 Pb, 3—4 Sn, 0,01—3 Zn, Rest Cu. In diesen Fällen besteht die Umhüllung der Pb-Teilchen aus einem härteren Sn- u. Zn-reicheren Gefügebestandteil als das dendrit. Cu-reiche  $\alpha$ -Gefüge. (A. P. 2 280 103 vom 9/12. 1939, ausg. 21/4. 1942.) **GEISSLER. 6433**

**International Nickel Co. Inc.**, New York, N. Y., übers. von: **Louis Secondo Renzoni**, Port Colborne, Ontario, Canada, *Elektrolytische Raffination von Nickel*. Das unreine Ni wird in einem Bade aufgelöst, das im Liter 40—60 g Ni-, 20—30 g Na-, 27—30 g Cl- u. 71—120 g SO<sub>4</sub>-Ionen enthält u. einen pH-Wert von 4,5—5,0 besitzt. Anoden- u. Kathodenraum sind durch ein durchlässiges Diaphragma voneinander getrennt. Die Anoden-Fl. wird laufend entfernt u. gereinigt. Hierzu werden zunächst durch Einblasen von Luft Cu u. Fe oxydiert, wobei Fe(OH)<sub>3</sub> ausfällt. Dann wird Cl zur Oxydation von Pb u. As eingeleitet. Nach Entfernung des Nd. wird das Cu durch Zugabe von Ni-Pulver ausgefällt, nochmals Cl eingeleitet u. der pH-Wert mit NiCO<sub>3</sub> auf 4—5 eingestellt. Hierdurch wird Co oxydiert u. ausgefällt. Der auf diese Weise gereinigte Elektrolyt wird in den Kathodenraum geleitet u. das Ni bei einer Stromdichte von 20 Amp/sq.ft. (2,15 Amp/dm<sup>2</sup>) in Form eines dunklen grobkörnigen Nd. ohne Verästlungen abgeschieden. (A. P. 2 394 874 vom 15/1. 1943, ausg. 12/2. 1946. Can. Prior. 5/11. 1942.) **KALIX. 6435**

**Hugh S. Cooper**, Cleveland, O., V. St. A., *Legierung mit hoher Wärmebeständigkeit*. Eine bei 1500—1800° F (815—982° C) schmiedbare Legierung hat folgende Zus.: 10 bis 25 (%) Fe, 15—20 Cr, 1—5 Ta, Nb oder Ta + Nb, 0,5—2 Mn, 0,35—0,75 C; der Rest besteht aus Co + Ni, wobei sein Geh. an Ni höchstens 60% betragen soll. Erhöhung des Co-Geh. des Gemisches vermindert seine Verarbeitbarkeit, Erhöhung des Ni-Geh. verbessert sie, Erhöhung des Ta-Anteils verbessert die Härte. Außer gegen starke Erhitzung ist die Legierung sehr beständig gegen Korrosion u. Oxydation bei Temp. bis zu 1500° F (815° C) u. ist daher bes. zur Herst. von Teilen für Verbrennungskraftmaschinen, Crackapparaturen, Turbinenschaufeln, Lager u. anderen Stücken geeignet, die außergewöhnlich hohen Temp. ausgesetzt werden müssen, ohne dabei an mechan. Widerstandsfähigkeit zu verlieren. (A. P. 2 370 395 vom 17/3. 1942, ausg. 27/2. 1945.) **KALIX. 6435**



## IX. Organische Industrie.

\* N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., *Isomerisieren und Alkylieren von Kohlenwasserstoffen* unter Verwendung eines Katalysators, bestehend aus einem Al-Halogenid u. akt.  $Al_2O_3$ , welches durch Hydrolyse von  $Na_2AlO_3$  erhältlich ist. — Die Dämpfe von  $AlCl_3$  werden durch  $Al_2O_3$  adsorbiert; dabei wird ein Katalysator erhalten, welcher 17%  $AlCl_3$  enthält. Dieser wird z. B. zur Isomerisierung von n-Butan ca. 67 Stdn. lang benutzt. Danach wird der Katalysator mit der dreifachen Gewichtsmenge 6fach n. NaOH 16 Stdn. behandelt. Das Alkali wird mit W. herausgewaschen u. der Katalysator bei 300° getrocknet. Dieses Material wird mit  $AlCl_3$ -Dämpfen imprägniert; man erhält ein  $Al_2O_3$ , das 18%  $AlCl_3$  aufgenommen hat. (Holl. P. 56 915, ausg. 15/9. 1944.) M. F. MÜLLER. H 510

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren und Vorrichtung zum Abbauen und Dehydrieren von Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen und hohen Drucken* in einer Rohrschlange, deren Windungen einen Krümmungshalbmesser besitzen, der mehr als das 20fache des Rohrhalmessers beträgt. — Durch ein Rohr von 30 m Länge u. 16 mm innerem Durchmesser aus einem Stahl, welcher ca. 30% Chrom enthält, in Schlangenform bei einem Krümmungsdurchmesser von 750 mm wird bei 840° Propangas in einer Menge von 10–11 cbm geleitet. Das abziehende Gas enthält 36–38% Äthylen u. Propylen. — Aus n-Butan entstehen dabei bei 750–820° Äthylen, Propylen u. Butylen. (F. P. 894 080 vom 17/4. 1943, ausg. 13/12. 1944. D. Prior. 19/5. 1939.) M. F. MÜLLER. H 520

Phillips Petroleum Co., Del., übert. von: Harry E. Drennan, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Katalytische Dehydrierung von Paraffin- und Olefinkohlenwasserstoffen* mit 3–6 C-Atomen unter Bldg. der entsprechenden Olefine u. Diolefine. Man arbeitet in der Dampfphase mit einem Katalysator aus akt. *Brucit* bei 925–1200° F (495–650° C). *Brucit* besteht aus  $MgO$ -Hydrat u. einer kleinen Menge von Verbb., z. B. Fe-Oxyden,  $SiO_2$  u. anderen. Der akt. Katalysator wird hergestellt aus granuliertem *Brucit* durch Erhitzen auf 400–1500° F (205–815° C) in einem inerten Gasstrom, um das chem. gebundene W. zu entfernen u. eine hochporöse akt. harte u. mechan. widerstandsfähige M. zu erhalten. Z. B. wird *Brucit* bis zu einer Maschengröße von 8–20 vermahlen u. 2 Stdn. in einem Stickstoffstrom bei ca. 650° (345° C) calciniert. Die zu dehydrierenden KW-stoffe werden bei 600 bis 650° F (315–345° C) bei geregelter Durchgangsgeschwindigkeit über den Katalysator geleitet. n-Butan geht dabei über in *Butene*, u. Monoolefine gehen in *Diolefine* über. — 2 Blatt Zeichnungen. (A. P. 2 371 809 vom 19/8. 1940, ausg. 20/3. 1945.) M. F. MÜLLER. H 520

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Charles E. Hemminger, Westfield, N. J., V. St. A., *Katalytische Dehydrierung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen*, bes. von *Butan* zu *Butylen* unter Verwendung einer Suspension des pulverförmigen Dehydrierungskatalysators in dem KW-stoff, so daß in der Reaktionszone eine dichte, fließbare M. vorhanden ist. Durch diese M. wird der zu dehydrierende KW-stoff in aufsteigender Richtung hindurchgeleitet, so daß die Katalysatorsuspension in eine umlaufende wirbelnde Bewegung gerät. — Bei dem ununterbrochen arbeitenden Verf. wird ein Teil des Katalysators aus der Reaktionszone abgezogen u. in die Regenerierzone geleitet. Hier wird der Katalysator zunächst mit Wasserdampf geblasen, um die anhaftenden KW-stoffe zu entfernen. Der so vorgereinigte Katalysator wird in zwei Ströme zerteilt. Der eine Katalysatorstrom wird regeneriert, u. der regenerierte Katalysator wird in eine Zone geleitet, wo er durch reduzierende Verbrennungsgase auf Temp. erhitzt wird, welche über den Regeneriertemp. in der Regenerierzone liegen. Der regenerierte u. erhitzte Katalysator wird in die Reaktionszone geleitet, u. zwar mit einer Temp., welche mindestens 25° F (14° C) höher liegt als die Temp. der zugeführten KW-stoffe. — Der zweite Strom des mit Wasserdampf vorgereinigten Katalysators wird in die Reaktionszone ohne Regenerierung geleitet. — Hierfür geeignete Katalysatoren sind z. B.  $Cr_2O_3$  auf  $Al_2O_3$  oder  $MgO$  oder  $V_2O_5$  auf  $Al_2O_3$ . — Das Verf. dient auch zur Herst. von *Butadien* durch Dehydrierung von *Buten*. — Zeichnung. (A. P. 2 397 352 vom 11/10. 1941, ausg. 26/3. 1946.) M. F. MÜLLER. H 520

Air Reduction Co., Inc., New York, N. Y., übert. von: Arthur E. Lorch, Tenafly, N. J., V. St. A., *Butadien*. In eine Mischung von einem wasserabspaltenden Katalysator u. einem inerten Verteilungsmittel, das in einer inerten Fl. suspendiert ist, wird 1,3-Butylen glykol eingetragen u. die M. auf 220–350° erhitzt. Es entsteht *Butadien*. — Zeichnung. (A. P. 2 384 108 vom 22/11. 1943, ausg. 4/9. 1945.) M. F. MÜLLER. H 520

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: Charles E. Morrel, Westfield, und Miller W. Swaney, Cranford, N. J., V. St. A., *Verhütung von Kupferacetylglid-fällungen*. Bei der Extraktion von *Butadien* aus  $C_4$ -Fraktionen, die Spuren von  $C_2H_2$  enthalten, mittels Cu(I)-Salzlgg. können explosive Ndd. von Cu-Acetyliden entstehen. Die Bldg.

der Ndd. wird durch Verwendung solcher Lsgg. verhindert, die einen hohen Geh. an NH<sub>3</sub> besitzen. Während z. B. eine Lsg. von 3 Mol Cuprosalz, 8 Mol NH<sub>4</sub>-Acetat u. 3 Mol NH<sub>3</sub> nicht imstande ist, Cu-Äthylacetylid zu lösen, wird Lsg. erreicht, wenn die Menge des freien NH<sub>3</sub> auf 5 Mol erhöht wird. — Zeichnung. (A. P. 2 384 329 vom 6/8. 1942, ausg. 4/9. 1945.)

M. F. MÜLLER. H 520

**Charles Weizmann**, London, England, *Dehydratation ungesättigter Alkohole*. Alkohole der Formel RCH<sub>2</sub>·CR'(OH)·CH:CHR'' (R, R' u. R'' = H, Alkyl, Alkaryl oder Aryl) werden, gegebenenfalls im Gemisch mit den entsprechenden gesätt. Alkoholen, mit Hilfe von Salzen aus aromat. Aminen u. starken Säuren selektiv dehydratisiert. Z. B. kocht man ein Gemisch von 77 g 3-Methyl-3-oxy-1-buten (I) u. 3-Methyl-3-oxybutan mit 10 g Anilinbenzolsulfonat (II). Nach 6 Stdn. sind 41,5%, nach 11 Stdn. 63% *Isopren* entstanden. Kocht man I mit II 8 Stdn. in Ggw. von Xylol, so ist die Ausbeute an *Isopren* quantitativ. Statt II sind auch Anilinhydrobromid, o-Toluidino-o-toluolsulfonat u. 1-Naphthylamin-p-toluolsulfonat geeignet. (A. P. 2 381 148 vom 1/4. 1943, ausg. 7/8. 1945.)

M. F. MÜLLER. H 520

**Standard Oil Development Co. und Edwin R. Gilliland**, V. St. A., *Trennung und Konzentrierung von Olefinen* durch ein kombiniertes Absorptions- u. Reinigungsverb. in Ggw. von selektiven Lösungsmitteln, z. B. Lsgg. von Cuprosalzen. Ein Gemisch von KW-stoffen usw., z. B. ein Spaltgas aus Roherdöl, das sich aus H<sub>2</sub> u. KW-stoffen mit bis zu 3 C-Atomen zusammensetzt, wird mit dem selektiven Lösungsm., das eine Additionsverb. mit dem zu isolierenden Olefin bildet, behandelt, das Lösungsm., in dem sich die Additionsverb. gelöst befindet, mit Hilfe eines von unerwünschten Bestandteilen freien olefin. Reinigungsmittels (das vorzugsweise aus dem gesuchten Olefin oder einem inerten Erdölbestandteil besteht) von unerwünschten Beimengungen befreit u. das gesuchte Olefin aus dem Lösungsm. isoliert. Das zu isolierende Olefin u. das Reinigungsmittel kann z. B. aus Äthylen oder einem Diolefin (*Butadien*) bestehen; als Lösungsm. eignet sich, bes. für die Gewinnung von Butadien, eine wss. Lsg. von ammoniakal. Cuproacetat. In gleicher Weise kann man *Isopren* von *Amylenen*, *Acetylen* von *Äthylen* usw. trennen. — Beschreibung mehrerer Vorrichtungen, die u. a. die gleichzeitige Abscheidung u. Konzentrierung von *Äthylen* u. *Propylen* aus einem olefin. Spaltgas gestatten u. im Gegenstromprinzip arbeiten. Die Zerlegung der Lsgg. der Additionsverb. erfolgt unter Entspannung. Die Temp. liegt für beide Phasen im Falle des Äthylens bei ca. 10°. (F. P. 914 759 vom 24/9. 1945, ausg. 17/10. 1946. A. Prior. 12/8. 1943.)

DONLE. H 520

**Standard Oil Development Co., Edward D. Rieves, Philetus H. Holt und Nicholes Mensih**, V. St. A., *Kontinuierliche Gewinnung von reinen tertiären Olefinen*, z. B. tert. *Amylenen*, aus ihren bei der therm. u. katalyt. Spaltung von Erdölen anfallenden Gemischen mit anderen KW-stoffen (Paraffinen, prim. u. sek. Olefinen, Diolefinen usw.). Man befreit die Gemische zunächst, z. B. mit Hilfe von 65%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder von Bauxit, von den Diolefinen, erhitzt sie auf 110°, läßt sie in Dampfform durch einen Turm, in dem ein Phenol (Kresol) über Füllkörper herabfließt, bei einem Druck von 1,05 kg/qcm aufsteigen, wobei unter Mitwrkg. eines Katalysators (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Benzol-, Naphthalin- u. bes. Toluolsulfonsäure) eine Alkylierungsrk. zwischen dem Kresol u. den tert. Olefinen erfolgt, schießt das alkylierte Kresol, um es von seinen Begleitstoffen (Paraffinen usw.) zu trennen, durch einen zweiten Turm, durch den man im Gegenstrom eine geringe Menge einer überwiegend aus tert. *Amylenen* bestehenden KW-stoff-Fraktion aufsteigen läßt. entalkyliert es dann durch Erhitzen auf z. B. 200°, befreit das regenerierte tert. Olefin von Kresoldampf, kondensiert u. sammelt es. Ein Teil wird in den Kreislauf zurückgeleitet. — Die anwesenden n. Pentene u. Pentadiene reagieren gleichfalls mit Kresol, doch sind die Rkk. unter den n. Regenerierungsbedingungen nicht reversibel, u. die Reaktionsprod. sind gegenüber den tert. *Amylenen* inert. Da die Prodd. sich in dem Kreislaufauflösungsm. anreichern, müssen sie laufend entfernt werden. — Vorrichtung (F. P. 913 577 vom 24/8. 1945, ausg. 13/9. 1946. A. Prior. 20/6. 1944.)

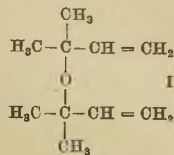
DONLE. H 520

**Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc** (Erfinder: **Charles Prévost** und **Paul Seguin**), Frankreich, *Herstellung von Äthinyllalkylcarbinolen*. *Acetylen* (I) wird mit einem Aldehyd in Ggw. von KOH kondensiert. Die Rk. wird bei tiefer Temp. in einem I gut lösenden Lösungsm. u. unter strengem Ausschluß von W., den man durch Zugabe einer erheblichen Menge NaNH<sub>2</sub> erreicht, durchgeführt. — 200 g KOH (95%ig) werden mit 80 g NaNH<sub>2</sub> u. 800 cm<sup>3</sup> Methylal gemischt; dann führt man unter lebhaftem Rühren bei -20° I ein. Innerhalb 8 Stdn. werden 88 g *Äthanal* (II) (in 200 cm<sup>3</sup> Methylal) eingegossen; alle halbe Stdn. werden zur Entfernung von NH<sub>3</sub> 25 Liter Gas abgezogen u. frisches I zugegeben. Der Gesamtverbrauch an I beträgt 90 Liter. Das Reaktionsgemisch wird mit W. gewaschen u. fraktioniert. Hierbei fallen 80g *Butin-1-ol-3*, Kp. 108°, u. Spuren harzartiger Bestandteile an. — Ersetzt man II durch *Propanal*, so entsteht *Pentin-1-ol-3*. — Aus *Butanal*



u. I (in Glykolformylacetal) *Hexin-1-ol-3*; aus I u. *Citronellal 5.9-Dimethyl-8-hexen-1-in-3-ol*. (F. P. 913 987 vom 15/6. 1944, ausg. 25/9. 1946.) DONLE. H 560

**United Gas Improvement Co.**, übert. von: Frank J. Soday, Swarthmore, Pa., V. St. A., *Ather des 2-Methyl-2-oxo-3-butens*. Rohes *Isopren* wird bei 0° 50 Stdn. mit trockenem HCl-Gas behandelt. Es entsteht *Isoprenhydrochlorid* (Kp. 90 bis 110°; D.<sup>20</sup> = 0,9069; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,43225), das bei der Hydrolyse mit 15% ig. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. bei 30–100° in *Isoprenalkohol* (Kp.<sub>760</sub> 95–100°; D.<sup>20</sup> = 0,8255; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,41446) übergeht. Dieser liefert bei 6½ std. Kochen in Ggw. von Benzolsulfonsäure oder bei 2 std. Kochen mit dem Hydrochlorid in Ggw. von Na den *Isoprenäther* (I) (Kp.<sub>5</sub> 54 bis 59°; D.<sup>20</sup> = 0,8489; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4435). — Verwendung zur Herst. von *Kunststoffen* u. *Weichmachern*. (A. P. 2 382 031 vom 24/12. 1942, ausg. 14/8. 1945.) M. F. MÜLLER. H 560



E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Wm. F. Gresham, Wilmington, Del., V. St. A., *Umgesetzte Acetale*. Die Reaktionsprodd. von *1.3-Dioxolan* (I) u. Acetalen des Formaldehyds u. höherer Aldehyde sind als Weichmachungs- oder Netzmittel sowie als Lösungsmittel verwendbar. — Ein Gemisch von 222 (g) I, 684 CH<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> u. 4,5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhitzt man 6,5 Stdn. unter Rückfluß. Neutralisiert man den Katalysator mit NaOH u. dest., so erhält man 64,5 *1.2-Bis-(methoxymethoxy)-äthan*, Kp.<sub>28</sub> 83°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4014, D.<sup>25</sup> = 1,0015. In ähnlicher Weise erhält man aus 602 CH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>, 258 I u. 4 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 105 *1.2-Bis-(chloräthoxymethoxy)-äthan*, Kp.<sub>28</sub> 128° (A. P. 2 382 874 vom 24/12. 1941, ausg. 14/8. 1945.) M. F. MÜLLER. H 570

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Alkoholen aus Carbon-säuren oder ihren Estern* durch katalyt. Hydrierung unter Druck u. bei erhöhter Temp., dad. gek., daß während der Hydrierung die flüchtigen Bestandteile aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden, etwa mit Hilfe eines kontinuierlichen Stromes von überschüssigem H<sub>2</sub>. Die Bldg. von KW-stoffen wird dabei weitgehend unterdrückt, die Ausbeute an Alkoholen bis zu 99% gesteigert. — Beispiele für die Herst. von *Hexandiol* aus *Adipin-säuredimethylester* oder einem *techn. Veresterungsgemisch von Adipinsäure u. Methylalkohol*; von *isomeren Methylhexan-1.6-diolen* aus *techn. Methyladipinsäuredimethylester* (Cu-Chromit-Katalysator). (F. P. 905 824 vom 13/7. 1944, ausg. 14/12. 1945. D. Prior. 20/2. 1943.) DONLE. H 570

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von mehrwertigen Alkoholen* durch Behandlung von Verbb., die eine olefin. Doppelbindung enthalten, mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dad. gek., daß dieses erst im Reaktionsgemisch erzeugt wird, z. B. durch Behandlung von Na- oder Ba-Peroxyd mit Säure; oder auf elektrolyt. Wege; oder durch Umsetzung autoxydabler Stoffe, wie Anthrahydrochinone, mit O<sub>2</sub>. — Man läßt z. B. H<sub>2</sub> bei n. Temp. 2 Stdn. auf eine Lsg. von 150 (Teilen) 2-Äthylanthrachinon in 400 Anisol u. 600 Isoheptylalkohol bei Ggw. von 50 RANEX-Ni einwirken, filtriert den Katalysator unter Luftausschluß ab, gibt zum Filtrat 25 einer 70% ig., wss. Lsg. von *Allylalkohol* u. 0,1 OsO<sub>4</sub> u. bläst das Gemisch mit Luft, bis kein 2-Äthylanthrahydrochinon oder -chinhydron mehr vorhanden ist. Dann extrahiert man mit W. u. dest. aus der wss. Lsg. *Glycerin* (14 Teile) ab. (F. P. 905 763 vom 11/7. 1944, ausg. 13/12. 1945. D. Prior. 31/3. 1943.) DONLE. H 580

**Resinous Products & Chemical Co.**, Pa., übert. von: Herman A. Bruson, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Cyanalkyläther mehrwertiger Alkohole*. Allylcyanid (I) oder Crotonsäurenitril (II) wird mit mehrwertigen Alkoholen in Ggw. eines alkal. Mittels kondensiert, wobei I durch das Alkali in II umgelagert wird. Z. B. versetzt man eine Mischung von 31 g Äthylenglykol u. 10 g 40% ig. Trimethylbenzylammoniumhydroxyd bei 40–42° allmählich mit 67 g I u. rührt 24 Stdn. bei Zimmertemperatur. Nach dem Aufarbeiten erhält man *1.2-Bis-(2-cyanisopropoxyloxy)-äthan* (Fl.; Kp.<sub>1</sub> 154–156°, Kp.<sub>11</sub> 197–198°, D.<sup>25</sup> = 1,0161, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4454) nebst wenig *2-(2-Cyanisopropoxyloxy)-äthanol* (Fl., Kp.<sub>1</sub> 115°). Analog entstehen *1.2-Bis-(2-cyanisopropoxyloxy)-propan* (gelbliche Fl.; Kp.<sub>1-2</sub> 158 bis 162°, D.<sup>25</sup> = 0,9995, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4462) nebst einem Gemisch (Kp.<sub>10</sub> 130–137°) von *2-(2-Cyanisopropoxyloxy)-1-propanol* u. *1-(2-Cyanisopropoxyloxy)-2-propanol* aus *1.2-Dioxypropan* u. I; ferner *Bis-[2-(2-cyanisopropoxyloxy)-äthyl]-äther* (gelbliches Öl; Kp.<sub>2</sub> 190–195°, D.<sup>25</sup> = 1,0374, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4511) nebst *1-(2-Cyanisopropoxyloxy)-2-(2-oxoäthoxy)-äthan* (gelbliches Öl, Kp.<sub>1</sub> 145°) aus *Bis-(2-oxoäthyl)-äther* u. I; ferner *Bis-[2-(2-cyanisopropoxyloxy)-äthyl]-sulfid* (gelbes Öl, Kp.<sub>1</sub> 197–204°) aus *Bis-(2-oxoäthyl)-sulfid* u. I; ferner *Glycerin-bis-(2-cyanisopropyl)-äther* (gelbliche Fl., Kp.<sub>1</sub> 205–215°) nebst *Glycerintris-(2-cyanisopropyl)-äther* (Kp.<sub>1</sub> 250–260°) aus *Glycerin* u. I; ferner *Triäthylenglykolmono-(2-cyanisopropyl)-äther* (Öl, Kp.<sub>1</sub> 150–160°) nebst *Triäthylenglykoldi-(2-cyanisopropyl)-äther* (gelbliches Öl, Kp.<sub>1</sub> 200–205°) aus *Triäthylenglykol* u. I, sowie *Glycerinmono-(2-cyanisopropyl)-α-methyläther* (Fl., Kp.<sub>1</sub> 123–126°) nebst *Glycerin-β,γ-bis-(2-cyanisopropyl)-α-methyl-*

äther (Kp.<sub>1</sub> 170—173°), aus Glycerin- $\alpha$ -methyläther u. I. Ferner sind Mischungen von Bis-, Tris- u. Tetrakis-(2-cyanisopropyl)-äthern des Pentaerythrits, Sorbits, Inosits u. Mannits in ähnlicher Weise erhältlich. Zwischenprodd. zur Herst. von Harzen, Weichmachern, Drogen u. insekticiden Mitteln. (A. P. 2 383 443 vom 11/10. 1941, ausg. 28/8. 1945.)  
M. F. MÜLLER. H 580

John L. Hall, Charleston, W. Va., V. St. A., *Formaldehyd*. Methan wird mit einem 20fachen Überschuß von Luft oder O<sub>2</sub> unter gewöhnlichem Druck bei 560—650° partiell verbrannt. Dabei wird in einer besonderen Vorr. mit einer verlängerten Flamme gearbeitet, die kontinuierlich mit einem fl. Medium gelöscht wird. (A. P. 2 384 028 vom 22/10. 1942, ausg. 4/9. 1945.)  
M. F. MÜLLER. H 670

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Deutschland, *Verwendung der wahrnehmbaren und der latenten Wärme, die bei der Herstellung von Formaldehyd (I) durch Oxydation oder katalytische Dehydrierung von Methanol (II) auftritt*. Man verhindert die Entstehung fester Ndd. von Paraformaldehyd auf den Kühl-, Wärmeaustausch- u. Heizvorrichtungen, wenn man das die Reaktionszone verlassende Gas- u. Dampfgemisch, gegebenenfalls nach vorhergehender Kühlung, in ein wss. Kondensat einleitet, das seinerseits die aufgenommene Wärme mittels eines Wärmeaustauschers weitergibt. Sie kann für die Erwärmung oder Verdampfung des für die Herst. von I erforderlichen II verwendet werden. — Vorrichtung. (F. P. 894 338 vom 29/4. 1943, ausg. 20/12. 1944. D. Prior. 4/4. 1942.)  
DONLE. H 670

United States Industrial Chemicals Inc., New York, übert. von: Frederick R. Balcar, Stamford, Conn., V. St. A., *Acetaldehyd* erhält man durch Oxydation von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH mit Luft in Ggw. eines Ag-Katalysators. — Man verdampft 750 lbs. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH pro Stde. u. mischt bei 130° mit 5200 cu. ft. Luft. Das Gemisch schiebt man durch ein Reaktionsgefäß, das eine Länge von 2 in. u. einen Durchmesser von 18 in. aufweist, auf 300—400° erhitzt wird u. mit 90 lbs. Ag in Form von „rivets“ mit einer Länge von 0,25 in. gefüllt ist. Die Temp. der austretenden Gase beträgt ca. 530°. 97,3% des C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH werden in CH<sub>3</sub>CHO umgewandelt. (A. P. 2 384 066 vom 5/11. 1943, ausg. 4/9. 1945.) M. F. MÜLLER. H 670

Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vormals Roessler, Deutschland, *Verbesserung der Ausbeute an Reaktionsprodukten von Acrolein*. Zur Verhinderung der Verharzung von Acrolein u. seinen  $\alpha$ -substituierten Homologen wird bei allen Rkk., bei denen diese Verb. auf 100—300° erwärmt werden müssen, diese Erhitzung in Ggw. von H<sub>2</sub>, KW-stoff-Gasen, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> oder Gemischen davon, ausgeführt. (F. P. 903 340 vom 13/4. 1944, ausg. 29/9. 1945. D. Prior. 19/12. 1942.)  
KALIX. H 670

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Vinylmethylketon (I)* erhält man durch Überleiten von *Butin-1-ol-3 (II)* in Ggw. von Wasserdampf bei Temp. zwischen 150 u. 450°, vorzugsweise zwischen 250 u. 350° über Phosphorsäurekatalysatoren, die auf Kieselsäure oder Graphit niedergeschlagen sind. — Leitet man den Dampf von 25 g II pro Stde. bei 280—300° über 450 cm<sup>3</sup> eines Katalysators, der aus 6% Phosphorsäure u. 50% Na-Phosphat auf Graphitbasis besteht, so erhält man nach Abscheiden des unveränderten II ein hochmol. Reaktionsprod., das zu 50% aus I besteht. (F. P. 882 462 vom 30/5. 1942, ausg. 4/6. 1943. D. Prior. 18/6. 1941.)  
GANZLIN. H 710

\* Richard Hueter, Dessau-Roßlau, *Ketene. Carbonsäurehalogenide* werden mit *tert. Aminen* umgesetzt. Z. B. versetzt man eine Lsg. von *Laurinsäurechlorid* in CS<sub>2</sub> mit *Triäthylamin*, läßt 24 Stdn. stehen, filtriert vom Triäthylaminhydrochlorid ab u. dampft das Filtrat unter Luftabschluß ein. Dabei kryst. *Decylketen* aus. In ähnlicher Weise (mit Bzl. als Lösungsm.) wird mit *Palmitinsäurechlorid Tetradecylketen* hergestellt. Weitere zur Umsetzung geeignete *tert. Basen* sind z. B. Diäthylpropylamin, Dimethylaurylamin, Dimethylcyclohexylamin, Dioctylbenzylamin, N-Äthylpiperidin, N-Decylpiperidin, N-Octadecylpiperidin, N-Äthylchinolin, N-Octylchinolin. Die Prodd. dienen als Acylierungsmittel für Verb. mit Doppelbindungen. (A. P. 2 383 863 vom 29/11. 1938, ausg. 28/8. 1945. D. Prior. 2/12. 1937.)  
M. F. MÜLLER. H 710

Wingfoot Corp., übert. von: James D. D'Ianni, Akron, O., V. St. A., *Ester von  $\alpha,\beta$ -Dihalogenpropionsäuren. Acrylnitril* wird mit einem Halogen u. einem Alkohol in Ggw. eines sauren Katalysators umgesetzt. Z. B. versetzt man eine Mischung von 450 cm<sup>3</sup> A., 90 cm<sup>3</sup> W. u. 325 cm<sup>3</sup> 92% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 30° mit 265 g *Acrylnitril* u. leitet bei 40—50° Cl<sub>2</sub> ein, bis 350 g aufgenommen sind. Es entsteht  $\alpha,\beta$ -*Dichlorpropionsäureäthylester* (Kp.<sub>45</sub> 90 bis 100°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> = 1,212, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4400) in 79% ig. Ausbeute. Analog werden der *Methylester* (Kp.<sub>50</sub> 100—110°, D.<sub>25</sub><sup>25</sup> = 1,288, n<sub>D</sub><sup>26</sup> = 1,4458), der *Propylester* (Kp.<sub>50</sub> 105—120°, D.<sub>25</sub><sup>25</sup> = 1,185, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4470) u. der *Isopropylester* (Kp.<sub>60</sub> 110—115°, D.<sub>27</sub><sup>27</sup> = 1,249, n<sub>D</sub><sup>27</sup> = 1,4500) hergestellt. (A. P. 2 382 548 vom 14/6. 1941, ausg. 14/8. 1945.)  
M. F. MÜLLER. H 810

American Cyanamid Co., V. St. A., *Stabilisierung von Acrylnitril*. Zur Verhinderung der Polymerisation u. Zers. bei n. Temp. u. bei der Dest. wird dem Acrylnitril *Ammoniak*,



**Ammoncarbonat** oder ein Reaktionsprod. mit  $\text{NH}_3$ , z. B. ein **Cyanäthylamin**, in Mengen von 0,01—0,1% zugesetzt, indem man z. B.  $\text{NH}_3$ -Gas einleitet, eine wss.  $\text{NH}_3$ -Lsg. zusetzt, oder über Ammoncarbonat filtriert. (F. P. 913 571 vom 24/8. 1945, ausg. 13/9. 1946. A. Prior. 16/2. 1943.) KALIX. H 810

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von aliphatischen Dicarbonsäuredinitrilen**, deren Mol. mehr als 3 C-Atome enthält. Man erhitzt geeignete Dicarbonsäurediamide mit  $\text{SOCl}_2$  u. gegebenenfalls Katalysatoren (Metallhalogeniden, Halogenwasserstoffen oder Substanzen, die mit  $\text{SOCl}_2$  Metallhalogenide oder Halogenwasserstoffe zu bilden vermögen). Die Rk. wird z. B. am Rückfluß mit überschüssigem  $\text{SOCl}_2$  durchgeführt; doch kann man auch bei höherer Temp., z. B. in fl. Phase unter Druck, oder in Gasphase u. im Vakuum arbeiten. Als Katalysatoren sind Fe,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{NH}_4$ -Molybdat, Bernstein-, Adipin-, Essigsäure, Alkohole, auch W. usw. genannt. — 144 (Teile) **Adipinsäurediamid** werden mit 600  $\text{SOCl}_2$  bedeckt u. am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man verjagt nach 24 Stdn. aus der bräunlichen Lsg.  $\text{SOCl}_2$ , wäscht den Rückstand mit verd.  $\text{NH}_4\text{OH}$  u. W., filtriert u. dest. unter vermindertem Druck. 91% an farblosem **Adipinsäuredinitril**. — Weitere Beispiele für die Herst. von **Sebacinsäure-, Bernsteinsäuredinitril** aus den entsprechenden Diamiden. (F. P. 905 686 vom 6/7. 1944, ausg. 11/12. 1945. D. Prior. 28/10. u. 23/12. 1942.) DONLE. H 820

**Wingfoot Corp., Akron, übert. von: Joy G. Lichty, Stow, O., V. St. A., Alkozy-nitrile**. Halogenierte Propionitrile werden vollständig oder teilweise durch Behandeln mit Metallalkoholaten dehalogeniert. — 160 g 50% ig. NaOH gibt man unter Kühlen zu 276 g  $\text{CH}_2\text{ClCCl}(\text{CH}_3)\text{CN}$  in 600  $\text{cm}^3$  95% ig.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Man dest. den  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ab, wäscht den Rückstand mit  $\text{H}_2\text{O}$ , trocknet u. destilliert. Man erhält 62,1 g  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -chloracrylnitril, Kp. 150—158° u. 59,3 g höhersd. Verb., Kp. 158° bis Kp. 140°. Eine Lsg. von 160 g NaOH in 350  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{O}$  gibt man langsam unter Rühren zu 276 g  $\text{CH}_2\text{ClCCl}(\text{CH}_3)\text{CN}$  in 500  $\text{cm}^3$   $\text{CH}_3\text{OH}$ , dest. nach beendeter Rk. den  $\text{CH}_3\text{OH}$  ab, trennt die organ. Schicht ab, trocknet u. destilliert. Man erhält  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -methoxyacrylnitril, Kp. 80—83°,  $D_{20}^{20} = 0,9410$ ,  $n_D^{27} = 1,4450$ , u. **Dimethoxyisobutyronitril**, Kp. 92—93°,  $D_{20}^{20} = 0,974$ ,  $n_D^{32} = 1,4133$ . Gibt man 158,5 g  $\text{CH}_2\text{ClCCl}_2\text{CN}$  zu einer unter Rückfluß sd. Lsg. von 69 g Na in 900  $\text{cm}^3$   $\text{CH}_3\text{OH}$ , filtriert das NaCl u. dest. den  $\text{CH}_3\text{OH}$  ab, so erhält man 53,1 g **Trimethoxypropionitril**, Kp. 106—108°,  $D_{15}^{20} = 1,0703$ ,  $n_D^{26} = 1,4231$ . Mehrere dieser Verb. können mit anderen Monomeren copolymerisiert werden. (A. P. 2 384 105 vom 16/5. 1941, ausg. 4/9. 1945.) M. F. MÜLLER. H 850

**Standard Brands Inc., übert. von: Geza Braun und Orville N. Breivik, New York, N. Y., V. St. A., Trennung von Zuckersäure und Weinsäuren**. Die bei der Oxydation von Kohlenhydraten entstehenden Mischungen von dl-, d-, Mesoweinsäure u. Zuckersäure werden folgendermaßen getrennt: Man konz. die Lsg. auf 34° Bé, kühlt auf 5° ab, entfernt die ausgeschiedene **dl-Weinsäure**, konz. bei 75° auf 43—47° Bé, kühlt auf 32° ab, wobei **d-Weinsäure** ausfällt, neutralisiert das Filtrat (pH 6,5—6,8), bringt die **Mesoweinsäure** durch Zusatz von  $\text{CaSO}_4$  als Ca-Salz zur Abscheidung u. versetzt das Filtrat mit einem Gemisch von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  u.  $\text{CaCl}_2$ . Aus dem erhaltenen Nd. des Ca-Salzes der Zuckersäure wird die letztere mit einer Säure, die unlösl. Ca-Salze bildet, in Freiheit gesetzt. (A. P. 2 382 288 vom 9/2. 1944, ausg. 14/8. 1945.) M. F. MÜLLER. H 850

**A. E. Staley Mfg. Co., Decatur, Ill., übert. von: Walter G. Meyer, Warren, Pa., V. St. A., Lävulinsäure (I)**. Bei der Einw. von Mineralsäure auf Stärke entsteht neben I ein teerartiges Prod., aus dem sich noch I gewinnen läßt. Bei der Dampfdest. des Hydrolysats von 100 kg Stärke erhält man z. B. 24,6 kg I u. 8 kg Teer. Man behandelt den letzteren mit 45 kg heißem W., filtriert vom unlösl. Humin ab u. unterwirft das Filtrat ebenfalls der Dampfdestillation. Dadurch werden zusätzlich 4 kg I erhalten. (A. P. 2 382 572 vom 24/6. 1942, ausg. 14/8. 1945.) M. F. MÜLLER. H 870

**Thüringische Zellwolle Akt.-Ges. und Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H., Deutschland, Umlagerung von Carbonsäure-N-halogenamiden** durch organ. Verb., die ein an O, S oder N gebundenes, bewegliches H-Atom enthalten, zu alkylierten oder arylierten Urethanen oder Thiourethanen oder zu Harnstoffderiv., dad. gek., daß die Rk. in Ggw. von mindestens äquimol. Mengen an Basen, die schwächer als die Alkalien sind, bes. an Basen von zwei- oder mehrwertigen Metallen, durchgeführt wird. Da diese Basen, z. B. die Hydrate von Mg, Ca, Ba, Zn, Al, Fe, Mn usw., in W. schwer oder unlösl. u. die Halogenamide nur schwach sauer sind u. die direkte Bldg. von Salzen somit schwierig ist, empfiehlt es sich, die Halogenamide zunächst mit Alkalien in Lsg. zu bringen u. der Lsg. dann eine äquivalente Menge eines Erdalkalisalzes u. dgl. zuzusetzen. Auf diese Weise werden gleichzeitig die Halogenamide u. die Erdalkalitionen in Lsg. gehalten. — Die Halogenamide können mit **Methyl-, Äthyl-, Butylalkohol, Mercaptanen, Aminen, Glykol, Tetra-, Penta-methylen glykol, Tetra-Penta-, Hexamethylen diamin,  $\beta$ ,  $\beta'$ -Diaminodiäthyläther oder-sulfid, Phenolen, Anilin, Benzidin, Äthanol-, Propanolamin, Aminophenolen, Salzen oder Estern**

von Aminoessigsäure, *s*-Aminocapronsäure, Aminonaphtholen, Diäthyl-, Dibutylamin, *N,N'*-Dibutyldiaminohexan umgesetzt u. auch zur Blockierung von freien OH- oder NH-Gruppen in höhermol. Substanzen verwendet werden. Bifunktionelle Halogenamide, wie *N,N'*-Dichlorglutar-, *N,N'*-Dichloradipin-, *N,N'*-Dichlorterephthalsäureamid, *N,N'*-Dibromsebacinsäureamid, dienen zur Bldg. von Brücken zwischen den hochmol. Ketten. So kann man Cellulose, Polyvinylalkohol enthaltende Mischpolymerisate u. aus ihnen geformte Erzeugnisse behandeln; hierdurch wird die NaBechtheit verbessert. Schließlich sind auch natürliche Hochpolymere, wie Casein, Albumin usw., die Aminogruppen enthalten, der Behandlung zugänglich. — Z. B. gibt man 332 (Teile) *N*-Brombuttersäureamid zu 3000 Methylalkohol, rührt in das Gemisch unter Kühlung langsam 240 NaOH (33,33% ig), dann 220 krystallin. MgCl<sub>2</sub> ein, erwärmt vorsichtig auf 50–60°, filtriert Mg(OH)<sub>2</sub> ab, isoliert aus der Lsg. *N*-Propylurethan. — Aus *N*-Chloracetamid u. Tetramethylenglykol in Dioxan mit Ca(OH)<sub>2</sub> *N,N'*-Dimethyltetramethylurethan. — Aus *N*-Chlorcapronsäureamid u. Äthylmercaptan *N*-Pentylthiourethan. — Aus *N,N'*-Dichloradipinsäureamid u. Butylamin *N,N'*-Dibutyl-*N,N''*-diureidobutan. — Aus *N*-Chlorpropionsäureamid u. Phenol (*N*-Äthyl)-phenylurethan. — Aus *N*-Chlorbuttersäureamid u. *p*-Phenyldiamin *N,N'*-Dipropyl-*N''*-*N'''*-*p*-phenyliureid. — Aus *N,N'*-Dichlorpimelinsäureamid u. Pentamethylenglykol ein Polypentamethylurethan. — Aus *N,N'*-Dichlorsebacinsäureamid u. Hexamethyldiamin ein Poly-*N,N'*-octamethylen-*N''*-*N'''*-hexamethylenharnstoff. (F. P. 894746 vom 14/5. 1943, ausg. 4/1. 1945. D. Prior. 1/6. 1942.) DONLE, H 880

American Cyanamid Co., V. St. A., Krystallisation von Guanidinsalzen. Zur Gewinnung von feinkryst. Guanidinsalzen aus Dispersionen in fl. NH<sub>3</sub>, in dem sie aus Cyanamid oder Dicyandiamid hergestellt worden sind, erwärmt man diese Dispersionen auf 120–200° u. versprüht sie in einer geschlossenen App. (2 Abb.), wobei dauernd soviel Wärme zugeführt wird, daß dadurch die Verdampfungskälte des NH<sub>3</sub> genau kompensiert wird. Die ausgeschiedenen Guanidinverb. werden durch eine Abstreifvorr. u. Transportschnecke laufend aus der App. entfernt, wodurch man ein feinkryst., NH<sub>3</sub>-freies Prod. erhält. (F. P. 913 825 vom 30/8. 1945, ausg. 20/9. 1946, A. Prior. 24/12. 1940.) KALIX, H 880

\* Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: Edward Burgoine und Randal G. A. New, Hexamethyldiisocyanat erhält man durch Behandlung von (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · 2 HCl (I) mit COCl<sub>2</sub> (II) in Ggw. einer inerten Fl., in der I nicht lösl. ist, u. in Anwesenheit einer kleinen Menge eines Metallchlorids, z. B. Fe-, Co-, Hg- oder Zn-Chlorid. — 100 I u. 1 wasserfreies CoCl<sub>2</sub> verteilt man in 552 o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, erhitzt bis zum Kp. u. leitet II ein, bis die Entw. von HCl aufhört. Die erforderliche Zeit beträgt 5–7 Stunden. Durch Dest. des Reaktionsgemisches erhält man Hexamethyldiisocyanat, Kp.<sub>13</sub> 130°, in 85% ig. Ausbeute. (E. P. 574 222, ausg. 28/12. 1945.) ROICK, H 890

Thüringische Zellwolle Akt.-Ges. und Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H., Deutschland, Herstellung von Methylolxanthogenaten, die die Gruppe —CH<sub>2</sub>—O—CS—S—Alk. (Alk. = Na oder K usw.) aufweisen. Methylolverb. von Alkoholen, Phenolen, Harnstoffen usw. werden in der Kälte in wss. Ätzalkalilsgg. mit äquivalenten Mengen CS<sub>2</sub> verrührt. Es eignen sich sowohl Mono- als auch Polymethylolverb.; ferner außer den Monomeren auch solche mit längeren Ketten. Die Isolierung der Methylolverb. ist vor der Umsetzung mit CS<sub>2</sub> nicht nötig. — Die sehr reaktionsfähige Methylolgruppe wird auf diese Weise maskiert, u. man gelangt häufig zu wasserlösl. Verb., die als Zusatz zu Viscose oder Albuminlsgg. oder für die Nachbehandlung von Erzeugnissen aus verschiedenartigen, hochpolymeren Substanzen, die noch freie akt. Oxy-, Aminogruppen usw. enthalten, verwendet werden können. — Z. B. gibt man zu einer 40 vol.-% ig. Formaldehydlsg. bei n. Temp. 2,5 Mol an 20% ig. wss. NaOH u. verrührt das Gemisch mit 2 Mol CS<sub>2</sub>. Klare, gelbbraune Xanthogenatlsg., die bei n. Temp. einige Stdn. haltbar ist, sich aber nach 1–2 Tagen zersetzt. — 1 Mol *o,o'*-Dimethylol-*p*-kresol wird mit 2,5 Mol NaOH zu einer 25% ig. Lsg. verrührt, diese tropfenweise mit 2 Mol CS<sub>2</sub> versetzt, das Gemisch 1–2 Stdn. gerührt. Klare, rotbraune Xanthogenatlösung. — Weitere Beispiele für die Umsetzung von Methylolharnstoffverb. zu Methylolxanthogenaten. (F. P. 897 507 vom 25/8. 1943, ausg. 23/3. 1945. D. Prior. 24/8. 1942.) DONLE, H 890

\* Lederle Laboratories, Inc., übert. von: Gustav H. Carlson, *β*-Alaninamid. *β*-Aminopropionsäureamid (I) wird durch Red. von Cyanacetamid in essigsaurer Lsg. hergestellt. Die Red. wird durch allmähliche Zugabe der Cyanacetamidlsg. zu einem Gemisch aus einem Hydrierungskatalysator u. H<sub>2</sub> bewirkt. *β*-Alanin wird durch Hydrolyse von I hergestellt. (E. P. 557 850, ausg. 8/12. 1943.) SCHWECHEHN, H 950

General Mills, Inc., Delaware, übert. von: Vern S. Waters, Minneapolis, Minn., V. St. A., Glutaminsäurehydrochlorid und Natriumglutamat. Durch Verwendung einer starken Säure, bes. HCl, bei hoher Temp. u. unter Druck, kann Gluten schnell zu verschied. Aminosäuren, bes. Glutaminsäure-HCl (I), hydrolysiert werden, wenn genügend HCl zugegen ist, um ein



unmittelbares Krystallisieren von I zu erreichen. Stärkeverunreinigungen können aus Weizengluten durch Kochen mit W., Durchschieken von Dampf oder dadurch entfernt werden, daß man eine Suspension mit verd. Säure oder verd. Alkali herstellt. Durch diese Behandlung wird die Bldg. von Melanin vermieden. — Man mischt trockenes Gluten mit 30–35% ig. HCl, läßt 4 Stdn. stehen, trägt in ein Hydrolysegefäß ein u. erhitzt, bis der Druck auf 45 lbs. angestiegen ist. Den Druck hält man 2 Stdn. aufrecht u. kühlt dann auf Atmosphärendruck herunter. Es ist dafür Sorge zu tragen, daß ein Geh. an 25% ig. freier HCl stets vorhanden ist. Man filtriert das heiße, dunkle Hydrolysat, läßt 1 Tag stehen, trennt die feinen I-Krystalle durch Filtrieren ab u. wäscht mit HCl. Man löst die Krystalle mit Frischdampf, entfärbt mit Aktivkohle u. gibt soviel Alkali hinzu, daß der  $p_H$ -Wert 1,5 beträgt; die Wassermenge soll das 1,5fache des I betragen. Man rührt das Gemisch 15 Min. bei 80–90°, filtriert, kühlt u. gibt so viel Alkali hinzu, daß die Temp. 60–70° nicht übersteigt u. der  $p_H$ -Wert 3,2 beträgt. Man läßt nun stehen, bis die Krystallisation von Glutaminsäure beendet ist, u. trennt durch Zentrifugieren ab. Durch Zugabe von NaOH zur Glutaminsäure bei Temp. unter 60–70° bis zu einem  $p_H$  7,0 erhält man eine Lsg. von *Mono-Na-glutamat*. Man konz. die Lsg. im Vakuum, bringt in ein Krystallisationsgefäß ein, zentrifugiert, entfernt die Krystalle u. trocknet. — Zeichnung. (A. P. 2 380 890 vom 13/10. 1941, ausg. 31/7. 1945.) M. F. MÜLLER. H 950

\* *Formosa Monopoly Bureau*, übert. von: Shigeyoshi Okunaga, *Gewinnung von Toluol aus Terpenen*. Die Dämpfe von *Terpenen*, *Terpenolen* u. *Terpenäthern* werden bei einem  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ -Gel auf 400–600° erhitzt, wobei sich 63–73% eines Öls (berechnet auf das Ausgangsmaterial) abscheiden, aus dem durch Fraktionierung 44–62% *Toluol* gewonnen werden können. (Jap. P. 161 721, ausg. 12/2. 1944.) KALIX. H 1010

Allied Chemical & Dye Corp., New York, N. Y., übert. von: Charles R. Clark, Springfield Township, Pa., V. St. A., *Azeotrope Destillation von Gemischen aus Toluol und aliphatischen Kohlenwasserstoffen*. Gemische aus *Toluol* (I) u. Paraffin-, Olefin- oder Naphthen-KW-stoffen, die sich durch n. Dest. nicht trennen lassen, werden mit 1–2 Voll. *Nitroparaffinen* (II) vom Kp. 110–125° auf 2. Voll. I versetzt u. destilliert. Dabei bleibt das Gemisch von I + II zurück. Es wird dann nochmals fraktioniert, wobei 90–95% ig. *Toluol*, Rest aliphat. KW-stoffe, zurückbleibt. Die Kpp. der azeotropen Gemische betragen z. B. für I + *Nitroäthan* 106° u. für I + *Nitropropan* 109–110°. (A. P. 2 385 610 vom 26/11. 1943, ausg. 25/9. 1945.) KALIX. H 1010

Woodall-Duckham (1920) Ltd., England, Henri Michael Spinus und Harold Kershaw Suttle, England, *Reinigen von aromatischen Kohlenwasserstoffen*, wie Bzl., *Toluol* oder *Xylol*, durch *azeotrope Dest.* unter Zusatz eines aliphat. Alkohols mit höchstens 3 C-Atomen. Dabei gehen die tiefersd. nichtaromat. KW-stoffe mit dem Alkohol bei Temp. unterhalb des Kp. der aromat. KW-stoffe u. der höhersd. nichtaromat. KW-stoffe über. — 1000 (cem) *Toluol* u. 5001 *Methylalkohol* werden fraktioniert destilliert. (F. P. 912 973 vom 30/7. 1945, ausg. 26/8. 946. E. Priorr. 26/10. 1939 u. 20/8. 1940.) M. F. MÜLLER. H 1010

Atlas Powder Co., Wilmington, Del., übert. von: Marvin H. Carl, Weldon Spring, Mo., V. St. A., *Abtrennung des Nitrotoluols von der Nitriersäure*. Zunächst wird durch Probenahmen die Höhe der Trennungsfläche zwischen der Nitriersäure (I) u. dem darauf schwimmenden Nitrotoluol (II) festgestellt u. dann die II-Schicht durch ein Rohr abgezogen, das an seinem unteren Ende eine Schale mit hohen senkrechten Wänden trägt, so daß das II erst zwischen Rohr u. Schale abwärts u. dann im Rohr aufwärts fließen muß. Der Rand der Schale muß dabei mit der Trennfläche zwischen I u. II abschneiden. (A. P. 2 383 707 vom 27/1. 1943, ausg. 28/8. 1945.) KALIX. H 1010

Solvay Process Co., New York, übert. von: Robert A. Harman, Plainfield, N. J., V. St. A., *Oxydation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Phenolen*. Dampfförmiges Jod ist von unmittelbarem Einfl. auf die Dampfphasenoxydation von Bzl. zu Phenol. Bei Verwendung eines Gemisches von Luft u. Bzl. im mol. Verhältnis 1 : 1 u. von 0,02 Vol.-% J-Dampf (bezogen auf das Vol. von Bzl.) wird in einem Pyrexreaktionsrohr von 1,5 in. Durchmesser bei einer maximalen Temp. von 604° u. einer Kontaktzeit von 9 Sek. 4,79% des Bzl. zu gasförmigen u. fl. Prodd. umgesetzt. Bei den fl. Prodd. beträgt der Phenolanteil 56,5% (bezogen auf das umgesetzte Bzl.). Beim Arbeiten ohne Jod muß die zur Umsetzung erforderliche Temp. 50° höher sein, werden 4,15% vom Bzl. umgesetzt u. beträgt der Phenolanteil nur 40,4%. Die katalyt. Oxydation kann in gleicher Weise mit *Toluol*, *Naphthalin* u. teilweise chlorierten KW-stoffen durchgeführt werden. (A. P. 2 382 148 vom 15/10. 1942, ausg. 14/8. 1945.) M. F. MÜLLER. H 1060

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc (Erfinder: Raymond Horelois und Paul Gastou), Frankreich, *Herstellung substituierter Diamine der allg. Formel C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-N(R)-*

(CR'R'')<sub>n</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, in der R einen Alkylrest mit mindestens 2 C-Atomen oder einen Aralkylrest, R' u. R'' H-Atome oder Alkylreste u. n eine ganze Zahl  $\geq 2$  bedeuten, der Phenylrest durch Alkyl- oder Alkoxygruppen substituiert sein kann u. mindestens eine der beiden direkt an das kernständige N-Atom gebundenen Gruppen eine -CH<sub>3</sub>-Gruppe ist. Man kondensiert entweder einen Aldehyd R<sub>1</sub>-CHO (R<sub>1</sub> entspricht dem Rest R, ist jedoch um eine Methylengruppe ärmer) mit einem Diamin der Zus. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-NH-(CR'R'')<sub>n</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder einen Aldehyd OCH-(CR'R'')<sub>n-1</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit einem N-Alkyl- oder N-Aralkylanilin in Ggw. eines Reduktionsmittels. Anstatt der Aldehyde kann man auch ihre Acetale verwenden. — Z. B. erhitzt man 16,4 g *N-Dimethylaminoäthylanilin* (I) mit 10 g *Isovaleraldehyd* u. 15 cm<sup>3</sup> 98%ig. HCOOH 3 Stdn. unter Rückfluß, behandelt mit überschüssigem KOH, extrahiert mit Ae. u. destilliert. *N-Isoamyl-N-dimethylaminoäthylanilin*, Kp.<sub>12</sub> 145—148°. — Aus I u. *Benzaldehyd N-Benzyl-N-dimethylaminoäthylanilin*, Kp.<sub>1.5</sub> 150—155°; *Hydrochlorid*, F. 205—207°. (F. P. 913 936 vom 19/8. 1943, ausg. 24/9. 1946.) DONLE. H 1310

**Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc** (Erfinder: François Custot), Frankreich  
*Herstellung von Anilin sich ableitender tertiärer Diamine* der nebenst., allg. Formel,  
 in der R einen Alkylrest mit mindestens 2 C-Atomen  
 oder einen Aralkylrest, R' u. R'' H-Atome oder Alkyl-  
 reste u. n eine ganze Zahl  $\geq 2$  bedeuten. Dimethyl-  
 amin (I) wird in Ggw. eines Reduktionsmittels mit  
 einem Aldehyd der Zus. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-NR-(CR'R'')<sub>n-1</sub>-CHO oder einem entsprechenden  
 Aldehydacetald kondensiert. — Z. B. gibt man zu einer wss. Suspension von 40 g *2-N-Phenyl-N-benzyl-aminodiäthylacetal* (II) unter Kühlen u. Rühren 44 g HCl (22° Bé), rührt mehrere Stdn. bei n. Temp., neutralisiert mit NaHCO<sub>3</sub>, extrahiert den Aldehyd mit Ae., verjagt den Ae., nimmt den Rückstand in 200 cm<sup>3</sup> A. auf. 135 cm<sup>3</sup> der alkoh. Lsg. werden mit 3,6 g I in der Kälte bei einem Druck von 100 kg/cm<sup>2</sup> in Ggw. von RANEY-Ni hydriert, die M. filtriert, der A. abdest., der Rückstand in HCl gelöst, die Lsg. mit NaOH neutralisiert, mit Ae. extrahiert u. die Lsg. im Vakuum rektifiziert. *N-Benzyl-N-dimethylaminoäthylanilin*, Kp.<sub>1.5</sub> 166—168°; *Hydrochlorid*, F. ca. 205—207°. II wird durch Kondensation von Chloracetal (III) mit Benzylanilin (Na-Verb.) gewonnen. Kp.<sub>4</sub> 168—170°. — Aus *2-(N-Phenyl-N-äthyl)-aminodiäthylacetal* (Kp.<sub>3</sub> 125—126°; aus III u. Äthylanilin-Na-Verb.) der zugehörige Aldehyd; hieraus mit I *N-Äthyl-N-dimethylaminoäthylanilin*, Kp.<sub>2</sub> 100—102°; *Hydrochlorid*, F. 168°. (F. P. 913 940 vom 18/10. 1943, ausg. 24/9. 1946.) DONLE. H 1310

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von 2-Methyl-5-äthylpyridin* (I). Das Verf. des Hauptpatents, nach welchem Vinyläther mit NH<sub>3</sub> in Ggw. von Halogeniden der Metalle der 1. Untergruppe oder der 8. Gruppe des Period. Syst. als Katalysatoren erhitzt wird, wird dahin abgeändert, daß für die Umsetzung von Vinyläthern mit NH<sub>3</sub> andere Verbb. der genannten Metalle, z. B. Cu<sub>2</sub>O oder CuO, Cu-Sulfid, -Silicat, -Sulfat; Phosphate von Cu, Fe, Ni, Co oder auch Verbb. von Metallen der 2. u. 4. Gruppe, wie Oxide u. Salze von Erdalkalien, Ti oder Sn, als Katalysatoren verwendet werden. Auch die Komplexverbb. dieser Verbb., z. B. Cu-Fe-Cyanid, sind geeignet. Bewähren sich Verbb., die in den verwendeten oder entstehenden Substanzen unlösl. sind (Cu-Phosphat, -Silicat, Fe-Phosphat); dies trifft vor allem für kontinuierliche Arbeitsweise zu. — Z. B. werden in einem Rührautoklaven 433 (Teile) *Äthylvinyläther* u. 103 wasserfreies NH<sub>3</sub> in Ggw. von 43 Cu-Phosphat auf 220° erhitzt. Der Druck steigt zunächst auf 230 at u. fällt nach einigen Stdn. auf 100 at. Durch Dest. des Gemisches erhält man 110 I neben geringen Mengen an Methylpyridinen u. weniger flüchtigen Basen. — Weiteres Beispiel für die Umsetzung von *Methylvinyläther*. (F. P. 53 180 vom 14/10. 1943, ausg. 20/9. 1945. D. Prior. 19/2. 1942. Zusatz zu F. P. 893 375; C. 1945. II. 1805.) DONLE. H 3231

**X. Färberei. Organische Farbstoffe.**

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt/Main, *Polyäther*. In 327 (Teile) 2.4.6-Triisopropylbenzol-1-sulfomonoäthanolamid (Herst. aus 2.4.6-Triisopropylbenzol-1-sulfochlorid u. Monoäthanolamin in Ggw. von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), F. 120°, gemischt mit 3 NaOCH<sub>3</sub> wird bei 120—130° Äthylenoxyd bis zur Aufnahme von 15 Mol eingeleitet. Ein in W. leicht lösl. öliges Produkt. — Verwendung als *Hilfsmittel* beim *Abziehen von Küpenfärbungen*. (Schwz. P. 234 716 vom 12/5. 1942, ausg. 16/2. 1945. D. Prior. 7/4. 1942. Zusatz zu Schwz. P. 228 928; C. 1944. II. 1024.) v. SCHILLER. 7007

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt/Main, *Polyäther*. In 371 (Teile) 2.4.6-Triisopropylbenzol-1-sulfodiäthanolamid (Herst. aus 2.4.6-Triisopropylbenzol-1-sulfochlorid u. Diäthanolamin in Ggw. von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), gemischt mit 2 NaOCH<sub>3</sub>, werden 880, entsprechend



20 Moll., Äthylenoxyd bei 120—130° eingeleitet. Ein in W. leicht lösl. Produkt. Verwendung als *Färbereihilfsmittel*. (Schwz. P. 234 717 vom 12/5. 1942, ausg. 16/2. 1945. D. Prior. 4/4. 1942. Zusatz zu Schwz. P. 228 928; C. 1944. II 1024.) V. SCHILLER. 7007

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Färbebäder für gleichmäßige Färbungen von Cellulosefasern mit Küpen- oder Schwefelfarbstoffen und Abziehbäder für diese Färbungen*. Den Färbe- oder Abziehbädern setzt man geringe Mengen von Verb. zu, die man durch Kondensation von höhermol. OH-Gruppen freien Polyalkylenpolyaminen (I) mit OH-Gruppen freien, auf 1 Mol. mindestens 2 alkylierende Gruppen enthaltenden Alkylierungsmitteln (II) erhält. I können z. B. die von Polyaminen mit niedrigem Mol.-Gew. befreiten Umsetzungsprodd. von Ammoniak u. 1,2-Dihalogenäthanen oder Umsetzungsprodd. von Ammoniak oder Aminen mit Dihalogenpropanen oder Dihalogenbutanen sein. II können sein: Äthylenchlorid oder -bromid, Chloride des Propylens, Butadiendioxyd, Epichlorhydrin, Dichloracetone oder polyhalogenierte Verb., deren C-Kette durch Heteroatome unterbrochen ist. — Die Schwierigkeiten beim Färben mit Küpen- oder Schwefelfarbstoffen, die ein schwaches Egalisierungsvermögen besitzen u. zum Bromieren neigen, können durch Zugabe geringer Mengen der erfindungsgemäß erhältlichen Kondensationsprodd. zu den Färbebädern vermieden werden. Ebenso kann man mit Abziehbädern, die geringe Mengen dieser Kondensationsprodd. enthalten, die Farbstoffe leicht von der Faser abziehen. — In eine Lsg. von 100 (kg) eines Gemisches von Polyäthylenpolyaminen, deren bei 10 mm bei 220° übergehende Teile vorher entfernt worden sind, in 160 Liter W. trägt man 60 Äthylenchlorid ein u. erhitzt die M. am absteigenden Kühler, bis das gesamte Äthylenchlorid nach ca. 10—12 Std. in Rk. getreten ist. Die so erhaltene viscose, ca. 50% ig. Lsg., die man gegebenenfalls mit Säuren neutralisieren kann, ergibt sogar in Mengen von nur 0,4 g pro Liter, den Färbebädern zugesetzt, egale Färbungen von Küpen- u. Schwefelfarbstoffen. — Weitere Beispiele. (F. P. 899 875 vom 18/11. 1943, ausg. 13/6. 1945. D. Prior. 19/11. 1942.) ROICK. 7021

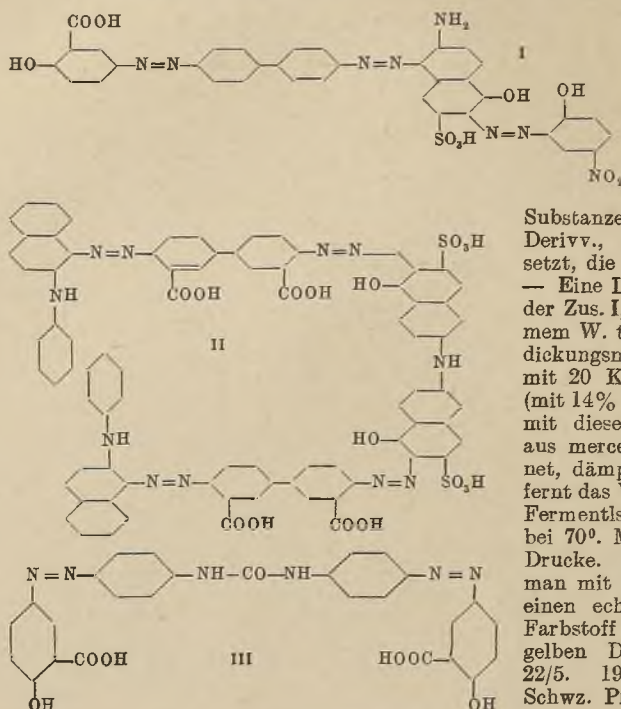
\* **W. W. Golossow und A. A. Mjassnikow**, *Einbadfärben von Halbwollgeweben*. Beim Färben von Halbwollgeweben mit schwach alkal. wss. Lsgg. von wasserlösl. Schwefelfarbstoffen bewirkt der Zusatz eines Sulfitcelluloseextrakts eine gute Verteilung der Farbstoffe u. schützt gleichzeitig die Wollfasern vor Angriffen durch das Alkali. (Russ. P. 64 558, ausg. 30/4. 1945.) ROICK. 7021

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Färben von Erzeugnissen auf Grundlage wasserunlöslicher Polymerisationsprodukte von Olefinverbindungen*. Man behandelt die Ware mit wss. Dispersionen von in W. wenig oder unlösl., für die Färbung von Celluloseesterfasern geeigneten Farbstoffen u. mit wss. Dispersionen von in W. wenig oder unlösl. Äthern, Thioäthern oder Dithioäthern, die mindestens 1 arom. Rest enthalten, oder mit Thiophenolen. Solche Äther usw. sind: 1,2-, 1,3- oder 1,4-Diäthoxybenzol, 1,4-Dibutoxybenzol, 1,4-Diäthoxytoluol, 4-Methoxy-1-propenylbenzol, 4-Äthoxyacetophenon, Kresyläthyläther (I), Dixylenyldiglykoläther, Phenylbenzyläther, Allyl-1,2-dioxybenzolphenylenäther, Propenyl-1,2-dioxybenzolphenylenäther, Xylenylglykol, Dibenzyldisulfid, 2,2'-Dimethyldiphenylsulfid, 3,3'-Dimethoxydiphenylsulfid, 2-Methoxythiophenol, 2-Mercaptotoluol, 4,4'-Dinitrodiphenylsulfid, 1,2-Epoxy-3-phenoxypropan. — Z. B. behandelt man 1 kg Fasermaterial (II) aus nachchloriertem Polyvinylchlorid 1 Std. bei 70° mit einer Dispersion von 20 g 1-Amino-4-cyclohexylaminoanthrachinon-2-carbonsäureamid, 20 g 2-Methoxypropenylbenzol u. 40 g des Kondensationsprod. aus 20 Moll. Äthylenoxyd (III) u. 1 Mol. Isoheptylphenol in 20 Liter W., spült u. trocknet die Ware. Intensiv blaue Färbung. — II wird mit dem Azofarbstoff 1-Amino-2,6-dichlor-4-nitrobenzol → Methyloxyäthylamin in Ggw. von I u. dem Kondensationsprod. aus 20 Moll. III u. 1 Mol. Octadecylalkohol orangebraun gefärbt. — In analoger Weise lassen sich Copolymere aus Vinylchlorid u. Vinylacetat oder Polystyrol behandeln. (F. P. 896 735 vom 24/7. 1943, ausg. 1/3. 1945. D. Prior. 18/6. 1942.) DONLE. 7021

**I. R. Geigy Akt.-Ges.**, Basel, Schweiz, *Herstellung von chromhaltigen Textildruckfarben*. Man löst 30 (Gewichtsteile) Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in 75 W., ferner 41 ZnSO<sub>4</sub> in 45 W., gießt beide Lsgg. zusammen u. gibt 26 NH<sub>4</sub>OH (25% ig) hinzu. Die Fällung wird abfiltriert, mit wenig kaltem W. gewaschen u. bei 60—70° getrocknet. Das gelbe Pulver enthält 25% Cr. Es kann in folgender Druckfarbe verwendet werden: 2 g Chromazurol S konz., 8 g Harnstoff, 27 g W., 60 g Industriegummi 1 : 3, 3 g CH<sub>3</sub>COOH (80% ig). Dieser Paste werden 2 g des Zinkchromates beigefügt. Bedruckte Seide zeigt nach dem Dämpfen, Waschen u. Trocknen einen weichen Griff. (Schwz. P. 243 322 vom 28/7. 1944, ausg. 16/12. 1946.)

V. SCHILLER. 7023

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Schweiz, *Druckverfahren mit in kupferhaltige Verbindungen überfahrbaren Direktfarbstoffen*. Man erhält wertvolle echte Drucke



mit Direktfarbstoffen, bes. Farbstoffen, deren in Substanz hergestellten Cu-Komplexverb. in W. sowie in verd. Alkalilsgg. schwer lösl. oder unlösl. sind, wenn man den Druckfarben u. a. hydrotrope, Nenthaltende

Substanzen, bes. Harnstoff u. seine Derivv., u. Cu-Komplexverb. zusetzt, die gegen Alkali beständig sind.

— Eine Lsg. von 8 (g) des Farbstoffs der Zus. I, 180 Harnstoff u. 262 warmem W. trägt man in 500 eines Verdickungsmittels ein u. versetzt dann mit 20 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. 10 Cu-Na-Tartrat (mit 14% Cu) gelöst in 20 W., drückt mit dieser Druckfarbe ein Gewebe aus mercerisierter Baumwolle, trocknet, dämpft 30—40 Min., spült, entfernt das Verdickungsmittel mit einer Fermentlsg. bei ca. 50°, spült u. seift bei 70°. Man erhält echte rotbraune Drucke. In ähnlicher Weise erhält man mit dem Farbstoff der Zus. II einen echten blauen u. mit dem Farbstoff der Zus. III einen echten gelben Druck. (F. P. 910 982 vom 22/5. 1945, ausg. 25/6. 1946. Schwz. Prior. 21/1. 1944.)

ROICK. 7023

**Durand & Huguenin Akt.-Ges.**, Schweiz, *Drucken von Chromfarbstoffen auf cellulosehaltigen Materialien, wie Textilfasern, Papier usw.* Die Bldg. der Farblacke der zur Verwendung kommenden Farbstoffe kann beträchtlich beschleunigt werden, wenn die Druckpaste außer dem Farbstoff, dem Verdickungsmittel, anderer Zusatzmittel, wie Ameisensäure (Ia), Essigsäure usw., einem Carbamid u. einem Alkalichromat oder -bichromat folgende Substanzen enthält: ein lösl. Salz einer Säure, die sich von einer Sauerstoffverb. des S ableitet u. reduzierende Eig. besitzt, z. B. Hydrosulfite, Sulfite, Hyposulfite usw., eine Verb., die bei erhöhter Temp. eine starke Säure entwickeln kann, z. B. Ammonium-sulfocyanid (I), -chlorid, -sulfat, -nitrat usw., u. gegebenenfalls eine arom. Verb. mit der umkehrbaren Rk. Chinon  $\leftrightarrow$  Hydrochinon, z. B. Hydrochinon (II), Pyrocatechin, Resorcin (III), Pyrogallol, Phloroglucin, Naphthochinon, Anthrachinon usw., u. das Sulfid (a) des  $\omega$ : $\omega'$ -Dioxydiäthyls (IV). Mit diesen Druckpasten wird die Lackbldg. ohne Dämpfen durch einfaches Trocknen u. Aushängen erzielt. Wird z. B. ein Cellulosegewebe mit einer solchen Druckpaste bedruckt, getrocknet, 48 Std. bei gewöhnlicher Temp. der Luftenw. ausgesetzt, gespült, in der für Cr-Farbstoffe üblichen Weise geseift, von neuem gespült u. getrocknet, so erhält man ohne Zuhilfenahme des Dämpfens gut fixierte Cr-Lacke. Gewünschtenfalls können die Drucke natürlich auch gedämpft werden. In diesem Fall genügen 2 Min., um ein gutes Fixieren zu bewirken. Die Drucke sind in jedem Falle kräftig u. gleichmäßig. — Die Druckpasten setzen sich z. B. wie folgt zusammen: 3 (Gewichtsteile) Chromocitronine R (V) (Colour Index Nr. 441), 3 Harnstoff (VI), 3 a des IV, 24,9 warmes W., 50 Traganthverdickungsmittel (VII), 3 I, 6 Na-Chromat (VIII) (1 : 2), 6 Na-Thiosulfat (IX) (1 : 1), 1 Ammoniak (X), 0,1 II; 3 V, 3 VI, 3 a des IV, 23,9 warmes W., 50 VII, 4 Ammoniumsulfat (1 : 2), 6 VIII (1 : 2), 6 Ammoniumsulfid (1 : 1), 1 X, 0,1 II; 3 V, 3 Acetamid, 5 a des IV, 22,9 W., 50 VII, 3 I, 6 VIII (1 : 2), 6 IX (1 : 1), 1 X, 0,1 III. — 3 Blen 1900 double (Colour Index Nr. 892), 2 85% ig. Ia, 3 VI, 3 a des IV, 27,5 warmes W. u. 50 VII löst man, läßt erkalten u. versetzt dann mit 4 pulverförmigem Hydrosulfid, 4 krist. Ammoniumnitrat, 1,5 VIII (1 : 2) u. 2 85% ig. Ia. Die Herst. weiterer Druckansätze wird beschrieben. (F. P. 909 310 vom 16/2. 1945, ausg. 6/5. 1946.)

ROICK. 7023

**Durand & Huguenin Akt.-Ges.**, Schweiz, *Fixieren von Chromfarbstoffen.* Das Fixieren von Beizenfarbstoffen ist durch einfaches Trocknen ohne Dämpfen möglich, wenn man wie folgt verfährt: Der Farbstoff wird mit der geringstmöglichen Menge W. mit einem



geeigneten Lösungsm., wie  $\omega,\omega'$ -Dioxydiäthylensulfid (I), Monoäthylglykol (II) usw. u. mit Harnstoff (III) gelöst, die so erhaltene Lsg. unter beständigem Rühren in eine gegebenenfalls vorher erwärmte Celluloselacklsg., bes. Nitrocelluloselacklsg. (IV), eingetragener u. die gefärbte M. mit einer wss. Lsg. eines Chromats u. eines Prod. versetzt, das, wie Ammoniumsulfocyanid (V), Ammoniumsulfat, Diäthyltartrat usw., die Säure bei erhöhter Temp. zu entwickeln vermag. Die so erhaltene Paste wird auf das Gewebe gedruckt u. stark getrocknet. Man erhält reibfeste u. seifechte Drucke. — So kann man ein Baumwollgewebe mit einer Paste der folgenden Zus. bedrucken: 20 (Teile) Chromocitronin R (SCHULTZ, Farbstofftabellen, 7. Ausgabe, Nr. 432), 80 III, 40 II, 80 W., 500 einer IV des Handels, 200 Butylalkohol (VI), 40 einer wss. V-Lsg. (1 : 1) u. 40 einer wss. Na-Chromatlsg. (1 : 2). Naturseide kann mit der folgenden Paste bedruckt werden: 20 Erio-Chromazuröl S (SCHULTZ, Farbstofftabellen, 7. Ausgabe, Nr. 841), 80 III, 40 I, 80 W., 500 IV des Handels, 200 VI, 40 einer wss. V-Lsg. (1 : 1) u. 40 einer wss. Na-Chromatlsg. (1 : 2). — 5 weitere Beispiele. (F. P. 891 131 vom 30/10. 1942, ausg. 28/2. 1944. D. Prior. 15/11. 1941.)

ROICK. 7023

\* B. M. Bogossowski und M. F. Fedulow, *Fixieren von Säurefarbstoffen auf Textilien*. Um die Echtheit von Säurefarbstoffen zu erhöhen, wird das Gewebe mit neutralen Lsgg. von Salzen arom. Amine behandelt. (Russ. P. 64 560, ausg. 30/4. 1945.) ROICK. 7029

Imperial Chemical Industries Ltd., London, England, *Monoazofarbstoff*. 24 (Teile) 4-Amino-2-N-äthyl- $\omega$ -chlorpropiontoluidid werden mit 31 2-Naphthol-6,8-disulfonsäure gekuppelt. Orangefarbenes Pulver, das Wolle in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hellgelborange u. lichtecht färbt. (Schwz. P. 237 723 vom 8/12. 1943, ausg. 15/3. 1945. Zusatz zu Schwz. P. 231 066.)

KALIX. 7053

Imperial Chemical Industries Ltd., London, England, *Monoazofarbstoff*. 22,65 (Teile) 4-Amino-1-N-äthyl- $\omega$ -chlorpropionanilid werden mit 25,4 1-(4'-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon gekuppelt. Gelbes Pulver, das Wolle in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in rötlichgelben, licht-, wasch- u. walkechten Tönen färbt. (Schwz. P. 237 724 vom 8/12. 1943, ausg. 1/9. 1945. Zusatz zu Schwz. P. 231 066.)

KALIX. 7053

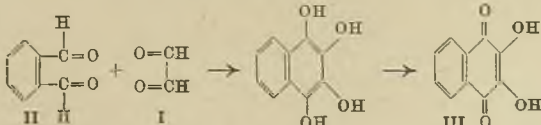
Imperial Chemical Industries Ltd., London, England, *Monoazofarbstoff*. 22,65 (Teile) 4-Amino-1-N-äthyl- $\omega$ -chlorpropionanilid werden diazotiert u. mit 26,9 Na-1-naphthol-4-sulfonat gekuppelt. Rotes Pulver, färbt Wolle in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> scharlachrot. (Schwz. P. 237 725 vom 8/12. 1943, ausg. 1/9. 1945.)

KALIX. 7053

Imperial Chemical Industries Ltd., London, England, *Monoazofarbstoff*. Bei Kupplung von 4-[N-Cyclohexyl-N-( $\beta$ -chlorpropionyl)-amino]-anilin (I) mit 2-Acetylaminio-5-naphthol-7-sulfonsäure (II) erhält man ein scharlachrotes Pulver, das Wolle in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hellrötlichorange mit großer Licht-, Wasch- u. Walkechtheit färbt. — Beispiel. (Schwz. P. 238 792 vom 7/10. 1942, ausg. 16/11. 1945. E. Prior. 8/10. 1941. Zusatz zu Schwz. P. 236 996.)

KALIX. 7053

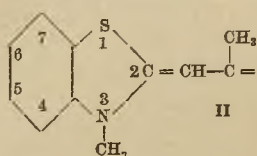
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Chinonen*. Dialdehyd, in denen die Aldehydgruppen an benachbarten C-Atomen stehen, werden mit Glyoxal (I) in schwach alkal. Mitteln u. in Ggw. von CN-Ionen umgesetzt u. die zunächst entstehenden Leukoverbb. während oder nach der Rk. zu Chinonen oxydiert, z. B. mit Luft, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, SeO<sub>2</sub>. Die Rk. verläuft im Falle des *o*-Phthaldialdehyds (II) nach untenstehendem Schema. I kann in monomerer oder polymerer Form oder auch als Bisulfitverb. verwendet werden. Als alkal. Stoffe verwendet man Lsgg. von Alkalicarbonat oder -bicarbonat, verd. Ätzalkalilsgg., Lsgg. von sek. oder tert. Aminen; das p<sub>H</sub> soll bei 8—12 liegen. CN-Ionen liefernde Verb. sind Alkali- u. Erdalkalicyanide. — Die Prodd. sind *Zwischenprodd.*, bes. für die Herst. von Farbstoffen. — Z. B. rührt man in eine Lsg. von 1,4 (Teilen) II in 10 Dioxan bei n. Temp. 3 Na-Bisulfitverb. von I, 50 wss. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. (10%ig.) u. 0,5 KCN ein, rührt unter Einleiten von Luft  $\frac{1}{4}$  Stde. weiter, säuert die dunkelviolette Lsg. mit konz. HCl an, filtriert den roten kristallin. Nd., wäscht u. trocknet ihn. 2,3-Dioxy-naphthochinon-(1,4) (Isonaphthazarin) (III), F. 285°. — Aus 4-Oxyphthalaldehyd 2,3,6-Trioxynaphthochinon-(1,4), F. > 100°. — Aus 4-Methyl-*o*-phthalaldehyd 6-Methyl-2,3-dioxy-naphthochinon-(1,4), F. 243—245°. — Aus 4-Brom-*o*-phthalaldehyd 6-Brom-2,3-dioxy-naphthochinon-(1,4), F. 240—241°. — Aus 4-Oxy-5-bromphthalaldehyd 2,3,6-Trioxynaphthochinon-(1,4), F. 305—306°. — Aus Pyrazol-4,5-dialdehyd, der in gleichen Teilen Pyridin u. W. gelöst wird, 5,6-Dioxyindazolchinon-(4,7). — Aus 3-Carbäthoxy-pyrazol-4,5-dialdehyd 3-Carbäthoxy-5,6-dioxyindazolchinon-(4,7), F. 217—219° (Zers.). — Aus 1-n-Hexyltriaxol-4,5-dialdehyd 1-n-Hexyl-5,6-di-



oxybenzotriazolchinon-(4.7), F. 166—167°. — Aus 1-n-Dodecyltriazol-4.5-dialdehyd 1-n-Dodecyl-5.6-dioxybenzotriazolchinon-(4.7), F. 158—162°. — Aus 1-Phenyltriazol-4.5-dialdehyd 1-Phenyl-5.6-dioxybenzotriazolchinon-(4.7), F. 270°. — Aus 1-Benzyltriazol-4.5-dialdehyd 1-Benzyl-5.6-dioxybenzotriazolchinon-(4.7), F. 200—203°. (F. P. 897 798 vom 3/9. 1943, ausg. 30/3. 1945. D. Prior. 28/4. 1942.)

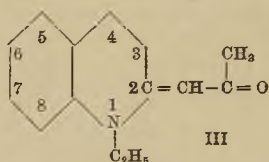
DONLE. 7061

**Kodak-Pathé**, Frankreich, *Polymethinfarbstoffzwischenprodukte* erhält man durch Hydrolyse einer heterocycl. N-Alkyl- oder N-Arylbase, die in einer der akt.  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Stellungen eine Diacetylmethylengruppe enthält, mit Mineralsäuren, wie HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, in der Wärme. — Man trägt 0,25 (g) 2-Diacetylmethylen-3-methylbenzothiazolin (I) in 5 cm<sup>3</sup> konz. HCl ein, erhitzt 50 Min. bei 100°, läßt das Gemisch erkalten, macht mit NaOH alkal., filtriert., wäscht mit W. u. krist. das in 98% ig. Ausbeute erhaltene Prod. aus Ligroin (Kp. 90—120°) um. Man erhält (Ausbeute 82%) 2-Acetylmethylen-3-methylbenzothiazolin der Zus. II, fast farblose Kristalle, F. 160 bis

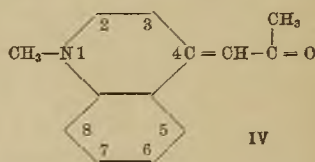


II

161°. I erhält man durch 10 Min. langes Erhitzen von 7,34 2-Methylmercaptobenzothiazolmetho-p-toluolsulfonat u. 6 Acetylacetone in 10 cm<sup>3</sup> 2,12 Triäthylamin enthaltendem absol. A. unter Rückfluß in 67% ig. Ausbeute. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus 95% ig. A. erhält man (Ausbeute 38%) dann I in Form farbloser Nadeln, F. 140—141°. — In ähnlicher Weise erhält man durch Hydrolyse von 2-Diacetylmethylen-1-äthyl-1.2-dihydrochinolin in 52% ig. Ausbeute nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ligroin 2-Acetylmethylen-1-äthyl-1.2-dihydrochinolin der Zus. III, rötliche Kristalle, F. 143—144° (Zers.), u. durch Hydrolyse der entsprechenden Diacetylmethylen-



III



IV

verb. in 28% ig. Ausbeute nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ligroin 4-Acetylmethylen-1-methyl-1.4-dihydrochinolin der Zus. IV, braune Kristalle, F. 138—143° (Zers.). In ähnlicher Weise kann auch 2-Acetylmethylen-3-phenylbenzothiazolin hergestellt werden. (F. P. 898 698 vom 11/10. 1943, ausg. 3/5. 1945. A. Prior. 8/11. 1940.)

ROICK. 7061

**Sandoz, Soc. An.**, Schweiz, *Stilbenfarbstoffe*. Gelbe bis graue Farbstoffe zum Färben von Cellulosefasern werden durch Kondensation von Nitroverbb., wie 4.4'-Dinitrostilben-2.2'-disulfonsäure, 4.4'-Dinitrodibenzyl-2.2'-disulfonsäure oder 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure mit aromat. Verbb. erhalten, die die Gruppe -NXY enthalten, in der X eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe u. Y ein H-Atom oder eine Gruppe darstellt, die bei Ggw. von Alkali durch ein H-Atom ersetzt werden kann. Die erhaltenen Verbb. können dann in der für Stilbenfarbstoffe üblichen Weise oxydiert werden. An Stelle der aromat. Verbb. mit der Gruppe -NXY können auch Metallkomplexe davon zur Kondensation verwendet werden. Die Rk. wird mit äquimol. Mengen der Komponenten in Ggw. von Alkalien ausgeführt, als Aminokomponenten werden dabei solche verwendet, in denen X eine CH<sub>3</sub>-, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH-, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OH-, CH<sub>2</sub>COOH-, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H- oder C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-OH-SO<sub>3</sub>H-Gruppe darstellt u. in einem substituierten Anilin, Toluidin, Xylidin, Anisidin, Phenylendiamin, 1-Amino-3-methoxy-6-methylbenzol oder 1-Amino-2.5-dimethoxybenzol enthalten ist. Statt mit diesen Aminen können die obengenannten Nitroverbb. auch mit Azofarbstoffen kondensiert werden, die durch Kupplung von diazotierten, nicht sulfonierten Aminen oder o-Aminophenolen mit Monoalkylaminen erhältlich sind, die im Alkylradikal SO<sub>3</sub>H- oder COOH-Gruppen enthalten. Man erhitzt z. B. 47,4 (Teile) 4.4'-dinitrostilben-2.2'-disulfonsaures Na (I), 30 N-Methylanilin, 60 30% ig. NaOH u. 500 W. 5—6 Stdn. am Rückflußkühler, dest. den Überschuß an Methylanilin mit W. ab u. filtriert den orangefarbenen Farbstoff ab. Die Kondensation kann auch mit Oxyäthylanilin,  $\beta$ - $\gamma$ -Dioxypropylanilin, Phenylglycin, Alkylderim. von Toluidin, Xylidin, Anisidinen u. Naphthylaminen ausgeführt werden. Weiterhin kann I mit einem Azofarbstoff kondensiert werden, der durch Kupplung von diazotiertem Anilin mit Phenylglycin erhältlich ist. Das Reaktionsprod. ist ein gelbes Pulver, das sich in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> violett löst u. Baumwolle gelborange färbt; seine Red. mit Glucose in Ggw. von Alkali gibt ein Deriv., das Baumwolle rotorange färbt. I kann auch mit Azofarbstoffen kondensiert werden, die durch Kupplung von diazotierten aromat. Aminen mit sek. aromat. Aminen entstehen, deren p-Stellung unsubstituiert ist, u. die im Alkyl eine hydrophile Gruppe enthalten. —



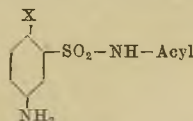
Eine gelbbraune, Baumwolle orange färbende Verb. erhält man durch Kondensation von I mit dem Kupplungsprod. aus diazotierter 1-Amino-4-benzolsulfonsäure mit *N*-Methylaminilin. — Ein Baumwolle rotorange färbendes Kondensationsprod. entsteht aus I u. dem Kupplungsprod. von diazotierter 1-Aminobenzol-3-sulfonsäure u. 1-Oxyäthylamino-2-methoxybenzol. — Ein ebensolcher Farbstoff bildet sich bei Kondensation von I mit dem Kupplungsprod. aus diazotierter 2-Amino-1-methoxybenzol-4-sulfonsäure u. 1-Methylamino-3-methoxybenzol, ferner von I mit dem Kupplungsprod. aus diazotierter 2-Amino-1-oxybenzol-4-sulfonsäure u. 1-Methylamino-3-methoxybenzol (II). Der letztgenannte Farbstoff kann in eine Cu-Komplexverb. verwandelt werden, die Baumwolle braunviolett färbt. — Bei Kondensation von I mit II u. 4-Amino-1.1'-azobenzol-4-sulfonsäure bildet sich ein Farbstoff, dessen Cu-Komplexverb. Baumwolle gelbbraun färbt. — Kondensation von I mit dem Kupplungsprod. von diazotiertem 1-Amino-4-methylacetyl-amino-2-methoxybenzol u. 2-Naphthol-4-sulfonsäure gibt einen Farbstoff, dessen Cu-Komplexverb. Baumwolle grünlichgrau färbt; Anwendung von diazotiertem 1-Amino-4-methylacetyl-amino-2.5-dimethoxybenzol bei der Kupplung gibt ein Endprod., das Baumwolle blaugrau färbt. — Kondensation von I mit dem Kupplungsprod. aus diazotierter 2-Amino-4-chlor-1-oxybenzol-4-sulfonsäure u. 1-Methylamino-3-methoxybenzol (III) führt zu einem rotbraunen Baumwollfarbstoff, sein Cu-Deriv. färbt grauviolett. — Kondensation von I mit dem Kupplungsprod. von 2-Amino-4-chlor-1-oxybenzolsulfonsäure u. III liefert einen Farbstoff, dessen Cu-Komplexverb. Baumwolle braun färbt. — Die Nuancen der Farbstoffe können durch Änderung der Mengenverhältnisse der Kondensationskomponenten variiert werden. (F. P. 908 486 vom 26/12. 1944, ausg. 10/4. 1946. Schwz. Prior. 10/1. 1944.)

KALIX. 7065

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Schweiz, Pyrazolonazofarbstoffe für cellulosehaltige Fasern, Leder, Wolle, Nylon usw. erhält man durch Kuppeln von 1 Mol. tetrazotierter 4.4'-Diaminodiphenylharnstoff-3.3'-dicarbonsäure (I) mit 2 Moll. gleicher oder verschiedener 1-Phenylpyrazolone, die eine SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>-Gruppe als Substituenten in der Phenylgruppe enthalten. Man kann die neuen Farbstoffe auch so herstellen, daß man eine diazotierte 2-Aminobenzoesäure, die in der 5-Stellung einen in eine NH<sub>2</sub>-Gruppe überführbaren Substituenten enthält, mit einem 1-Phenylpyrazolon, das eine SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>-Gruppe als Substituenten in der Phenylgruppe enthält, kuppelt, den 5-Substituenten in eine NH<sub>2</sub>-Gruppe umwandelt u. dann 2 Moll. der Aminoazo-Verb. mit 1 Mol. COCl<sub>2</sub> kondensiert. Die Azofarbstoffe können auch auf der Faser entwickelt u. mit Cu-, Cr- u. Co-Salzen metallisiert werden. — So kann man tetrazotierte I mit 2 Moll. 1-(3'-Sulfamidophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon (II) kuppeln u. erhält ein rotbraunes Pulver, in verd. Na-Carbonat-Lsg. u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelb lösl., das Baumwolle (A) in einem oder zwei Bädern nachgekuppelt, in seifen- u. lichtechten braunelben Tönen färbt. Ähnliche Farbstoffe erhält man durch Kuppeln von I mit 2 Moll. 1-(4'-Sulfamidophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon (III) oder mit 1 Mol. II u. dann mit 1 Mol. III. Kuppelt man diazotierte 5-Nitro-2-amino-benzoesäure mit II, red. mit einer Na<sub>2</sub>S-Lsg. u. behandelt die erhaltene Aminoazo-Verb. mit COCl<sub>2</sub>, so erhält man einen Farbstoff, der dem Farbstoff I  $\rightleftharpoons$  2 Moll. II entspricht. — Das Färben von A mit den neuen Farbstoffen wird beschrieben. (F. P. 910 040 vom 30/3. 1945, ausg. 24/5. 1946. Schwz. Priorr. 17/5. 1944 u. 23/2. 1945.)

ROICK. 7065

Sandoz, Soc. An., Schweiz, Pyrazolonfarbstoffe für tierische Fasern werden durch Kupplung von Arylpyrazolonsulfonsäuren mit Aminobenzolsulfonsäureacylamiden von der nebenst. allg. Formel gewonnen. Hierin bedeutet X ein H-Atom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe u. Acyl einen gesätt. Fettsäurerest mit mindestens 11 C-Atomen. — Man diazotiert z. B. 43,8 (Teile) Metanilsäureoctadecanoylamid in Eisessig mit 25 HCl (30% ig.) u. 7 NaNO<sub>2</sub>, gibt diese Lsg. zu einer solchen von 32,3 1-(2'.5'-Dichlor-4'-sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon (I) u. neutralisiert mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, wobei ein gelbes Pulver ausfällt, das Wolle in saurem Bade gelbgrün färbt. Ähnliche Eig. hat das Kupplungsprod. mit Metanilsäurehexadecanoylamid, auch Gemische dieser beiden Acylamide können gekuppelt werden, wobei rein gelb färbende Verb. entstehen. Ähnliche Farbstoffe stellen folgende Verb. dar: Kupplungsprod. aus 4-Amino-1-methoxybenzol-2-sulfonsäuredodecanoylamid u. 1-(2'-Chlor-5'-sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon, ferner aus 4-Amino-1-methylbenzolsulfonsäureoctadecanoylamid u. I oder 1-(4'-Chlor-2'-sulfophenyl)-3-methylpyrazolon oder 1-(4'-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon. Durch Zugabe von Na- oder K-Acetat zur Diazotierungslsg. können die Nuancen der Farbstoffe etwas variiert werden. (F. P. 913 877 vom 31/8. 1945, ausg. 23/9. 1946. Schwz. Prior. 31/8. 1944.)



KALIX. 7065

Sandoz Akt.-Ges., Schweiz, Metallhaltige Hexadecahalogenphthalocyanine von grüner Farbe erhält man dadurch, daß man bei Temp. von 150–210° Harnstoff (I) auf tetra-

halogenierte Phthalsäure oder ihre Derivv. in Ggw. von Metallen, Metalloxyden oder Metallsalzen, von hochsd. organ. inerten Lösungsmitteln oder Verdünnungsmitteln, wie Naphthalin, Diphenyl, hydrierten, halogenierten oder nitrierten KW-stoffen, u. von Katalysatoren, z. B. Verb. der Gruppen V u. VI des Period. Syst., wie Phosphorsäureanhydrid, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, W-Oxyd, Ammoniummolybdat (a) usw., einwirken läßt. — Die in guter Ausbeute erhaltenen Verb. finden als *Pigmente Verwendung*. — Man erhitzt bei 150 bis 210° unter Rühren ein Gemisch von 35 (Gewichtsteilen) I, 48 Tetrachlorphthalsäureanhydrid (II), 0,2 a, 4,3 Cu-Chlorür (b) u. 150 Nitrobenzol, bis die Kondensation beendet ist. Man läßt bei 80—100° erkalten, gibt 120 A. hinzu u. filtriert die noch warme Suspension. Man wäscht das abgeschiedene Phthalocyanin mit A. u. dann mit Wasser. Das in guter Ausbeute erhaltene, sehr reine *Cu-Hexadekachlorphthalocyanin* enthält 49,8% Cl, ist gänzlich unlösl. in organ. Lösungsmitteln u. kann aus schwefelsaurer Lsg. mit W. in Form eines grünen Pulvers ausgefällt werden. In ähnlicher Weise kann man mit FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O das Fe- u. mit wasserfreiem Co-Chlorid das *Co-Hexadekachlorphthalocyanin* erhalten. Durch Erhitzen eines Gemisches von 50 I, 78 Tetrabromphthalsäureanhydrid (III), 0,3 a, 4,3 b u. 150 Naphthalin auf 150—210° erhält man *Cu-Hexadekabromphthalocyanin*, ein dunkelgrünes Pulver, das mit Öl eine dunkelgrüne Emulsion bildet. An Stelle von Cu-Chlorür kann die entsprechende Menge Cu-Chlorid, metall. Cu oder Cu-Hydroxyd verwendet werden. Durch Erhitzen eines Gemisches von 0,5 a, 8,5 b, 70 I, 78 III u. 48 II in 500 Nitrobenzol erhält man ein grünes *Cu-Oktobromoktchlorphthalocyanin*. Man kann II u. III auch in anderen Mengenverhältnissen umsetzen u. erhält dann Hexadekahalogenphthalocyanine mit entsprechenden Br- u. Cl-Gehalten. Durch Erhitzen von 60 I, 48 II, 5,8 Zn-Chlorid, 0,3 a u. 100 Nitrobenzol wird *Zn-Hexadekachlorphthalocyanin* erhalten. An Stelle von II kann man Tetrachlorphthalimid u. an Stelle von ZnCl<sub>2</sub> metall. Zn oder andere Verb. des Zn verwenden. (F. P. 906 862 vom 29/8. 1944, ausg. 22/2. 1946. Schw. Prior. 30/8. 1943.) ROICK. 7073

### XI a. Farben. Anstriche. Lacke. Naturharze.

Harold C. O'Brien jr., *Eine elektronenmikroskopische Methode für die Feinverteilung von Farbstoff*. Eine Meth. wird beschrieben, die ursprünglich für die Feinverteilung von Zinkoxydpigment entwickelt wurde. Vf. beschreibt die techn. Notwendigkeit, die Pigmentteilchen zu benetzen, u. einen widerstandsfähigen, dünnen, durchsichtigen Trägerfilm herzustellen (J. appl. Physics 16. 263. April 1945. Monaco, Pa., St. Joseph Lead Co.) v. BOBBIES. 7152

C. P. A. Kappelmeier, *Bestimmung des Ölgehaltes von Lacken*. Ausgehend von der bekannten Meth. nach WOLFF-SCHOLZE, die darauf beruht, daß die Carboxylgruppen von Fettsäuren leichter als die von Harzsäuren mit Methanol verestert werden, beschreibt Vf. eine neue Vorschrift, die weniger Katalysator (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), mehr CH<sub>3</sub>OH u. eine längere Reaktionszeit wählt (Einzelheiten vgl. Original), so daß die Gefahr der gleichzeitigen Veresterung der Harzsäuren vermieden bzw. weitestgehend gemindert wird (Beleganalysen). Andere Katalysatoren (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, p-Toluolsulfonsäure u. β-Naphtholsulfonsäure) bewähren sich nicht. Phenolharze können bei dieser Meth. jedoch ebenfalls störend wirken. (Chim. Peintures 9. 166—70. Juni 1946. Lakfabrieken te Sassenheim, Chem. Labor. van Sikkens.) FIEDLER. 7158

Glidden Co., Cleveland, O., übert. von: Kenneth S. Mowids, Baltimore, Md., V. St. A., *In Wasser hochdispersibles Calcitpigment*, CaCO<sub>3</sub> (Calcit), ist gewöhnlich nicht in großem Umfange in W. dispersibel. Um eine wss. Dispersion von „Leichtgewicht-Pigmenten“ aus CaCO<sub>3</sub> von genügender Konz. herzustellen, die als Farbe genügend Deckkraft aufweist, bedient man sich eines wirksamen Dispergiermittels. Geeignete Dispergiermittel für CaCO<sub>3</sub> sind wasserlösl. Phosphate (Trinatriumphosphat, Natriumtetraphosphat u. Natriumpyrophosphat). Sie werden in einer Menge von 0,1—5% zugesetzt. Z. B. werden zu 100 g Calcit 0,3 g Natriumpyrophosphat beigemischt. Das Gemenge wird in trockener Form vermahlen u. dann in ca. 30—35 cm<sup>3</sup> W. eingerührt. Es entsteht eine Paste, die ausgezeichnete Überzüge auf Wellpappe liefert. Bes. günstig läßt sich solche Paste zusammen mit gelatinösen Bindemitteln (Algenaten, Leim, Casein u. tier. Protein) verarbeiten. Die so hergestellte wss. Dispersion besitzt eine Pigmentkonz., die 12mal so groß wie die Pigmentkonz. in n. wss. Pigmentdispersionen von entsprechender Viscosität ist. Die Dispersion mit Phosphaten als Dispergiermittel besitzt hohe Deck- u. filmbildende Eigenschaften. Man kann sie in Verb. mit Casein, Leim usw., bes. auch zur Herst. von Wasserfarben, benutzen. (A. P. 2 397 035 vom 23/5. 1942, ausg. 19/3. 1946.) BEWERSDORF. 7093

American Cyanamid Co., übert. von: David B. Pall, New York, N. Y., V. St. A., *Titanioxydpigment*. Das Verf. besteht in einer zweifachen Calcinierung bei 850—1000°



zuerst in reduzierender, darauf in oxydierender Atmosphäre. Durch Zugabe eines geringen %-Satzes (0,01—0,03%) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder (0,0004—0,0025%) Kupferoxyd erhält das Pigment eine wesentlich hellere, bessere Farbtonung. Z. B. behandelt man Ilmenit (FeTiO<sub>3</sub>) mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bringt das gebildete Fe- u. Ti-Sulfat durch Zusatz von W. in Lsg., läßt Spuren von SiO<sub>2</sub> absitzen, red. das Fe-Salz, filtriert u. hydrolysiert das Ti-Sulfat durch Erhitzen. Das Ti-Sulfathydrolysat wird mit Alkali neutralisiert u. von Sulfaten freigewaschen. Die Hälfte wird unter oxydierenden Bedingungen calciniert. Die erhaltene M. ergibt eine maximale Farbfestigkeit von 1030. Die zweite Hälfte wird bei 920° in H<sub>2</sub> 8 Min., dann in N<sub>2</sub> 2 Min. u. endlich in Luft 9 Min. calciniert. Die Farbfestigkeit dieses Prod. beträgt 1310. Die zunächst durch red. Calcination hergestellten Prod. sind in der Farbtonung ziemlich grau. Es wird 0,01—0,03% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vor der Calcinierung hinzugegeben, die Farbtonung wird wesentlich besser. Durch Zugabe von 0,0004% Kupferoxyd wird die Farbe noch weiter verbessert. (A. P. 2 397 430 vom 8/12. 1941, ausg. 26/3. 1946.) BEWERSDORF. 7093

**Pittsburg Plate Glass Co.**, Allegheny County, Pa., übert. von: **Alphonse Pechukas** und **George Atkinson**, Akron, O., V. St. A., *Herstellung von Titanioxydpigmenten aus Titantrichlorid*. In einer bes. konstruierten Vorr. wird TiCl<sub>4</sub> mit O<sub>2</sub> auf 450—800° erhitzt. Das TiO<sub>2</sub> wird aus dem gasförmigen Gemisch durch Filtration oder elektrostat. Methoden entfernt. Es wird ein TiO<sub>2</sub> von guter Farbfähigkeit erhalten. Die Vorr. besteht aus einem senkrechten Ofen mit einem Vorerhitzungsraum u. dem eigentlichen Reaktionsraum. 2 Röhre führen durch den Vorerhitzungsraum hindurch zu dem Reaktionsraum. Durch das eine wird vorerhitzter TiCl<sub>4</sub>-Dampf u. durch das andere erhitzter N<sub>2</sub> in den Reaktionsraum eingeführt. Durch einen dritten Rohreinlaß wird ein Strom O<sub>2</sub> dazugeleitet. Beim Passieren des ganzen Vorerhitzungsraumes werden die Gase auf Reaktionstemp. erhitzt. Der TiCl<sub>4</sub>-Dampf wird im Reaktionsraum bereits zers., bevor er mit den heißen Wänden des Raumes in Berührung kommt. Die Rk. zwischen TiCl<sub>4</sub> u. O<sub>2</sub> setzt erst in der Dampfphase ein. Die Berührung des TiCl<sub>4</sub> mit den Wänden muß auch zur Vermeidung der Bldg. von TiO<sub>2</sub>-Kristallen ausgeschaltet werden. Aus diesem Grunde werden die Wände des Reaktionsraumes nur bei Temp. von 750° oder weniger gehalten, während im Mittelteil eine Temp. von 750—1100° vorherrscht. Die herausgezogenen Gase enthalten Chlor u. suspendiertes TiO<sub>2</sub> u. werden in einem Filterraum gesammelt. Das hier befindliche Filter ist ein Platten- oder Rohrfilter u. besteht aus porösem Alundum oder Carborundum. Die Filter werden von Zeit zu Zeit durch den N<sub>2</sub>-Strom gereinigt. Eine Anzahl von Einzelkammern sammelt dann nach u. nach das TiO<sub>2</sub>-Gas, das dann später als Pigment niedergeschlagen wird. (A. P. 2 394 633 vom 4/4. 1941, ausg. 12/2. 1946.) BEWERSDORF. 7093

**Sherwin-Williams Co.**, Cleveland, O., übert. von: **Charles D. Downs**, Woodbury, N. J., und **Harold F. Saunders**, Haddonfield, N. J., V. St. A., *TiO<sub>2</sub>-Pigmente*. Ein staubfreies u. doch frieiselndes (nicht zusammenballendes) Pigment wird erhalten, wenn übliches, calciniertes TiO<sub>2</sub> mit 0,1—5% Abietinsäure, Zn-, Ca- oder Mg-Resinat oder (gegebenenfalls durch Maleinsäure oder Säuren trocknender Öle modifiziertem) Phenolharz versetzt u. trocken gemahlen wird. Das gemahlene Gut wird ständig durch einen Luftstrom ausgetragen u. durch Windsichtung in einen feineren (Teilchengröße 0,2—0,8 μ) u. einen gröberen (in die Mahlvorl. zurückkehrenden) Anteil zerlegt. (A. P. 2 386 885 vom 8/3. 1941, ausg. 16/10. 1945.) SCHREINER. 7093

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **George Reel Seidel**, Baltimore, Md., V. St. A., *Verbesserung von TiO<sub>2</sub>-Pigmenten*. Einer wss. Suspension eines calcinierten, feinvermahlenden TiO<sub>2</sub> (in Rutil- oder Anatasform) werden die Lsg. (vorzugsweise Chloride oder Sulfate) je eines amphoteren 4wertigen u. eines amphoteren 3wertigen Metalles zugesetzt in Mengen von je höchstens 5, vorzugsweise je ca. 2 Gew.-% (berechnet als Metalloxyd, bezogen auf TiO<sub>2</sub>). Als 4wertige Metalle kommen vorzugsweise Ti, aber auch Zr, Th, Pb, Sn u. 4wertiges Ce, als 3wertige Metalle vorzugsweise Al u. das (jedoch leicht färbende) Cr, aber auch Y, B, 3wertiges Ti u. die Seltenen Erden in Frage. Die Mischung wird (z. B. durch Zugabe von NH<sub>4</sub>OH) ungefähr neutralisiert, wodurch die Hydroxyde der zugesetzten Metalle auf die Pigmentteilchen niedergeschlagen werden. Empfohlene Fälltemp. 40—80°. Das danach filtrierte, gewaschene u. getrocknete Pigment ist infolge seiner veränderten Oberfläche wetterfester (kreidet in Anstrichen weniger leicht ab) u. glanzbeständiger, so daß es bes. für Außenanstriche geeignet ist. (A. P. 2 387 534 vom 10/5. 1941, ausg. 23/10. 1945.) SCHREINER. 7093

**C. K. Williams & Co.**, übert. von: **Joseph W. Ayers**, Easton, Pa., V. St. A., *Herstellung von Eisenoxyd aus Eisensulfat*. Ferrosulfat wird mit der Flamme oder mit heißen Verbrennungsgasen unter Einleitung von Luft in direkten Kontakt gebracht, es wird Eisenoxyd gebildet.  $2\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Z. B. werden Eisenschnitzel in einen Auflösungsbehälter, der verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält, eingebracht. Es entsteht eine FeSO<sub>4</sub>-Lsg., aus der FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O auskrist. wird. Die Restmischung von Kristallen

u. Mutterlauge wird in einer Zentrifuge getrennt, von wo die Mutterlauge wieder in den Auflösungsbehälter zurückgeleitet wird. Die feuchten  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ -Kristalle werden getrocknet u. dann in einen Dehydrator gebracht, wo der größte Teil des Kristallwassers entzogen u.  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Kristalle erhalten werden. Diese werden nacheinander in einen Erhitzungsraum u. von da in Muffelrohre gebracht. In beiden Erhitzungsstellen wird Luft oder anderes, Sauerstoff enthaltendes Gas eingeführt.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wird in reiner Pigmentform erhalten. Es kann als Farbe, auch als Zusatz für Gummi u. Linoleum dienen. (A. P. 2 394 579 vom 8/6. 1939, ausg. 12/2. 1946.) BEWERSDORF. 7093

**General Luminescent Co.**, übert. von: **Sampson Isenberg**, Chicago, Ill., V. St. A., *Nachleuchtsfreier Lumineszenzstoff für Ultraviolettbeleuchtung*. Zn-Cd-Sulfid mit einem Verhältnis Zn zu Cd von z. B. 9:1, das durch Zusatz von  $\frac{1}{2}\%$  Cu für eine ins Gelbgrüne tendierende Lumineszenzstrahlung aktiviert ist, wird bei ca.  $1000^\circ$  1—4 Std. lang in reduzierender Atmosphäre gebrannt u. dann mit 5—15% nicht aktiviertem CdS — je nach der erstrebten Verschiebung der Fluoreszenzfarbe nach Orange oder Rot — gemischt u. bei ca.  $700^\circ$  2—4 Std. lang nochmals gebrannt. Das Prod., das auch aus Zn-Cd-Sulfid mit Cd-Überschuß mit entsprechendem Zusatz von nicht aktiviertem ZnS hergestellt werden kann, zeigt ohne meßbaren Verlust an Lumineszenz prakt. kein Nachleuchten. Es eignet sich bes. zur Verwendung für Leuchtzifferblätter in der Luftfahrttechnik in Verb. mit UV-Beleuchtung. (A. P. 2 397 666 vom 13/8. 1942, ausg. 2/4. 1946.) KLEIN. 7093

**Cinda Soc. An.**, Belgien, *Herstellung von trocknenden Ölen* aus den sauren Rückständen der Benzolwäsche u. den mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerten, dann mit Alkali neutralisierten Waschölen. Die Öle bzw. Rückstände werden dadurch gereinigt u. homogenisiert, daß man einen  $80\text{--}220^\circ$  heißen Luftstrom durchleitet u. gleichzeitig Spuren an Salzen von Schwermetallen, wie Pb, Hg usw., zusetzt. Die Trocknungsfähigkeit der Prodd. wird durch Temp. u.  $p_{\text{H}}$  der Öle sowie Beschaffenheit der Katalysatoren bestimmt. (F. P. 894 847 vom 21/5. 1943, ausg. 8/1. 1945. Belg. Prior. 4/5. 1943.) DONLE. 7097

**British Rubbers Producers Research Assoc.**, England, *Herstellung von trocknenden Ölen. Olefincarbonsäuren* werden in Säuren von gleicher Länge der C-Kette, aber einem geringen Grade der Sättigung umgewandelt, indem man zunächst Peroxydderiv. durch Einw. von  $\text{O}_2$  in Ggw. von UV-Licht herstellt, diese mit einem Amalgam zu Oxy-carbonsäuren red. u. daraus nach bekannten Dehydratationsverff. *Diolefincarbonsäuren* gewinnt. Die Rk. verläuft hierbei nach folgendem Schema:  $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}- \rightarrow =\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}=\text{CH}- \rightarrow =\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ . Zur Vermeidung einer Zers. der Peroxydderiv. oxydiert man nur einige % der Olefincarbonsäuren u. setzt dann mit der Red. ein, oder man stellt ohne Abtrennung der Oxydationsprodd. vom Ausgangsmaterial ein Gemisch von Olefin- u. Diolefincarbonsäuren her, das für verschied. Zwecke verwendbar ist. Man schüttelt z. B. 99 g *Ölsäuremethylester* in einem Quarzgefäß 4 Std. bei  $35^\circ$  unter UV-Bestrahlung, wobei 710 g  $\text{O}_2$  absorbiert werden u. 99,4 g Oxydprodd. entstehen. Diese werden einer mehrfachen Mol.-Dest. unterworfen, wobei 95% des *Peroxydölsäuremethylesters* übergehen. Diese werden mit Al-Amalgam zum *Oxydölsäuremethylester* red. u. mit alkoh. NaOH zu Oxyölsäure verseift u. diese in der üblichen Weise dehydratisiert. (F. P. 913 458 vom 20/8. 1945, ausg. 11/9. 1946. E. Prior. 26/6. 1942.) KALIX. 7097

**Niederländische Castoroliefabrik „Necoff“ N. V.**, Geertruidenberg, Holland, *Herstellung eines trocknenden Öls aus Ricinusöl (I) durch Wasserabspaltung*. I wird im Vakuum von ca. 15 Torr in Ggw. von 5%  $\text{AlPO}_4$  ca. 5 Std. auf ca.  $280^\circ$  erhitzt. Vor Beendigung der Rk. wird Wasserdampf durch das dehydratisierte I geblasen, um noch vorhandene flüchtige Stoffe abzutreiben. (Schwz. P. 239 388 vom 11/1. 1944, ausg. 3/1. 1946.) BRÄUNINGER. 7097

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt/Main, *Grundsubstanzen für Lacke* werden durch Erhitzen von Bitumen, Asphalt, Teer oder Pech mit kleinen Mengen halogenierter, in arom. KW-stoffen lösl. Polymerisationsprodd. oder stark halogenierter arom. KW-stoffe bzw. ihrer Gemische gewonnen. Geeignete Ausgangsstoffe sind (chloriertes) Polyvinylchlorid, gemischte Polymerisate aus Polyvinylchlorid u. Vinyläthern oder Vinylacetat, Chlorkautschuk, Polychlorstyrol; die halogenierten arom. KW-stoffe sollen in der Hitze wenig flüchtig u. schwer zersetzbar sein (Hexachlorbenzol, Chlornaphthaline u. -diphenyle mit mehr als 50% Cl usw.). — Z. B. erhitzt man ein Gemisch von 95 (Teilen) Buchenteer u. 5 Polyvinylchlorid auf  $190\text{--}220^\circ$ , bis eine Probe Fäden zieht (ca.  $\frac{1}{2}$  Std.). Dann kühlt man auf  $150^\circ$  ab, rührt 30—50 Bzn. oder dgl. ein u. erhält einen guten Lack. — Weitere Beispiele. (F. P. 895 032 vom 27/5. 1943, ausg. 12/1. 1945. D. Prior. 3/12. 1940 vom 21/4. 1942.) DONLE. 7097

**Herbig-Haarhaus Akt.-Ges.**, Lackfabrik, Köln-Bickendorf, *Nitrolackfester Anstrich*. Behälter für die Aufbewahrung u. den Transport von Nitrolacken erhalten zunächst den üblichen Innenanstrich aus der Lsg. eines synthet. Harzes u. dann erfindungsgemäß noch



einen 2. Anstrich aus einer wss. Wachsemlusion, die tier., pflanzlichen oder synthet. Leim oder ein Gemisch verschied. Leimsorten enthält. Als Wachs wird hierzu vorzugsweise das synthet. I.-G.-Wachs „KPS“ verwendet, als Emulgator der sogenannte „STOCK“-Emulgator u. als Leim ein Gemisch aus Pektin u. „Agos“-Klebstoff. — Beispiel: 144 (Teile) Pektin in 144 W. lösen, dann 60 Agosleim, 40 Weichmacher u. 80 Wachsemlusion zugeben. Die letztere hat folgende Zus.: 17,2 KPS-Wachs, 14,3 Toluol, 5,7 STOCK-Emulgator u. 42,8 Wasser. (F. P. 901 283 vom 18/1. 1944, ausg. 23/7. 1945. D. Prior. 22/2. 1943.)

KALIX. 7107

**N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.**, Den Haag, Holland, *Verarbeitung von Mischpolymerisaten aus Vinylchlorid und Vinylidenchlorid*. Man trennt durch fraktioniertes Lösen u./oder Ausfällen einen Teil ab, der über 50 Gew.-% an Mischpolymerisaten enthält, die zu 5—15 Gew.-% aus Vinylidenchlorid aufgebaut sind. Dieser Teil eignet sich infolge guter Löslichkeit bes. für die Herst. von Lacken. (Schwz. P. 241 661 vom 26/10. 1943, ausg. 1/8. 1946. Holl. Prior. 10/12. 1942.)

FABEL. 7107

**Anatole Julius und Pierre Graux**, Frankreich, *Spritzverfahren*. Um eine Modifizierung der physikal. u. chem. Eigg. des Flüssigkeitsstrahls u. eine haltbare Zumischung von fl. oder pulverförmigen Stoffen zu der Spritzfl. zu erreichen, werden jene Stoffe mit koll. Substanzen, wie Methylcellulose, Acetylenharzen oder komplexen hydratisierten Silicaten, wie Bentonit, usw. vermengt. — Z. B. wird die Entflammbarkeit eines fl. Brennstoffs (KW-stoff, Teeröl usw.) durch Zugabe folgender Stoffe erhöht: Bentonit, Methylcellulose, koll. S, Kohlepulver, MnO<sub>2</sub>, Al-, Mg-Pulver, Fe-Oxyd; durch Bentonit, Polyvinylalkohol-Emulsion, Alginate, CaCO<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub> kann man die Entflammbarkeit herabsetzen usw. (F. P. 911 134 vom 6/1. 1945, ausg. 28/6. 1946.)

DONLE. 7107

**Herules Powder Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **William P. Campbell**, Newark, Del., V. St. A., *Stabilisieren von Kolophonium*, welches mindestens 10% Dihydroharzsäuren enthält, unter Herabsetzung des Anteils an ungesätt. Bestandteilen durch Erhitzen mit einer organ. Sulfonsäure, z. B. mit Benzolsulfonsäure, Naphthalindisulfonsäure oder p-Toluolsulfonsäure, in Ggw. von Ameisen- oder Essigsäure u. in Abwesenheit von H<sub>2</sub> bei 95—130°. Erhitzungsdauer durchschnittlich 50—60 Stunden. Das behandelte Harz wird in W. gefällt u. mit einem organ. Lösungsm., z. B. mit Ae., aufgenommen. Das erhaltene Harz ist gegen Oxydation beständig. (A. P. 2 373 290 vom 27/5. 1944, ausg. 10/4. 1945.)

M. F. MÜLLER. 7141

**Chemisches Werk Schollene G. m. b. H.**, Schollene/Neumolkenberg bei Rathenow, *Ausschmelzen (I) von Kopal*. Die Temp. beim I von Natur- oder Rohkopal kann von 350—400° auf 250—270° herabgesetzt werden, wenn das Rohharz in einem Lösungsm. aufgelöst, die Lsg. von Verunreinigungen befreit u. das Lösungsm. abgetrieben wird. Die erhaltenen Harze lassen sich verestern u. mit trocknenden Ölen verkochen. Die Ausbeute des Verf. beträgt über 90%. (Schwz. P. 239 390 vom 12/6. 1944, ausg. 3/1. 1946.)

BRÄUNINGER. 7141

## XIb. Polyplaste (Kunstharze. Plastische Massen.)

**J. B. Aron und P. A. Rehbinder**, *Strukturentwicklung in Solen von Polyvinylchloridharzen unter dem Einfluß von Siliciumdioxid als aktivem Füllstoff*. Bei früheren Unterss. über die Wechselwirkungen zwischen Kautschuk u. seinen Füllstoffen wurde gefunden, daß sich die polaren Gruppen oberflächenakt. Stoffe, wie z. B. höhere Fettsäuren, die im Kautschuk enthalten sind, adsorptiv mit der Oberfläche der Füllstoffteilchen verbinden, während deren KW-stoff-Kette sich nach dem Kautschuk-KW-stoff orientiert. Dies führt zur Bldg. von Solvationshüllen um die Füllstoffteilchen, wodurch die Ausldg. einer hohen mechan. Strukturfestigkeit der Sole bedingt wird, die bei Zusatz von inakt. Mineralpulvern nicht erzielt wird. Schon im reinen Lösungsm. ist eine solche Wrkg. akt. Füllstoffe festzustellen. Ganz analoge Erscheinungen wurden bei Solen von Polyvinylchloridharzen in Chlorbenzol festgestellt, jedoch erst bei vergleichsweise höheren Konzentrationen. Als Maß diente die Best. der Scherfestigkeit der Sole, die näher beschrieben wird. Die krit. Konz., bei der eine Aktivität noch erkennbar ist, sinkt mit zunehmendem Verteilungsgrad. Das Gesagte wird durch Formeln, Tabellen u. Diagramme erläutert. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 52. 235—38. 30/4. 1946. Moskau, Physikal.-chem. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR, u. Frunse-Forschungsinst. für plast. Massen.) OVERBECK. 7172

**M. S. A. Perry**, *Zemente auf Basis des Cashew-Nußschalenharzöles zur Herstellung von säure- und alkalibeständigen Tanks und Behältern*. Das aus dem Cashewnußschalen gewinnbare Öl (vornehmlich aus p-Pentadecadienylphenol, HO—C<sub>6</sub>H<sub>1</sub>—C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>, bestehend) kann nicht nur zur Herst. von Speziallacken, Insektiziden, Schmierölen usw. verwendet, sondern auch nach entsprechender Vorbehandlung u. Mischung mit 8% Paraformaldehyd zu

Zementen besonderer Festigkeit u. Widerstandsfähigkeit (Beleganalysen) verarbeitet werden. (Chim. Peintures 9. 188—92. Juni 1946.) FIEDLER. 7176

Franklin M. Reek, *Neue Siliconflüssigkeiten*. Allgemeinverständliche Übersicht über Verwendung von *Siliconen* als Fll., Harze u. Wachse für elektr. Ausrüstungen usw. in der Flugzeugindustrie (Aero Digest 46. 106—38. 15/8. 1944.) BEHRLE. 7188

Reinhard Staeger, Schweiz, *Granulierung und Pulverisierung von Kunstharzen*. Synthet. Harze, die als Pulver oder gekörnt zu Formstücken gepreßt werden sollen u. in den üblichen Vorr. schwer zu zermahlen sind, werden zuerst auf Fräsmaschinen zu Spänen u. Flocken verarbeitet. Diese lassen sich dann in den üblichen App. leicht zu Pulvern jeder beliebigen Korngröße verwandeln: teilweise können sie auch ohne weitere Zerkleinerung gepreßt werden. (F. P. 911 529 vom 29/5. 1945, ausg. 10/7. 1946. Schwz. Prior. 14/1. 1944.) KALIX. 7171

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt/Main, *Verbesserung der Eigenschaften filmbildender Stoffe (Polyvinyl-, Polyacryloerbindungen, Polystyrol, -isobutyl-, -vinylcarbazol, Polybutadien, -isopren, -chloropren, Cellulosederivate, Albuminstoffe, Superpolyamide, -polyurethane, Alkyde, Harnstoff-, Phenol-, Anilin-HCHO-Kondensationsprodukte)*. Man behandelt sie vor, während oder nach ihrer Formgebung mit Stoffen (I) mit mindestens 2 Alkylenimino-Gruppen, worauf gegebenenfalls erhitzt wird. Solche I sind die Reaktionsprod. aus Verb. mit der Gruppe  $-\text{OC} \cdot \text{CO} \cdot \text{O}-\text{Alkyl}$  mit wenigstens 2 g-Mol. 1.2-Alkylenimin, z. B. die Diharnstoffe mit wenigstens 2 Äthyleniminresten aus Diisocyanaten u. Alkyleniminen, die Alkylenimide von Polycarbonsäuren oder Polysulfonsäuren. Die Alkyleniminreste können durch C-Ketten verbunden sein, die ihrerseits durch O, N oder S unterbrochen sein können. Die erhaltenen Reaktionsprod. sind wärmebeständiger, haben einen breiteren Plastizitätsbereich, sind unlösl. in organ. Lösungsmitteln u. W., lassen sich besser auf Unterlagen ausstreichen. — Man gibt zu 100 (Teilen) einer wss. 40%ig. Dispersion eines Mischpolymerisats aus 70 Isopren u. 30 Methylmethacrylat 20 einer 10%ig. wss. Lsg. eines Reaktionsprod. (II) aus 1 g-Mol. Diäthylloxalat u. 4 g-Mol. Äthylenimin, gießt zu einer 0,5 mm dicken Folie aus, die 1 Tag bei 60° getrocknet wird. — Man gibt zu einer 10%ig. wss. Polyvinylalkohollsg. eine Lsg. des II in W. oder Alkoholen u. taucht in die Lsg. Metall- oder Kautschukwaren, die danach 1 Std. auf 80° erhitzt u. gegen W. u. organ. Lösungsmittel fest werden. Kunstleder aus Filz, der mit dem Mischpolymerisat aus 40 Äthylacrylat, 30 Butylacrylat, 27 Vinylacetat u. 3 Acrylsäure imprägniert ist, wird in eine 5%ig. wss. Lsg. des Reaktionsprod. aus II getaucht, u. man erhält nach dem Trocknen ein Prod. mit größerem Nerv. (F. P. 896 053 vom 30/6. 1943, ausg. 12/2. 1945. D. Priorr. 23/3. u. 14/5. 1942.) PANKOW. 7171

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Polyacrylsäureamid und seinen Copolymerisaten*. Man setzt Acrylsäurenitril (I) mit mindestens 1 Mol W. in Ggw. von mindestens  $\frac{2}{3}$  Mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  um u. unterwirft die wss. Lsg. von Acrylsäureamid (II) nach Neutralisierung u. ohne Isolierung von II unmittelbar der Polymerisation, gegebenenfalls in Ggw. anderer polymerisierbarer Substanzen. Die Polymerisation wird bei Anwesenheit eines als Katalysator wirkenden Oxydationsmittels, bes. eines Peroxyds, durchgeführt. Wünscht man die Polymerisation nur bis zur Entstehung von wasserlösl. Polymerisaten zu führen, so muß ein kräftiges Reduktionsmittel, das nicht als Polymerisationsinhibitor wirkt, z. B. Na-Hydrosulfit, zugegen sein. — Z. B. rührt man in ein Gemisch von 200 (Teilen) Monohydrat, 36 W. u. 3 bei 10—20° 106 I ein, erwärmt innerhalb 2 bis 3 Stdn. auf 60—65°, rührt mehrere Stdn. bei 60—70° bis zur völligen Bldg. von II, gibt kaltes W. zu, filtriert S ab, neutralisiert mit  $\text{CaCO}_3$ , filtriert  $\text{CaSO}_4$  ab, erhitzt 1000 (Teile) der Lsg. mit 2  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Nach ca. 30 Min. beginnt unter Temperaturanstieg eine schnelle Polymerisation zu einem viscosen u. elast. Produkt. — Zahlreiche weitere Beispiele, u. a. für die Copolymerisation mit Vinylacetat, Vinylpyrrolidon, Acrylsäuremethylester. — Die wasserlösl. Prodd. werden als *Textilhilfsmittel*, in der *Leimfabrikation* u. zur *Erhöhung der Viscosität von wss. Lsgg.* verwendet. (F. P. 898 577 vom 4/10. 1943, ausg. 26/4. 1945. D. Priorr. 5/10. 1942, 11/2. u. 28/5. 1943.) DONLE. 7173

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt/Main, *Herstellung von Kondensationsprodukten durch Einw. von  $\text{CH}_2\text{O}$  auf eine Mischung von alkylosubstituierten aromat. KW-stoffen mit einer aromat. OH-Verb., die in o- u. bzw. oder p-Stellung zur OH-Gruppe durch KW-stoffreste substituiert ist, in Ggw. saurer Katalysatoren*. — Beispiel: Xylol u. p-tert.-Butylphenol. (Schwz. P. 234 794 vom 8/12. 1942, ausg. 16/2. 1945.) FABEL. 7177

August Nowack Akt.-Ges. und Richard Hessen, Deutschland, *Kontinuierliche Herstellung von bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen und gegebenenfalls wasserlöslichen Phenol-Aldehyd-Kondensationsprodukten*, dad. gek., daß das Reaktionsgemisch, nachdem es den z. B. aus einem gewundenen Rohr bestehenden Reaktionsraum passiert hat, ohne richtige



Eindampfung, d. h. ohne Vertreibung flüchtiger Anteile, bei Reaktionsdruck abgekühlt wird. Eine Emulgierung, im einfachsten Fall eine mechan. Verrührung, kann angeschlossen werden. Die Emulsionen von stets gleichmäßiger Zus. eignen sich zum Imprägnieren von Füllkörpern, wie Holzleisten. — Das Verf. bezieht sich auf die Kondensation von Formaldehyd u. Phenol, außerdem auch von mehrwertigen Phenolen. — Vorrichtung. (F. P. 901 162 vom 12/1. 1944, ausg. 19/7. 1945. D. Prior. 12/2. 1943.) DONLE. 7177

Deutsche Celluloidfabrik Akt.-Ges., Deutschland, *Kalthärtende Phenolformaldehydharze*. Den Harzen werden als Härtemittel 10% Dimethansulfonylimid (= Dimesylimid) zugesetzt, das nach Ber. dtsh. chem. Ges. 73. [1940.] 1131 hergestellt wird. Die Haltbarkeit solcher Harzlgg. bei der Lagerung beträgt 3—11 Wochen gegenüber 3—5 Tagen mit den üblichen sauren Härtemitteln. Nach dem Verstreichen trocknen diese Lsgg. innerhalb von 24 Std. zu einem kratzfesten Lackfilm. Zu einer 50% ig. Lsg. von 100 (Teilen) Phenolformaldehydharz, z. B., „Luphen II., gibt man z. B. eine Lsg. von 5 g Dimesylimid u. gegebenenfalls noch 50% Eisenoxypigment. Dieser Zusatz ist in gleicher Weise bei Harzen mit Polyamidzusatz wirksam. (F. P. 904 330 vom 17/5. 1944, ausg. 2/11. 1945. D. Prior. 1/10. 1942.) KALIX. 7177

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung harzartiger Kondensationsprodukte*. Man erhitzt bis zur Harzldg. auf Schmelztemp. oder noch höher Aryloxy-carbonsäuren, die Alkylolgruppen enthalten, u. bes. solche Säuren, die bei der Umsetzung von Alkylolgruppen tragenden arom. Oxyverb. mit Halogenfettsäuren oder ihren Salzen in Ggw. säurebindender Stoffe entstehen. Während oder nach der Autokondensation der Alkylolaryloxy-carbonsäuren kann eine Umsetzung mit Verb. erfolgen, die mit den alkoh. OH-Gruppen dieser Säuren, z. B. unter Bldg. von Esterharzen, reagieren. Auch andere übliche Kunstharzkondensationen können nebenher laufen. — Z. B. erhitzt man reine, krist. 2,6-Di-(methylol)-4-kresoxyessigsäure (I) langsam derart auf 250°, daß das sich abspaltende W. entfernt wird u. das Prod. keine SZ. mehr zeigt. Wasserklares, hartes, in der Kälte elast., in Alkoholen lösl. Harz der Hydroxylzahl 270—280. — Weitere Beispiele für Kondensation von 2-Methylol-4,6-xyleneoxyessigsäure, F. 147—148°; von I in Ggw. von Phthalsäureanhydrid; von I-Harz mit Citronensäure; von I mit Adipinsäure; von 2,6-Dimethylol-4-amyphenoxyessigsäure, anschließend mit Laurinsäure; von I-Harz mit Diallylidendipentaerythrit. (F. P. 901 768 vom 4/2. 1944, ausg. 6/8. 1945. D. Prior. 19/1. 1943.) DONLE. 7177

\* British Thomson-Houston Co. Ltd., *Harzartige Polymerisationsprodukte*. Gemische von lösl., schmelzbaren, hitzehärtbaren, teilpolymerisierten *p*- oder *m*-Divinylbenzolen u. ungesätt. Alkydharzen werden in Ggw. eines Polymerisationskatalysators durch Erhitzen polymerisiert. Verwendung zur Herst. von Formkörpern, Schichtkörpern, Überzügen u. Klebstoffen. (E. P. 576 944, ausg. 29/4. 1946.) NOUVEL. 7177

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von superpolymeren Kondensationsprodukten*. Man erhitzt auf 150—300° Glykole, die mindestens 4 C-Atome besitzen u. ihre OH-Gruppen nach Möglichkeit in den Endstellungen (auf jeden Fall an zwei nicht benachbarten aliph. C-Atomen) tragen, mit Substanzen, die fähig sind, mit den Glykolen Polyester u. außerdem Polyamide zu bilden. Die Glykole haben die allg. Formel HO·R·OH; in dieser bedeutet R einen organ., zweiwertigen Rest, dessen C-Atomkette ein- oder mehrmals durch S, SO oder SO<sub>2</sub> unterbrochen ist. Die Kette kann außerdem durch andere Heteroatome oder -gruppen, bes. O u. N, unterbrochen sein u. noch Substituenten, wie Alkyl- oder Alkoxygruppen, tragen. Geeignete Glykole sind: 3,3'-Dioxydipropylsulfid  $S(CH_2CH_2CH_2OH)_2$ , 2,2'-Dioxydipropylsulfid  $S(CH_2CHOHCH_2)_2$ , 2,2'-Dioxydiäthylsulfid (IV), 2-Oxyäthyl-2'-oxypropylsulfid, Bis-1,2-(β-oxyäthylthio)-äthan HO·CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>·S·CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>·S·CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, Di-(β-oxyäthylthioäthyl)-sulfid  $S(CH_2CH_2)_2S(CH_2CH_2)_2$ , Verb. der Formeln  $S[CH_2(CH_2)_xCH_2OH]_2$ , HOCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>CH<sub>2</sub>·S·CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH u. HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>·S·(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>·S·CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, in denen x eine Zahl von 1—10 bedeutet, ferner die Verb.  $S(CH_2CHOHCH_2OH)_2$ . Es sind bes. zu nennen die Glykole aus 1 Mol. ω,ω'-Dimercaptobutan, ω,ω'-Dimercaptohexan u. dgl. mit 2 Moll. Äthylenchlorhydrin (II); aus 1-Chlor-6-oxyhexan (I) oder 1-Chlor-10-oxydecan u. Na<sub>2</sub>S; aus 1 Mol. Benzol-1,3-disulfinsäure u. 2 Moll. I; aus 1 Mol. 4,4'-Dioxydiphenylsulfon u. 2 Moll. II; aus 1 Mol. 1,4-Diaminocyclohexan u. 2 Moll. Di-(chloräthylen)-sulfid, usw. Die Glykole können teilweise durch Diamine ersetzt sein, die an jedem N-Atom mindestens ein freies H-Atom tragen, u. werden mit Dicarbonsäuren, deren C-Atomkette durch Heteroatome oder -gruppen unterbrochen sein kann, oder ihren funktionellen Deriv., hauptsächlich Estern u. Anhydriden, kondensiert. Genannt sind: Glutar-, Adipin-, Pimelin-, Sebacin-, Hexahydroterephthal-, Diglykol-, Thiodiglykolsäure usw. Bes. wertvolle Prodd. entstehen jedoch, wenn die Glykole mit Diisocyanaten u. gegebenenfalls gleichzeitig Dicarbonsäuren umgesetzt werden. An Diisocyanaten bewähren sich Tetramethylen-1,4-diisocyanat, Hexa-

methylen-1.6-diisocyanat, Heptamethylen- oder Octamethylen-1.7- oder -1.8-diisocyanat, das sich von 1.4-Diaminocyclohexan ableitende Diisocyanat, Phenylen-1.3-diisocyanat, Diphenyl-4.4'-diisocyanat, Cyclohexyl-4.4'-diisocyanat, ihre Gemische usw. — Prodd., die sich durch eine gewisse Hydrophile auszeichnen, entstehen aus SO<sub>2</sub>-gruppenhaltigen Glykolen bei der Kondensation mit Dicarbonsäuren, ihren funktionellen Derivv., Diisocyanaten oder Diisothiocyanaten, deren C-Atomkette ein- oder mehrmals durch Sulfongruppen unterbrochen ist. Solche Verbb. sind Äthylenbissulfonesäure, Diäthylsulfon-2.2'-dicarbonsäure, Diäthylsulfon-2.2'-diisocyanat, Di-n-hexylsulfon-6.6'-diisocyanat. — Z. B. erhitzt man 260 (Teile) 6.6'-Dioxydi-n-hexylsulfid (III) mit 185 Hexamethylendiisocyanat (V) in Ggw. eines Lösungs- oder Verteilungsmittels, wie Chlorbenzol, 1—2 Std. unter Rückfluß, wobei die Viscosität ständig zunimmt u. das Kondensat sich schließlich ausscheidet. Man verjagt die Hilfs-Fl. im Vakuum, erhitzt den Rückstand 2 Std. bei 1—2 mm Hg auf 240 bis 270° u. erhält ein durchscheinendes, klares, aus der Schmelze verspinbares Superpolymeres. — An Stelle von V kann man 218 neutralen Adipinsäurephenolester u. an Stelle von III Di-1.6-(β-oxyäthylthio)-hexan der Formel HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>·S·(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>·S·CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH oder IV oder 2.2'-Dioxydiäthylsulfon in entsprechender Menge verwenden. — Weitere Beispiele. (F. P. 894 134 vom 20/4. 1943, ausg. 14/12. 1944. D. Priorr. 23/4. u. 29/5. 1942.)

DONLE. 7177

Phrix-Arbeitsgemeinschaft, Deutschland, Herstellung von Polykondensationsprodukten, die Ester-, Äther-, Formal-, Anhydrid-, Harnstoff-, Hydrazingruppen usw. enthalten. Die Bldg. der höhermol. Ester, Äther, Anhydride, Formale, Harnstoffe, Hydrazide usw. einerseits u. die eigentliche Polykondensation andererseits erfolgen in getrennten Arbeitsgängen. — Z. B. veresteit man 51 (Teile) Dekamethylenglykol u. 91 Adipinsäure in Ggw. von 1 Oxalsäure 5—6 Stdn. bei 150—160° unter kontinuierlicher Entfernung des Reaktionswassers, gibt zu einer Lsg. von 50 des entstehenden Esters (I) (Hydroxylzahl 5) in 300 Butanol 14 Hexamethylendiamin (II), trennt das ausfallende Salz (aus äquimol. Mengen I u. II) ab, erhitzt es im geschlossenen Gefäß 2 Stdn. auf 220°, dann ½ Stde. im Vakuum auf 250—260°. Harte, leicht formbare M. von großer mechan. u. chem. Beständigkeit. — Zu einer Lsg. von 100 (Teilen) eines schwach polymeren Sebacinsäureanhydrids in 1000 Aceton werden 20 II unter mäßigem Erwärmen gegeben u. das Prod. 2 Stdn. auf 225° erhitzt. — 516 (Teile) Sebacinsäurediäthylester werden in Ggw. von Na-Alkoholat mit 50 Hydrazinhydrat im geschlossenen Gefäß 4 Stdn. auf 180° u. das entstehende Zwischenprod. vom F. 154° (46 Teile) 2 Stdn. mit 12 II auf 230° erhitzt. Klare M. von hohem F. — Weitere Varianten des Verf.; Modifizierung der Produkte. (F. P. 893 907 vom 10/2. 1942, ausg. 14/11. 1944. D. Prior. 23/12. 1940.)

DONLE. 7181

United States Rubber Co., V. St. A., Polymerisationsverfahren. Bei der Polymerisation von ungesätt. polymerisierbaren Alkydharzen (I) in der sogenannten Ölphase mit Verbb. mit einer einzigen, endständigen Äthylengruppe (II) in Ggw. der üblichen Peroxyd-katalysatoren werden Polyalkylenamine (III) mit mindestens einer prim. endständigen NH<sub>2</sub>-Gruppe in Mengen von 0,005—2% vom Gewicht des Polymerisationsgemisches zugesetzt. Dadurch kann die Polymerisationstemp. auf weniger als 50° herabgesetzt werden, u. die Rk. verläuft, auch in Ggw. von Polymerisationsverhinderern, wie Benzaldehyd, innerhalb weniger Minuten. Das Verf. ist deshalb bes. zur Imprägnierung von Papier u. Textilien mit Harzen geeignet. Als I-Komponente verwendet man Reaktionsprodd. aus mehrwertigen Alkoholen, wie Äthylen u. Polyäthylenglykol, Polymethylenglykolen, Dimethylpropan-1.3- u. 2-Äthyl-2-butylbutan-1.3-diol sowie Glycerin oder Pentaerythrit mit Dicarbonsäuren, wie Fumar-, Malein-, Itacon-, Citracon-, Mesacon- oder Chlormaleinsäure. Als II-Komponenten kommen solche in Frage, in denen die CH<sub>2</sub>-Gruppe an ein C-Atom gebunden ist, das selbst an ein negatives Radikal gebunden ist, z. B. Styrol, Vinylchlorid, Vinylacetat, usw. Beispiele für III sind: Äthylendiamin, N(β-Oxyäthyl)-äthylendiamin, 1.2-Propylendiamin, Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, N<sup>3</sup>.N<sup>4</sup>-Dibutylidentriäthylentetramin, N-Monosalicylidendiäthylentriamin, N,N'-Disalicylidendiäthylendiamin, N<sup>1</sup>.N<sup>3</sup>-Disalicylidendiäthylentriamin u. N<sup>3</sup>.N<sup>4</sup>-Disalicylidendiäthylentetramin. (F. P. 911 674 vom 20/6. 1945, ausg. 17/6. 1946. A. Prior. 30/12. 1944.) KALIX. 7181

Zellwolle- & Kunstseide-Ring G. m. b. H., Deutschland, Herstellung hochmolekularer Kondensationsprodukte, wie Superpolyamide, Polyharnstoffe, Polyurethane, Polyester und ihrer Mischkondensate. Die Monomeren werden in der Schmelze oder in Lsg. einer kurzen Kondensation unterworfen, die dabei entstehenden Vorkondensate von niedrigerem Mol.-Gew. aus einem geeigneten Lösungsm., bes. W. oder einer in W. lösl. Fl., umkryst. u. dann zu Ende polymerisiert. — Z. B. bringt man 100 g ε-Aminocapronsäure (I) in trockenem Zustand oder in wss. Lsg. zum Schmelzen, gegebenenfalls nach Verdampfung des W., u. erhitzt auf 200—260°, bis die Wasserdampfentw. nachläßt (2—20 Min.); dann kühlt man die Schmelze ab, löst sie unter Erwärmen in W., filtriert nach Zusatz von etwas Kohle, sammelt die bei der Abkühlung sich ausscheidenden Kristalle u. kondensiert



siert sie zum Superpolyamid weiter. Aus der Mutterlauge wird unveränderte I zurückgewonnen. — Weitere Beispiele. (F. P. 899 345 vom 30/10. 1943, ausg. 28/5. 1945. D. Prior. 30/10. 1942.)

DONLE. 7181

**Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von Polykondensationsprodukten*. Man verwendet für die Kondensation mit bifunktionellen Verbb. zu Polyamiden, Polyurethanen, Polyharnstoffen usw. als Diamine Verbb. wie 4,4'-Diaminodicyclohexyl, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldicyclohexyl, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 4,4'-Di-(N-methylamino)-dicyclohexylmethan,  $\alpha$ -(4,4'-Diaminodicyclohexyl)-äthan,  $\beta$ -(4,4'-Diaminodicyclohexyl)-propan,  $\beta$ -[4,4'-Di-(N-äthylamino)-dicyclohexyl]-propan,  $\alpha$ -(4,4'-Diaminodicyclohexyl)-butan,  $\alpha$ -(4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldicyclohexyl)-äthan, (4,4'-Diamino-3,3'-dicyclohexyl)-dicyclohexylmethan,  $\beta$ -(4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldicyclohexyl)-propan (I). Diese Verbb. werden durch katalyt. Red. der entsprechenden Diketone in Ggw. von N<sub>2</sub> oder Aminen oder durch Überführung der Diketone in die Dioxime in die D. von deren Red. gewonnen. — Die Kondensation kann in mehreren Stufen unter Bldg. von Vorkondensaten u. in Ggw. von Glykolen,  $\omega$ -Aminocarbonsäuren, Lactamen usw. erfolgen. — Z. B. erhitzt man äquimol. Mengen I u. Adipinsäure unter Ausschluß von Luft mit CO<sub>2</sub> 2 Stdn. im Autoklav auf 220—230° u. dann das Prod. mehrere Stdn. bei n. Druck im N<sub>2</sub>-Strom auf 270—280°. Fast farblose Masse. — Verarbeitung auf Fasern, Folien, plast. Massen. (F. P. 901 921 vom 11/2. 1944, ausg. 9/8. 1945. D. Prior. 16/2. 1943.)

DONLE. 7181

**Phrix-Arbeitsgemeinschaft**, Deutschland, *Herstellung von Polykondensaten aus Halbharnstoffen* von gesätt. aliph. oder hydroaromat. Diaminen, die an jedem N wenigstens 1 reagierbares H enthalten, oder deren Salzen mit unter den Kondensationsbedingungen flüchtigen Säuren; solche Stoffe sind H<sub>2</sub>N·(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>·NH·CO·NH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>N·(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>·NH·CO·NH<sub>2</sub>, HOOC·NH·(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>·NH·CO·NH<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>C·NH·(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>·NH·CO·NH<sub>2</sub>, H·COOH·H<sub>2</sub>N·(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>·NH·CO·NH<sub>2</sub>, HOOC·HN·(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>·NH·CO·NH·CH<sub>3</sub>. Man kondensiert unter indifferentem Gas, zweckmäßig in der Schmelze, u. gibt Viscositätsstabilisatoren, wie Monocarbonsäuren, Monoharnstoffe u. Monoamine zu. — Man schm. 100 (Gewichtsteile) Aminoheptamethylenharnstoff bei 210° in CO<sub>2</sub>, bis NH<sub>3</sub> entweicht. Sobald sich die M. verfestigt, geht man auf 300°, bis die M. Fäden zieht, die sich kalt strecken lassen. (F. P. 907 479 vom 23/4. 1943, ausg. 13/3. 1946. D. Prior. 15/6. 1942.)

PANKOW. 7181

**Bata A. G.**, Tschechoslowakei, *Herstellung von Polyamiden*. Lactame werden unter Zufügung von ca. 10% an arom. Sulfonen, wie Diphenyl-, Ditolylsulfon, polymerisiert. Die Prodd. zeichnen sich durch gute Verspinnbarkeit, Beständigkeit gegenüber chem. Mitteln u. einen vorzüglichen Mattierungseffekt aus. — Beispiele für die Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam (u.  $\epsilon$ -Aminocaprinsäure) bei ca. 180—250°. (F. P. 905 107 vom 16/6. 1944, ausg. 26/11. 1945. D. Prior. 14/9. 1942.)

DONLE. 7181

**J. H. Benecke**, Deutschland, *Herstellung von Polyamidlösungen in niedrigen aliphatischen, gegebenenfalls Wasser enthaltenden Alkoholen*. Man behandelt die Polyamide mit reinem, wss. Formaldehyd oder mit formaldehydhaltigem Wasserdampf oder mit Methylalkohol, den man dann zu Formaldehyd oxydiert, entfernt den Aldehyd u. löst das gequollene Polyamid in dem Alkohol. — Z. B. erhitzt man 100 (Teile) eines Mischkondensats aus 40% Caprolacton u. 60% adipinsäurem Hexamethylen-diamin 3 Stdn. mit 400 wss., 24% ig. Formaldehyd, gießt die Fl. ab u. sd. mit 350 A. weiter. Die haltbaren Lsgg. können mit Weichmachern, Kunst-, Naturharzen usw. vermischt werden u. eignen sich direkt zum Imprägnieren, Lackieren, Spritzen usw. (F. P. 905 566 vom 29/6. 1944, ausg. 7/12. 1945. D. Prior. 23/7. 1943.)

DONLE. 7181

**Phrix-Arbeitsgemeinschaft**, Deutschland, *Herstellung höherer Linearpolymerer* durch Kondensation eines Isocyanat-esteres mit ca. äquimol. Mengen an Amino- bzw. Oxy-carbonsäuren oder ihren Gemischen, gegebenenfalls in Ggw. von anderen, hochpolymere Prodd. bildenden Verbb. (Lactamen, Salzen aus Diaminen u. Dicarbonsäuren usw.), von Viscositätsstabilisatoren usw. u. unter Luftausschluß. Je nachdem, ob man die Gesamtmenge Isocyanat sofort oder nach u. nach zugibt, kann man die Reihenfolge der Harnstoff- u. Urethangruppen in den Prodd. variieren. Auch lassen sich 2 verschied. Isocyanat-ester verwenden. — Beispiel für die Polymerisation von  $\gamma$ -Aminobuttersäure mit Hexamethylen-diisocyanat. — Verarbeitung auf Filme, Folien, Textilhilfsmittel, Klebstoffe. (F. P. 898 147 vom 17/9. 1943, ausg. 11/4. 1945. D. Prior. 18/12. 1942.)

DONLE. 7181

**Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von Superpolymeren*. Man verwendet 1,2,2'-Diamino-1,2-diäthylcyclohexan (I) oder seine Substitutionsprodd. als Diamine für die Kondensation mit bifunktionellen, zur Bldg. von Polyamiden, Polyurethanen oder Polyharnstoffen befähigten Verbindungen. I u. seine Deriv. werden nach bekannten Verf. z. B. durch Hydrierung von 1,2,2'-Diamino-1,2-diäthylbenzol oder von 1,2-Cyclohexandiessigsäuredinitril gewonnen. — Man erhitzt äquimol. Mengen Adipin-

säure u. I, Kp.<sub>20</sub> 145—152°, im Autoklaven 2 Stdn. auf 220° u. dann im Vakuum 4 Stdn. auf 270°. — Weitere Beispiele für die Kondensation von I mit *Hexamethylen-1.6-dicarbon-säurediphenolester*, F. 87°; *Hexamethylen-1.6-biscarbaminsäure*, F. 191°; *Hexamethylen-diisocyanat*. — Verarbeitung auf *Fasern, Folien usw.* (F. P. 900 975 vom 5/1. 1944, ausg. 13/7. 1945. D. Prior. 9/12. 1942.) DONLE. 7181

**Thüringische Zellwolle Akt.-Ges. und Zellwolle- & Kunstseide-Ring G. m. b. H.** Deutschland, *Herstellung von Polysulfonamiden*, bes. der allg. Zus.  $H_2N-R-NH(SO-R'-SO-NH-R''-NH)_nH$  u.  $H_2N-R-SO(NH-R'-SO)_n-OH$ . In diesen Formeln kann der an N gebundene Wasserstoff durch Substituenten, bes. Alkyl- u. Cycloalkylgruppen, ersetzt sein. R, R' u. R'' bedeuten ident. oder verschied. Alkyl- oder Cycloalkylreste, die substituiert sein können; vor allem  $(CH_2)_n$ -Ketten (n vorzugsweise  $\geq 4$ ). Die Gruppen R usw. können durch O-, S-, Se-Atome; NH-, NH-NH-NR-, CONH-, CONR-, SO<sub>2</sub>NH-, SO<sub>2</sub>NR-, S-S-, SO-, SO<sub>2</sub>, SO-SO-, SO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-, POH-, PO(OH)-, O-PO(OH)-O-, Harnstoff-, Thioharnstoff-, Guanidin-, Triazin-, Diazingruppen usw. unterbrochen sein oder Substituenten, wie Halogen, Alkyl-, Amino-, Amido-, Oxy-, Carboxy-, Carbonylgruppen enthalten. — Man setzt Disulfonsäuren, ihre Salze, Chloride, Anhydride oder Ester mit Diaminen um oder unterwirft Aminosulfonsäuren der Autokondensation. Die Chloride u. Anhydride setzt man am besten zunächst mit tert. Basen wie Pyridin, zu Additionsprodd. um; diese werden dann kondensiert. Die Kondensation der Vorkondensate oder Ausgangsstoffe wird in Lösungsmitteln wie Phenol, Pyridin usw. oder in der Schmelze durchgeführt. In diesem Falle können Verdünnungsmittel, wie Form-, Acetamid, ferner Katalysatoren, wie Peroxyde, zugegeben werden. Geeignete Disulfonsäuren sind *Butan-, Hexan-, Decan-, Cyclohexan-, Toluoldisulfonsäure, symm. Äthylätherdisulfonsäure* usw. Für die Autokondensation brauchbare Aminosulfonsäuren sind *6-Aminoheptylsulfonsäure, 4-Aminocyclohexyl-1-sulfonsäure, 2-Aminodiäthyläther-2'-sulfonsäure*. Mischpolymerisate werden z. B. durch Umsetzung von Dicarbonsäuren u. dann Disulfonsäuren mit der berechneten Menge Diamin gewonnen. — Wegen der leichten Oxydierbarkeit der Disulfonsäuren muß man in inerte Atmosphäre arbeiten. — Z. B. erhitzt man in H<sub>2</sub> das *Pentamethylendiaminsalz von Butandisulfonsäure* allmählich auf 240°, bis man Fäden ziehen kann. Zur Entfernung des Reaktionswassers empfiehlt es sich, zunächst ein Lösungsm., wie Chlorbenzol oder Anisol, zu verwenden, dieses dann zu verjagen u. die Rk. in der Schmelze zu beenden. — 1 Mol *Tetramethylendiamin* wird zunächst mit ½ Mol *Decandisulfonsäure*, dann mit ½ Mol *Hexandicarbonsäure* kondensiert. — Die Prodd. ähneln in ihren Eigg. den Carbonsäurepolyamiden u. können auf *Fasern, Folien usw.* verarbeitet werden. (F. P. 903 226 vom 6/4. 1944, ausg. 27/1. 1945. D. Prior. 12/3. 1943.) DONLE. 7181

**Biosyn G. m. b. H.**, Deutschland, *Plastische Massen aus Mikroorganismen*. Das Mycel von *Ascomyceten* u. *Phycomyceten* kann infolge seines hohen Eiweißgeh. mit Aldehyden u. Phenolen zu plast. Massen mit Faserstruktur kondensiert werden. Die Reaktionsprodd. haben in vieler Beziehung dem Asbest ähnliche Eigg.; diese können durch Zusätze von anderen Albuminoiden, wie Leim u. Blut, von Faser- u. Mineralstoffen, asphalt- u. teerartigen Verb., Seifen, Cellulosederiv. usw. in verschied. Richtungen variiert werden. Das Mycel wird auf schwach zuckerhaltigen Abfallsg. gezüchtet u. vor der Kondensation in die gewünschte Form gepreßt, z. B. zu endlosen Bändern verarbeitet, die man durch Einw. von Formaldehyddämpfen kontinuierlich härtet. (F. P. 903 628 vom 24/4. 1944, ausg. 10/10. 1945. D. Prior. 8/2. 1943.) KALIX. 7199

**Honorary Advisory Council for Scientific and Industrial Research**, übert. von: Wilfred Gallay und Gerald Gilbert Graham, Ottawa, Ontario, Canada, *Geschichtete Gebilde*, wie *Sperrholz*, werden hergestellt durch Zusatz eines elektr. Leiters zu dem Bindemittel, der die Bindefähigkeit nicht herabsetzt, aber bei niederen Spannungen von z. B. 110 V Widerstandswärme hervorruft. Vorzugsweise wird Acetylenruß, der bei der Zers. von Acetylen entsteht, mit Phenolformaldehyd u. Melamin oder Mischungen derselben oder thermoplast. Harzen, wie Polyvinylformal, Polyvinylbutyral oder dergleichen im Verhältnis 20—100 Teile Acetylenruß zu 100 Bindemittel gemischt. Während des Pressens wird ein elektr. Strom von 110—220 V Spannung durch die M. geschickt. In wenigen Min. ist eine Temp. von 250—270° F (121—132° C) erreicht u. wird ca. 3 Min. aufrecht erhalten. (A. P. 2 393 100 vom 6/8. 1943, ausg. 15/1. 1946.) HAUG. 7205

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von Platten und Gegenständen aus Fasermassen* unter Verwendung von Kondensationsharzen aus cycl. Oxyderiv. (Phenol, Kresol, Xylenol, Brenzcatechin, 4,4'-Dioxydiphenyldimethylmethan, Cyclohexanol) u. Acetylen (Herst. s. D. R. PP. 642 886; C. 1937. I. 5104 u. 645 112; C. 1937. II. 4421) als Bindemittel, wobei auch gleichzeitig HCHO oder akt. Methylengruppen entwickelnde Stoffe, die eine gewisse Härtung bewirken, angewandt werden können. Als



Fasermaterial dienen z. B. Holz- oder Lederfasern. — Man gibt zu 300 kg Holzbrei 5% eines Kondensationsprod. aus Brenzcatechin u. CH:CH in Form einer Lsg. von 100 (Teilen) Harz, 30 NaOH, 12 Paraformaldehyd u. 600 Wasser. Nach 10 Min. Mischen gibt man verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis pH 4,2 zu, preßt die Fl. ab u. heizt in der Etagenpresse bei 40 kg/cm<sup>2</sup> bis zu 160°. Man erhält eine Hartplatte. (F. P. 905 647 vom 5/7. 1944, ausg. 10/12. 1945. D. Prior. 14/12. 1942.) PANKOW. 7205

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Vereinigung von übereinandergeschichteten Polyamidfolien*, gegebenenfalls auch mit Folien aus anderen plast. Stoffen. Man benetzt die aus in W. quellbaren Mischpolyamiden, die man z. B. durch Kondensation von Diamindicarbonsäuresalzen zusammen mit Aminocarbonsäuren oder ihren Lactamen gewinnt, bestehenden Folien mit W., legt sie aufeinander u. vereinigt sie unter Druck u. Hitze. — Beispiele für die Behandlung von 0,1 mm starken Mischpolyamidfolien aus adipinsäurem Hexamethyldiamin u. Caprolactam, usw. (F. P. 894 749 vom 15/5. 1943, ausg. 4/1. 1945. D. Prior. 18/5. 1942.) DONLE. 7205

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

Maurice Deribéré, *Infrarotstrahlen in der Kautschukindustrie*. Über das Verh. von Kautschuk, Kautschukmilch u. Füllstoffen gegenüber Infrarotbestrahlung (Absorption u. Reflektion), über das Trocknen von Kautschukfilmen u. das Vulkanisieren von Kautschuk durch Bestrahlung wird berichtet. Auf die Verwendung von Infrarotbestrahlung in der Kunstkautschuk- u. Kunstharzindustrie wird hingewiesen. (Sci. Techn. Caoutchouc 3. 83. 1944/45.) PANKOW. 7220

Patrice Compagnon, *Kautschukpflanzen in der gemäßigten Zone*. Die Kultur von Taraxacum Kok-Saghyz, Tau-Saghyz, Krim-Saghyz u. Asclepias Syriaca wird besprochen, sowie die Anbauverss. u. Erträge in den europäischen Ländern. (Sci. Techn. Caoutchouc 3. 89. 1944/45.) PANKOW. 7222

Etienne de Meeüs, *Kautschukpolymere und -copolymere aus Olefinen und Diolefinen*. Am Beispiel des Polyisobutylen, seiner Copolymerisate mit Diolefinen, der Butadien-kautschuke u. der Äthylenderivv. wird erläutert, warum die einen vulkanisierbar sind u. die anderen nicht. Ferner wird eine Reihe von Polymerisationsverff. mit verschied. Katalysatoren besprochen. (Rev. gén. Caoutchouc 22. 121—22. Juni 1945.) OVERBECK. 7224

Robert Thiollet, *Herstellungsverfahren der Vulkanisationsbeschleuniger*. Die wichtigsten Rohstoffe. Es werden die Herstellungsverff. u. die Vulkanisationsverff. der wichtigsten Beschleuniger besprochen, so z. B. das Äthylidenanilin, das Butyraldehydanilin, Thio-carbanilid, Mercaptobenzothiazol, Diphenylguanidin, die Dithiocarbamate usw., ferner die Kondensationsprodd. mit verzögerter Wrkg. u. Beschleunigergemische. In einer Aufstellung der benötigten Rohstoffe wird gezeigt, daß die wichtigsten Anilin u. Schwefelkohlenstoff sind. (Rev. gén. Caoutchouc 22. 101—02. Mai 1945.) OVERBECK. 7228

Erich Boye, *Über die Regenerierung von Kautschuk*. Kurze Zusammenstellung der gebräuchlichen Verff. für die Verarbeitung von vulkanisierten Kautschukabfällen mit u. ohne Gewebecellulose zu Regeneraten, Plastikaten u. ähnlichen Aufbereitungsprodd., Hinweis auf deren Bewertung u. Prüfung u. Angabe des wichtigsten Schrifttums. (Chemiker-Ztg. 68. 126—27. 12/7. 1944. Darmstadt.) OVERBECK. 7232

Jasco Inc., übert. von: Wendell W. Waterman und Byron M. Vanderbilt, Cranford, N. J., V. St. A., *Koagulieren von Kautschukmilch oder Kunstkautschukemulsionen* mit anorgan. Salzen in körniger, leicht filtrierbarer Form. Man gibt zu der Emulsion 1—5, vorteilhaft 2% eines niedrigs. KW-stoffs, wie Propan, Butan, Propylen, Isobutylen, Isopren oder bes. Butadien. Der Verbrauch an Koagulationsmitteln wird hierdurch auf ca. die Hälfte herabgesetzt. Man kann auch so verfahren, daß man einen Teil des noch vorhandenen Monomeren nach der Polymerisation des Diolefin entfernt. — Man polymerisiert 75 (Teile) Butadien u. 25 Acrylnitril in 200 W., 6 Na-Laurat, 1 Na-Perborat u. 0,5 Diisopropylxanthogendisulfid 10 Std. bei 30—50°. Man entspannt, wobei das meiste Butadien entweicht, u. entfernt den Rest u. das Acrylnitril mit Wasserdampf (man kann das Acrylnitril auch nach der Koagulation mit Wasserdampf wiedergewinnen). Zu 5 des Latex gibt man 0,17 fl. Butadien u. unter gutem Rühren 3 gesätt. NaCl-Sole; gut filtrierbares Koagulat, das sich leicht auswaschen läßt. (A. P. 2393 348 vom 19/8. 1941, ausg. 22/1. 1946.) PANKOW. 7225

Phillips Petroleum Co., übert. von: Walter A. Schulze und William N. Axe, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Polymerisieren von Diolefinen (Butadien, Isopren, Piperylen, 2-Chlorbutadien)* in Ggw. von Additionsprodd. von BF<sub>3</sub> u. einwertigen aliph., bes. prim. u. niederen Alkoholen bei 30 bis ca. 120° F in Ggw. großer Mengen indifferenten Verdünnungsmittel, die vorzugsweise Lösungsmittel für Butadien u. die niederen Polymeren sind u.

mit dem Katalysator nicht mischbar sind. Die Konz. des Diolefins wird in der Reaktionszone niedrig (unter ca. 10 Vol.-% der Lsg.) gehalten. Als Verdünnungsmittel werden aliph. Paraffin-KW-stoffe, wie n-Pentan, bevorzugt. Man führt Katalysatorlsg. u. Diolefinlsg. im Gegenstrom zusammen. — Vorrichtung. — Man sätt. absol. Methanol unter 85° F mit BF<sub>3</sub>, Kp. der Katalysatorfraktion 255—275° F. Man rührt in 250 cm<sup>3</sup> Isopentan 2 cm<sup>3</sup> des Katalysators u. führt 140 g Butadiengas unter die Oberfläche der Suspension in einer Menge von 75—80 cm<sup>3</sup> pro Min. bei 40—50° F. Man erhält in KW-stoffen lösl. u. unlösl. Polymere, wäscht mit verd. Lauge, trocknet über festem NaOH u. dest. das Lösungsm. ab. Hellgelbe, sehr viscose Flüssigkeit. Das KW-stoffunlösl. Polymere ist ein weißer, elast., fester Stoff. (A. P. 2 371 849 vom 24/1. 1942, ausg. 20/3. 1945.)

PANKOW. 7225

**Shell Development Co.**, San Francisco, Calif., übert. von: **Kenneth E. Marple**, Oakland, Calif., V. St. A., *Kunstkautschuk durch Emulsionsmischpolymerisation von Butadien-(1,3), Isopren, 2,3-Dimethylbutadien-(1,3) mit Chloropren, Isobutylen, Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylvinylketon, Methylisopropenylketon, Methylmethacrylat, Cyclopentadien u. Methylpentadien in Ggw. eines aliph.  $\alpha$ , $\beta$ -ungesätt. Aldehyds mit tert. C in  $\alpha$ -Stellung als reaktionsregulierendem Mittel. Als Aldehyde dienen Methacrolein,  $\alpha$ -Äthylacrolein, Tiglaldehyd,  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthylacrolein in Mengen von 0,1—5% bei der Emulsionspolymerisation mit wenigstens 60—80% Butadienen. Im Vgl. mit bekannten Regulierungsmitteln ergeben diese eine höhere Ausbeute ohne Änderung der Plastizität. (A. P. 2 388 167 vom 12/10. 1942, ausg. 30/10. 1945.)*

PANKOW. 7225

**Wingfoot Corp.**, Wilmington, Del., übert. von: **William D. Wolfe**, Cuyahoga Falls, O., V. St. A., *Herstellung von Kunstkautschuk durch Emulsionsmischpolymerisation von Butadien u. einer oder mehreren anderen polymerisierbaren Verb., wie Acrylnitril, Methacrylnitril, Styrol, o-Methylstyrol, o-Chlorstyrol, Methylmethacrylat, Methacrylat, Methylitaconat oder Äthylacrylnitril in Ggw. eines O abgebenden Katalysators u. in Abwesenheit von O<sub>2</sub>, der bekanntlich unter diesen Umständen als Polymerisationsverzögerer wirkt; man evakuiert zu dem Zweck den Reaktionsraum u. füllt ihn mit N<sub>2</sub> oder einem anderen indifferenten Gas. Vergleichsvers. ergeben, daß 0,7 u. mehr % O<sub>2</sub> (bezogen auf das Monomere) die Polymerisation vollständig hemmen. (A. P. 2 393 007 vom 12/10. 1940, ausg. 15/1. 1946.)*

PANKOW. 7225

**Dow Chemical Co.**, übert. von: **Robert R. Dreisbach**, Midland, Mich., V. St. A., *Kautschukartige Mischpolymerisate aus Diolefinen und ungesättigten Ketonen. Man polymerisiert bei einem p<sub>H</sub> über 7 bei 60° in Ggw. von Persulfaten als Katalysatoren unter Verwendung von 1—4% einer Mischung von Emulgiermitteln aus 1,4—3 (Gewichtsteilen) des Mono-Na-sulfatesters einer Mischung höherer aliph. Alkohole, hauptsächlich Lauryl- u. Myristylalkohol (Handelsname Aquarex D), 1,4—3 eines Alkalimetallsalzes der Dodecylbenzolsulfonsäure (Santomerse No. 3) u. 1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Ester höherer aliph. Alkohole oder deren Alkalisalzen (Handelsname „Aliphatic Ester Sulphate“, „Duponal 80“, „Duponal OS“). Als ungesätt. Ketone sind Methyl-, Äthyl-, Phenylvinylketon, Methyl-, Äthylisopropenylketon genannt. Andere ungesätt. Verb., wie Styrol, Methyl-, Chlorstyrole, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylchlorid können mitpolymerisiert werden. — Man gibt 4 Teile einer Mischung von 40 (Gew.-%) Butadien-(1,3), 45 Methylisopropenylketon u. 15 Acrylnitril in 5 Teile einer wss. Lsg., die 0,15 Gew.-% K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, NaHCO<sub>3</sub> bis p<sub>H</sub> 8—9 u. 0,65% Aquarex, 0,65% Santomerse-3 u. 0,35 aliph. Estersulfat enthält. Man rührt bei 60° 16 Stunden. Man erhält eine schnelle Polymerisation u. weiche Polymerisate. Ähnlich kann eine Mischung aus 40 Butadien u. 60 Methylisopropenylketon oder eine Mischung aus Butadien, Methylisopropenylketon u. Styrol bzw. Methylstyrol oder Vinylbromid polymerisiert werden. (A. P. 2 388 782 vom 18/2. 1942, ausg. 28/8. 1945.)*

PANKOW. 7225

**Bata Akt.-Ges.**, Zlin, Tschechoslowakei, *Füllstoffe für Kautschukmischungen sind Silicate (I), die einer Wärmebehandlung zwischen 500 u. 1000° ausgesetzt werden u. eine Feinkristallstruktur mit einer Einzelkristallgröße von 0,005—0,1  $\mu$  annehmen. Anschließend wird das Silicat gemahlen. Man kann auch von I ausgehen, die gesiebt und geschlämmt wurden. (Schwz. P. 242 353 vom 11/2. 1943, ausg. 1/10. 1946. D. Prior. 17/4. 1942.)*

G. KÖNIG. 7227

**M. Jean Pierre Armand Bayle**, Frankreich, Seine, *Erzeugnisse auf Grundlage von Kautschukmilch für die Herstellung von Plüschteppichen oder ähnlichen Gegenständen. Für die Herst. von Plüschteppichen oder ähnlichen Gegenständen aus Haaren aller Art ohne Kett- u. Schußbindung verwendet man zum Zusammenleimen der Haare ein Erzeugnis auf Grundlage von Kautschukmilch, das im Gemisch mit dieser Zinkoxyd, Schwefel, „Rapidbeschleuniger G“ u. „Rapidbeschleuniger T 6“, eine Lsg. von Casein, eine Lsg. von Tragantgummi, eine Lsg. von „Distabex L“ u. eine Ammoniaklsg. von 22° Bé enthält. Zum Überziehen der Teppichgrundlage mit den zuvor miteinander verleimten Haaren*



verwendet man ein Gemisch aus einer wss. Lsg. von Kautschukmilch, Emulgol u. Ölsäure, einem wss. Gemenge von Casein, Antiferment O.P.S. u. Ätznatronlg. von 40° Bé u. einem Gemenge von Zinkoxyd, Schwefel in Pastenform, „Rapidbeschleuniger G“, „Rapidbeschleuniger T 6“ u. einer Lsg. von „Distabex L“. (F. P. 910 592 vom 7/5. 1945, ausg. 12/6. 1946.)  
RAETZ. 7231

#### XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

**Jar. Hrada**, *Die wirtschaftliche Bedeutung einer Schlammprästation in der Zuckerfabrik vom Standpunkt der Pflanzenproduktion*. Vortrag. — Ausführliche Darst. über Zus., Aufarbeitung u. Verwendung des Schlammes. (Věstník české. Akad. Zemědělské [Mitt. tschech. Akad. Landwirtsch.] 19. 510—16. 1/11. 1943. Klein-Proßnitz.) ROTTER. 7400

**Fernando Sánchez Gerona**, *Ersatz der Diffusion in den Zuckerfabriken*. Vergleichsvers. zwischen dem Diffusions- u. dem Preßverf. ergeben bei letzterem einen Saft mit höherem Zuckergeh. (D. 1,101) bei erheblich geringerem Kalkverbrauch. (Ion [Madrid] 3. 206—07. April 1943.)  
R. K. MÜLLER. 7412

**Emma J. McDonald und Anne L. Tureotte**, *Untersuchung über die Ofner-Methode zur Bestimmung von Invertzucker*. JACKSON u. McDONALD haben bereits früher die Brauchbarkeit der OFNER-Meth. zur Best. von Invertzucker in Saccharose bewiesen. Vff. haben die Vers. fortgesetzt u. konnten beweisen, daß die Empfindlichkeit ca. 5 mg Invertzucker in 10 g Succose beträgt. Im Original eine Tabelle zur direkten Umrechnung von cm<sup>3</sup> Jodlsg. auf Invertzucker. (J. Res. nat. Bur. Standards 37. 429—34. Dez. 1946. U. S. Dep. of Commerce, Nat. Bur. of Stand.)  
GRIMME. 7488

**O. J. Meijer's Dextrinefabriken N. V.**, Holland, *Abtrennung organischer Verunreinigungen aus wässerigen Flüssigkeiten, wie technischen Zuckerlösungen, mittels wasserunlöslicher Kunstharzgele*, die nach Gebrauch mit Elektrolytsgg. regeneriert werden, dad. gek., daß die in den Harzgele angehäuften Verunreinigungen durch wss., bes. alkal., Elektrolytsgg. gelöst u. ganz oder teilweise durch warmes W. entfernt werden. — Z. B. wird ein Harz, das durch Kondensation eines Gemisches von m-Phenylendiamin u. Resorcin mit Formaldehyd hergestellt u. durch die Verunreinigungen einer industriellen Glucoselsg. (durch Stärkeabbau erhalten) gesätt. ist, mit 5% ig. NaOH, dann mit W. von 90—95° behandelt. Ist das abfließende W. fast farblos geworden, neutralisiert man das Harz mit verd. HCl u. spült mit W. nach. — Weitere Beispiele. (F. P. 901 785 vom 7/2. 1944, ausg. 6/8. 1945. Holl. Prior. 3/12. 1942.)  
DONLE. 7413

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt/Main, *Entsalzen von Zuckerlösungen durch Ionenaustauscher*. Einem Wasserstoffionenaustauscher wird ein OH-Ionenaustauscher vor- u./oder nachgeschaltet. Ein über ein derartiges Syst. geleiteter Dünnsaft (pH 8,4; 1,1 g K<sub>2</sub>O/Liter; 0,21 g CaO/Liter; 0,26 g CO<sub>2</sub>/Liter; 0,135 g Cl/Liter) hatte folgende Eigg.: pH 6—7; SO<sub>3</sub> unter 1 mg/Liter; Cl unter 5 mg/Liter; Asche bis 50 mg/Liter; farblos. (Schwz. P. 239 532 vom 10/7. 1944, ausg. 1/2. 1946. D. Prior. 13/3. 1943.)  
HEINSEN. 7413

**Corn Products Refining Co., V. St. A.**, *Herstellung von Dextrose durch Hydrolyse von Maisstärke*. Vor der Entfernung der Säure aus der Hydrolyse- u. durch Anionenaustauscher (I) gemäß dem Verf. des Hauptpatents werden daraus durch Bentonit oder andere koll. Tone von gleicher Wrkg. die koll. Verunreinigungen abgetrennt, wodurch die Wirksamkeit von I erhöht u. das Endprod. hellfarbiger wird. Diese Reinigung kann durch nachfolgende Behandlung mit akt. Pflanzenkohle (z. B. „Darco“) verbessert werden. Tierkohle darf dazu jedoch nicht verwendet werden, da die Säure zuviel des darin vorhandenen Phosphats löst. Ein zu hoher Salzgeh. der Lsg. kann außerdem dadurch herabgesetzt werden, daß man vor der Einw. von I die Lsg. mit Basenaustauschern behandelt; die dadurch erhöhte Acidität wird dann durch die I beseitigt. (F. P. 52 323 vom 20/9. 1941, ausg. 1/2. 1944. A. Prior. 24/3. 1941. Zusatz zu F. P. 883 837; C. 1944. II. 176.)  
KALIX. 7443

**Salomon Neumann**, England, *Herstellung von Stärkeabbauprodukten*. Stärke oder stärkehaltige Stoffe werden dielekt. mit einem Strom von einer Frequenz über 10000 auf Temp. bis zu 200° erhitzt, wobei W., Säuren, Alkalien, chlorierende Verb. u. Enzyme in verschied. Mengen u. Kombinationen zugesetzt werden können. Je nach der angewandten Temp. u. der Art des Zusatzes können die verschiedensten Abbauprod., wie lösl. Stärke, Dextrin, Glucose usw., hergestellt werden, ohne daß sie wie bei direkter Erwärmung die übliche Braunfärbung annehmen. (F. P. 913 147 vom 6/8. 1945, ausg. 29/3. 1946. E. Prior. 28/6. 1944, 23/4. u. 31/5. 1945.)  
KALIX. 7449

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

**I. Trifu und N. Dimofte**, *Der Einfluß des Reifegrades auf die Blätter des Zigaretten-tabaks Molovata im Augenblick der Ernte und nach der Trocknung*. Best. der Trockenmasse, des Kohlenhydratgeh., des Geh. an N, Albuminsubstanzen u. Nicotin u. Verarbeitungseigg. von Tabak in Abhängigkeit von verschied. Faktoren. (Bul. Cult. Ferment. Tutunului [Bull. Inst. exp. Cult. Ferment. Tabac] 35. 54—84. Jan./Dez. 1946.) L. LORENZ. 7734

**Krum Iw. Popoff**, *Ein neues Verfahren zum Sterilisieren und Konservieren der Milch*. Vf. beschreibt das Verf. nach HOFIUS-CRESPI, bei dem die Milch auf 55° erhitzt u. dann in einem Autoklaven unter O<sub>2</sub>-Druck gesetzt wird. Die Vorteile des Verf. gegenüber anderen werden erläutert. (Химия и Индустрия [Chem. u. Ind.] 22. Nr. 1. 9—13. Sept. 1943.) R. K. MÜLLER. 7756

**Wl. N. Markoff**, *Einwand gegen das neue Verfahren zum Sterilisieren und Konservieren von Milch nach Hofius-Crespi*. (Vgl. РОРОФ, vorst. Ref.) Vom bakteriolog. Gesichtspunkt aus kann die „oxydierte Milch“ nicht als einwandfrei anerkannt werden, da die O<sub>2</sub>-Behandlung unter Druck nur das Sauerwerden der Milch unter Einw. des B. lactis acidii verhindert, aber keine Zerstörung der schädlichen Bacillen (subtilis, bifermentans, innutritus, perfringens) bewirkt. (Химия и Индустрия [Chem. u. Ind.] 22. Nr. 1. 13. Sept. 1943.) R. K. MÜLLER. 7756

**Iwan Michailoff**, *Das Pasteurisieren der Milch*. In einem Vgl. der beiden Verff. wird festgestellt, daß auch das Verf. HOFIUS-CRESPI als Pasteurisation aufgefaßt werden kann mit der Verbesserung, daß niedrigere Temp. genügt, doch erfordert es eine dreiteilige App. u. ist insofern weniger einfach. (Химия и Индустрия [Chem. u. Ind.] 22. Nr. 1. 14—17. Sept. 1943.) R. K. MÜLLER. 7756

**Zikin laboratorij I. Vabie**, Ljubljana, Jugoslawien, *Kindermehl*. Getreidekörner werden in angesäuertem W. bis zu einem Wassergeh. von 25% gequollen, dann geröstet u. vermahlen. Z. B. wird polierter Reis (I) in einer 2%ig. Lsg. von H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ca. 12 Std. gequollen, an der Luft getrocknet u. in einer Kaffeerösttrommel bei 125—145° geröstet. Nach Zusatz von Geschmacksstoffen wird das Prod. vermahlen. Die Hälfte der im I vorhandenen Stärke ist in Dextrine übergeführt. (Schwz. P. 242 593 vom 10/6. 1944, ausg. 16/10. 1946. It. Prior. 28/4. 1944.) KRANZ. 7671

**Ireks Akt.-Ges.**, Kulmbach, Deutschland, *Backfertiges Roggen-Vollkornerzeugnis*. Gereinigter u. geschälter Roggen (I) wird in eine Nähr-Fl., die z. B. aus einer vergorenen abfiltrierten Roggenschrotmaische oder aus einem mit Sauerteigbakterien beimpften Dünnsauer bestehen kann, im Verhältnis 1:1 eingerührt u. bei 35° 2—3 Tage vergoren. Anschließend wird der I getrocknet u. zu Vollkornschrot vermahlen. Als Gärerreger kommen auch Kephir- u. Joghurtbakterien in Verb. mit Milch oder Molke in Frage. Zwecks Bindung der sich bildenden Aromastoffe u. Säuren kann CaCO<sub>3</sub> zugesetzt werden. Zur Brotbereitung genügt Zusatz von 1% Hefe. (Schwz. P. 234 339 vom 21/10. 1942, ausg. 3/1. 1945. D. Prior. 25/11. 1941.) KRANZ. 7675

**Ferdinand Holndonner**, Budafok, Ungarn, und **Helge Roswaenge**, Berlin-Wannsee, Deutschland, *Brot mit Kartoffelzusatz*. Neben dem Sauerteig wird ein zweiter Vorteil aus gekochten u. zerquetschten Kartoffeln, gegebenenfalls mit einem Zusatz bis zu 33% an Getreidemehl getrennt geführt. Erst nach dem Ausreifen der beiden Sauerteige werden diese mit weiterem Mehl zum Hauptteig vereinigt. An Stelle von Kartoffelbrei können auch Kartoffelflocken bis zu 10% der Gesamtmehlmenge verwendet werden. (Schwz. P. 234 338 vom 16/4. 1942, ausg. 3/1. 1945.) KRANZ. 7675

**Gottlieb Jungsten-Hürbin**, Luzern, Schweiz, *Kartoffelbrot*. Zunächst wird unter Verwendung von altem Brot, Mehl, W. u. Hefe ein Sauerteig (1,5 kg) hergestellt. Zum Hauptteig werden 2 Liter W., 75 g Salz, 1400 g Mehl u. 900 g geriebene rohe Kartoffeln dazugearbeitet. Anschließend werden weitere 1000 g Mehl zugeknetet, auf Gare gestellt u. bei 200° ausgebacken. Das Brot bleibt wochenlang frisch. (Schwz. P. 236 218 vom 18/9. 1944, ausg. 1/6. 1945.) KRANZ. 7675

**Cilag, Chem. Industr. Laboratorium Akt.-Ges.**, Schaffhausen, Schweiz, *Backpulver*. Als Säureträger dient Triglykolumidsäure (I), die aus Monochloressigsäure u. NH<sub>3</sub> hergestellt werden kann. Z. B. werden 191 g I mit 275 g NaHCO<sub>3</sub> innig gemischt. Auf 1 kg Mehl werden 25—28 g der Mischung angewendet. (Schwz. P. 243 086 vom 2/6. 1945, ausg. 16/11. 1946.) KRANZ. 7675

\* **Alfred H. Fredholm**, *Trocknung von Kartoffeln*. Die Kartoffeln werden geschnitzelt u. mit einer verd. Lsg. von HCl oder H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solange behandelt, daß nur in den oberflächenschichten der Stücke eine Herabsetzung des p<sub>H</sub>-wertes eintritt, ohne daß irgendwelche Redd. stattfinden. Dann werden die Kartoffelschnitzel gewaschen u. bei geringem Vakuum



u. einer Temp. getrocknet, die unter derjenigen liegt, die zur Verkleisterung der darin enthaltenen Stärke führen würde. (E. P. 564 377, ausg. 26/9. 1945.) KALIX. 7679

**Pomosen-Werke Komm.-Ges., Fischer & Co., Frankfurt/Main, Deutschland, Entsäuerung von Pektindünnsäften** durch Hindurchleiten der Dünnsäfte durch mit austauschakt. organ. Festbasen (I) ausgefüllte röhrenförmige Behälter. Als I dienen Wolfatit, unlösl. bas. Farbstoffe oder aus Kohle durch Sättigen mit NH<sub>3</sub> unter Druck bes. anionenaustauschakt. gemachte Produkte. Z. B. wird ein salzsaurer Rübenpektindünnsaft (II) über in einer Glasröhre befindliche Anilinschwarz-Austauscherschichten von großer Höhe u. kleinem Durchmesser geführt. Das p<sub>H</sub> des II steigt von unter 1 bis auf 4,2. (Schwz. P. 234 706 vom 6/1. 1943, ausg. 1/2. 1945. Zusatz zu Schwz. P. 230 898; C. 1944. II. 1354.) KRANZ. 7703

**Pomosen-Werke Komm.-Ges., Fischer & Co., Frankfurt/Main, Deutschland, Gerbstoffreies Pektin.** Die bei der Herst. von Pektin zunächst anfallenden Dünnsäfte werden vor dem Eindampfen mit adsorptiv an Aktivkohle gebundenen Ferrisalzen, vorzugsweise FeCl<sub>3</sub>, behandelt. Z. B. werden 1000 cm<sup>3</sup> durch Säurehydrolyse von Äpfeltern gewonnener Pektindünnsaft 5 Min. mit 5 g Aktivkohle-Eisenpräp. durchgeschüttelt u. nach Zusatz von 5 g Kieselgur blank filtriert. Weiterverarbeitung zu Pektinextrakt oder Trockenpektin. (Schw. P. 237 616 vom 3/8. 1943, ausg. 1/9. 1945.) KRANZ. 7703

**Charles Wunderli, Montreux, Schweiz, Süßstofftabletten.** Die Süßstoffe erhalten Zusätze, die beim Auflösen der Tabletten in Fl. CO<sub>2</sub> entwickeln u. dadurch den Zerfall erleichtern. Z. B. wird Dulcin mit NaHCO<sub>3</sub> u. Weinsäure (I) gemischt. An Stelle der I können auch Citronensäure, prim. Phosphat usw. eingesetzt werden. (Schwz. P. 238 139 vom 13/4. 1942, ausg. 16/10. 1945.) KRANZ. 7713

**Josef Michael van Eekeren, Amsterdam, Holland, Gewürz mit Senfgeschmack,** bestehend aus einem Senfgeschmackstoff, wie Senfö (I), u. mindestens einem weiteren Binde- bzw. Füllmittel. Das I kann in organ. Säuren, wie Essig, oder in Speiseölen aufgelöst sein. Durch Verdickungsmittel, wie Gelatine, Agar-Agar, Pektin, Stärke usw., lassen sich feste Prodd. gewinnen. Z. B. werden 0,2–0,4 g I in 100 g Baumwollsaatöl gelöst u. mit Chlorophyll grün gefärbt. Weitere Rezepte. (Schwz. P. 240 986 vom 17/12. 1943, ausg. 17/6. 1946. Holl. Prior. 19/1. 1943.) KRANZ. 7715

**Pierre Steiner, Chêne-Bourg, Genève, Schweiz, Rauch-, Schnupf- oder Kautabak.** Zur Verminderung der tox. Eigg. des Tabaks bzw. Tabakrauches werden dem Tabakprod. Vitamine (C, P.P. = Nicotinsäure, -amid) oder diese erzeugende Stoffe zugesetzt, z. B. durch Behandlung von 1 kg Tabak mit 500 g einer Lsg., die 2–10% FeCl<sub>3</sub>, 0,2–2% MnO<sub>2</sub> in koll. Form enthält. — Als Zusatzmittel dient Pantothenensäure oder ein Deriv. mit



der Gruppe HOCH<sub>2</sub>—C—CHOH—CO—NH—(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—C≡. (Schwz. P. 234 776 vom 31/5.



1944, ausg. 16/1. 1946 u. Schwz. P. 240 567 vom 9/6. 1944, ausg. 1/5. 1946. Zusatz zu Schwz. P. 234 776.) BRÄUNINGER. 7735

**Georges Seurin, Paris, Frankreich, Pasteurisieren von Milch und anderen Flüssigkeiten.** Man setzt Milch oder andere Fl. in Form eines in Bewegung befindlichen Filmes in einem hermet. verschlossenen Gefäß bes. infraroten Strahlen aus. Die Erhitzung der Fl. wird in Abhängigkeit von ihrer Temp. geregelt. Anschließend kühlt man in einem verschlossenen Gefäß unter vermindertem Druck ab u. läßt die auftretenden Gase entweichen. (Schwz. P. 240 982 vom 4/10. 1943, ausg. 17/6. 1946. F. Priorr. 20/10., 19/12. 1942 u. 18/8. 1943.) MAASS. 7757

Richard J. Bloek and Diana Bolling, The Amino Acid Composition of Proteins and Foods. Analytical Methods and Results. Springfield, Ill.: C. C. Thomas. 1945. (396 S.) § 6.50.

—, Mitteilungen aus dem Institut für biochemische Technologie und Lebensmittelchemie der Technischen Hochschule in Graz 1945/1946. Herausg. von G. Gorbach u. Mitarb. Graz u. Wien: Leykam-Verlag G. m. b. H. (64 S.)

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

—, *Vom A.O.C.S. empfohlene Öl- und Fettnormen.* Die von der Amerikan. Ölchemiker-Gesellschaft vorgeschlagenen Normen (Spezif. Gewicht., Refraktionszahl, VZ., JZ., Unversehrbares, F.) für Tran, Klauenfett, Teesamenöl, Oiticicaöl, Kakaobutter, Schweineschmalz u. Talg sind in einer Tabelle wiedergegeben. (Oil and Colour Trades J. 102. 816. 4/12. 1942.) SEIFERT. 7930

**Distillation Products, Inc., V. St. A., Gewinnung von Antioxydations- und Stabilisierungsmitteln, besonders für pflanzliche und tierische Fette und Öle.** Man verwendet die

tocopherolhaltigen schaum- u. schlammartigen Prodd., Kondensate usw., die bei der Desodorisierung solcher Fette u. Öle anfallen, wenn sie mittels Wasserdampf oder inerten Gasen im Vakuum durchgeführt wird. Die Schaumstoffe können als Rohprodd. verwendet oder von Beimengungen, wie Sterinen, Wachsen, ungesätt. KW-stoffen, freien Fettsäuren, Ölen, Seifen, befreit werden, z. B. durch Dest., Extraktion, Neutralisation oder Verseifung. Die anfallenden Konzentrate enthalten 25–50% Tocopherol (I) u. werden erforderlichenfalls im Hochvakuum destilliert. Um Verluste an I zu vermeiden, red. man die Chinonverb., die leicht durch Oxydation entsteht, vor oder während der Reinigung usw. zum Hydrochinon, z. B. mit Hilfe von Zn-Staub u. Säure oder Alkali. — Zahlreiche Beispiele erläutern die Gewinnung aus Sojabohnen-, Baumwollöl usw., die Stabilisierung von Schweineschmalz, gehärtetem Fett, Kautschuk u. dergleichen. (F. P. 907 558 vom 25/8. 1941, ausg. 15/3. 1946. A. Priorr. 2/3., 24/8. u. 25/9. 1940.) DONLE. 7879

**Baker Castor Oil Co.**, Jersey City, N. J., übert. von: **Ivor M. Colbeth**, East Orange, N. J., V. St. A., *Katalytische Abspaltung der Hydroxylgruppe aus Glyceridölen, besonders aus Ricinusöl* bei 220–400° in Ggw. von 1–5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch Einw. in weniger als 1 Minute. Dabei wird das Öl in einer dünnen Schicht durch den Reaktionsraum hindurehgeleitet. An Stelle von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> können auch Perschwefelsäure, SO<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>, HCl oder die Na- oder K-Salze, Metalloxyde, z. B. von Al, Ni, Fe, B, Ti u. Si, ferner leicht zersetzbare Ester, z. B. die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Ester des Methyl- oder Butylalkohols, verwendet werden. (A. P. 2 392 119 vom 11/7. 1941, ausg. 1/1. 1946.) M. F. MÜLLER. 7895

**Paul Hoffmeyer**, Marseille, Frankreich, *Gewinnung von geruchsfreiem Talg aus Roh-talg*. Der Roh-talg wird einige Tage in einer Lake, die auf 100 (Teile) W. 40 Salz, 1 Borsäure, 1 Salicylsäure, 1/50 Milchsäure u. 1/1000–3/1000 Diacetyl enthält, eingelagert, anschließend kalt gewässert u. getrocknet. Sodann wird der Roh-talg in einem Wolf zerkleinert, allmählich auf 30–40° erhitzt u. bei 55–60° ausgepreßt. — Zeichnung. (Schwz. P. 240 800 vom 26/5. 1943, ausg. 1/6. 1946. F. Priorr. 12/5., 10/6. u. 26/10. 1942.) LÜTTGEN. 7897

**Heinz Marawske**, Deutschland, *Gewinnung von Ölen oder Fetten und Eiweißstoffen aus den Larven des Mehlwurmes (tenebrio molitor)*, die zerkleinert, 2 Std. im Vakuum bei 150° getrocknet u. dann kalt gepreßt oder im Soxhlet-App. extrahiert werden, usw. Die Larve wird vor der Umwandlung in das Chrysalid verwendet. Als Futter benützt man Weizen-, Roggenkleie, Kartoffeln u. bes. die Blätter von Schilfarten (arundo donax oder arundo fragmitis). — Das anfallende Öl setzt sich zu ca. 21% aus Glyceriden von gesätt. Säuren, zu 58% aus Ölsäure- u. zu 21% aus Linolsäureglyceriden zusammen u. kann für medizin. Zwecke, als Schmiermittel, als Leinölersatz, als sulfoniertes Öl in der Zellwolle-fabrikation u., nach Abscheidung der Fettsäure, als Speiseöl verwendet werden. (F. P. 905 844 vom 13/7. 1944, ausg. 14/12. 1945. D. Priorr. 30/6. 1943 u. 24/1. 1944.) DONLE. 7899

**Sichel-Werke Akt.-Ges.**, Hannover-Limmer, *Seife*, gek. durch Zusatz von Quellstärke u. Alkalisalzen der Celluloseglykolsäure. In bekannter Weise mit Monochloressigsäure behandelte Alkalicellulose wird mit Alaun ausgefällt u. mit W. gewaschen. 100 (kg) der wasserhaltigen Prodd. mit einem Geh. von 20 Trockenstoffen werden mit 20 Kartoffel-stärke verknetet u. mit Soda neutralisiert. Die Paste wird auf über 100° erhitzten Walzen getrocknet u. gemahlen. 5,5 des Trockenprod. werden in 94,5 W. aufgelöst. 100 63%ig. Kernseife werden mit 22 Wasserglas, 8 NaOH (20° Bé) gemischt, auf 70–80° erhitzt u. mit 8 obiger Füllslg. vermischt. (Schwz. P. 237 784 vom 20/5. 1943, ausg. 1/9. 1945.) LÜTTGEN. 7911

**Johann RuldoF Freuler**, Glarns, Schweiz, *Herstellung von Stückseife*. Um die reinigende Wrkg. von Seifen zu erhöhen, wird in das Seifenstück eine flache Bimssteinplatte eingearbeitet. — Zeichnung. (Schwz. P. 240 999 vom 18/12. 1944, ausg. 1/6. 1946.) LÜTTGEN. 7911

**Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges.**, Radebeul-Dresden, *Schwimmseife*. Fettsäure wird mit Dioxodisiloxan (I) in Mengen von mehr als 1% vermischt u. anschließend verseift. — 200 g synthet. Fettsäure werden in geschmolzenem Zustand mit 5 g I vermischt, mit 39 g NaOH, in 100 g W. gelöst, verseift u. kurz vor dem Erstarren mit weiteren 5 g I vermischt. Das Prod. wird in üblicher Weise verformt. Seine D. ist ca. 0,75. (Schwz. P. 237 783 vom 25/1. 1943, ausg. 1/9. 1945. D. Prior. 24/1. 1942.) LÜTTGEN. 7911

**Ernst Waldesbühl, Pratteln**, Schweiz, *Mit Mineralstoffen gefüllte Seife*. Eine fl., koll. Mineralstoffsuspension wird zu mindestens einem Teil des zu verseifenden, in fl. Zustande befindlichen Fettansatzes gegeben u. dieser verseift. — 300 g Lehm, Mahlfeinheit Sieb Nr. 180–220, werden mit 852 geschmolzenen Kernfettsäuren vermischt u. die Mischung mit 550 g 22%ig. NaOH verseift. Ausbeute: 1700 g Kernseife mit 50% Fettsäuren, 18% Füllung u. 25% Wasser. (Schwz. P. 234 724 vom 16/3. 1942, ausg. 16/2. 1945. Zusatz zu Schwz. P. 228 652; C. 1944. II. 809.) LÜTTGEN. 7911



Adolf Suter, Rüslikon, Zürich, Schweiz, *Herstellung von feinen Pulvern aus kristallwasserhaltigen Stoffen, besonders sodahaltigen Seifenpulvern*. Um das Zusammenbacken des Pulvers zu verhindern, wird das in üblicher Weise durch Sprühtrocknung gewonnene Pulver einer „Nachreifung“ unterworfen, indem man es über gestaffelt übereinander angeordnete geeignete Prallflächen im Zickzackweg hinabgleiten läßt. — Zeichnung. (Schwz. P. 242 848 vom 10/3. 1945, ausg. 16/11. 1946.) LÜTTGEN. 7911

I. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Fettsäurearylhidrazidsulfonsäuren*. Man kocht 30 (Teile) Palmkernfettsäure- $\beta$ -phenylhydrazid mit 11 Buttersäurechlorid in Bzl. bis zum Aufhören der HCl-Entw. u. dampft ein; 20 dieses Prod. werden in 20 konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst, bei 5–10° langsam mit 20 rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (26% SO<sub>3</sub>) u. dann mit 20 Oleum (66%ig.) versetzt 6 Std. bei 10–20° gerührt, auf Eis gegossen, abgetrennt, mit NaOH neutralisiert u. eingedampft. *Na-Salz*: helles Pulver, zeigt vorzügliches Emulgier- u. Lösevermögen für Kalkseife u. *Waschvermögen*. — Ein analoges Prod. entsteht bei Verwendung von Benzoylchlorid. (Schwz. PP. 242 985, 242 986, vom 3/3. 1944, ausg. 1/11. 1946. Zusatz zu Schwz. P. 217 226; C. 1943. I. 798.) LANGER. 7913

Henkel & Cie., G. m. b. H., Düsseldorf, *Härtebeständige Waschmittel (I)* erhalten als Zusatz mindestens ein in W. lösl. Salz einer hochmol. Polyuronsäure (II). Als I sind zu nennen: Salze von Schwefelsäureestern der Öle, Fette oder Wachse, deren Fettsäuren bzw. deren Ester, ferner in W. lösl. S- oder P-Estersalze von höhermol. Alkoholen oder Olefinen, höhermol. Reste enthaltende quaternäre Ammoniumverb. u. a. mehr. Außer I können auch noch andere Zusatzstoffe, wie Alkaliborate, -phosphate, Bleichmittel sowie Stabilisatoren u. dgl., zugesetzt werden. II findet sich in Pflanzenschleimen, Meerestalg oder Tang. Die Zusatzmenge von Salzen der II beträgt 1% u. weniger bis 10% oder mehr. II kann als freie Säure zugesetzt werden, wenn überschüssiges Alkali vorhanden ist. (Schwz. P. 233 829 vom 14/1. 1943, ausg. 1/12. 1944. D. Prior. 30/3. 1942.) G. KÖNIG. 7913

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt/Main, Deutschland, *Wasch- und Bleichmittel für Textilien* enthalten mindestens ein Waschmittel (I), dessen wss. Lsgg. p<sub>H</sub>-Werte von nicht mehr als 7 geben u. mindestens ein O-abgebendes Bleichmittel, wie Perborat, Percarbonat, Percarbamid, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, in solchen Mengen, daß beim Lösen die p<sub>H</sub>-Werte der Flotten zwischen 6 u. 7 liegen. Als I finden Verwendung: Fettalkoholsulfonate, Fettsäurekondensationsprod., in Mengen von 60–85%. Die Mischung kann noch Stabilisatoren (Kieselsäuresole) u. noch andere bekannte Zusätze enthalten. (Schwz. P. 234 573 vom 21/8. 1941, ausg. 1/2. 1945. D. Prior. 2/9. 1940.)

G. KÖNIG. 7913

Charles Amaury, Frankreich, *Festes Reinigungsmittel*. Cycl. KW-stoffe, wie Naphthalin, werden zunächst alkyliert, dann sulfoniert u. die Reaktionsprod. mit einer Verb. neutralisiert, deren Überschub in dem Reinigungsmittel als Füllstoff verbleiben kann, z. B. Bentonit. Man verfährt dabei z. B. wie folgt: 100 kg Naphthalin u. 125 kg Butylchlorid werden in einem Autoklaven auf 200° erhitzt, bis der Druck auf 40 at gestiegen ist. Dann wird das Gemisch 2 Stdn. lang entgast u. anschließend bei 15 mm Druck dest., bis 150 kg zurückbleiben. Diese werden sulfoniert u. mit so viel 35%ig. Sodalsg. u. Bentonit versetzt, daß das Endprod. 1500 kg wiegt. Es hat die Konsistenz, Schaumwrkg. u. Reinigungskraft wie Seife. (F. P. 904 026 vom 30/11. 1943, ausg. 24/10. 1945.) KALIX. 7917

Robert Forget, Frankreich, *Herstellung von Bohnerwachs und dergleichen*. Man setzt den Materialien die plast., durch Oxydation von Kork erhältlichen, braun gefärbten u. bei ca. 100° fl. werdenden Massen zu. Werden diese verseift, so wirken sie als Emulgiermittel. — Beispiele. (F. P. 902 794 vom 18/3. 1944, ausg. 12/9. 1945.) DONLE. 7927

## XVIIIa. Holz. Cellulose. Zellstoff. Papier. Papierdruck. Celluloid. Linoleum.

Phrix-Arbeitsgemeinschaft, Hamburg, *Herstellung aschearmer Zellstoffe, besonders aus Einjahrespflanzen*. Das bekannte Verf., den Geh. an Asche eines Zellstoffs, vornehmlich aus Einjahrespflanzen, durch Behandeln des Zellstoffs mit Säure nach dem Bleichen herabzusetzen, wird dahin abgeändert, daß die Behandlung mit Säure (HCl) am ungebleichten Zellstoff vorgenommen wird. Auf diese Weise wird außerdem eine erhebliche Verkürzung der Waschbehandlungszeit erzielt. Die Sortierung des Zellstoffs wird vorteilhaft bei einem p<sub>H</sub> 5,5–6,5 vorgenommen. (Schwz. P. 236 395 vom 10/8. 1943, ausg. 16/6. 1945. D. Prior. 17/11. 1942.) E. PETERSEN. 7957

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt/Main, *Bleichen von Zellstoff*. Das Rohmaterial wird — gegebenenfalls nach einer Vorbehandlung mit elementarem Cl, das im Bad selbst aus Hypochlorit u. HCl erzeugt werden kann — bei Raumtemp. oder mäßig erhöhter Temp. im offenen Holländer einer Chloritbleiche mit einer so beschränkten Menge an Chlorit u. einer entsprechenden Menge an Säure unter-

worfen, daß das entstehende  $\text{ClO}_2$  in einem Zeitraum von nicht mehr als 2 Std. von den Inkrusten des Rohmaterials verbraucht wird. Das Gut wird dann — zweckmäßig nach einer Zwischenwäsche — mit Hypochlorit fertig gebleicht. (Schwz. P. 235 778 vom 9/6. 1942. ausg. 16/5. 1945. D. Prior. 6/8. 1941.) E. PETERSEN. 7957

**Comercial Papeleria Torras Soc. An.**, Spanien, *Gewinnung von Lignin aus Abwässern der Cellulosefabrikation*. Die Abwässer werden in größerer Menge gesammelt u. so lange Verbrennungsgase aus der Dampfkesselheizung eingeleitet, bis das gesamte Na in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u.  $\text{NaHCO}_3$  umgesetzt ist. Dabei fallen 90% des Lignins aus. Das Filtrat wird in der üblichen Weise wieder in eine Ätznatronlg. umgewandelt u. zur Cellulosegewinnung wiederverwendet. (F. P. 910 304 vom 20/4. 1945. ausg. 4/6. 1946.) KALIX. 7967

**Colgate-Palmolive-Peet Co.**, Jersey City, N. J., übert. von: **Joseph A. V. Tuck jr.** und **John Ross**, New York, N. Y., V. St. A., *Selektive Hydrierung von Tallöl* kann genauere Einhaltung bestimmter Temp.- u. Druckbedingungen u. Verwendung von Kieselsgur mit 9—15, vorzugsweise 14% Ni als Katalysator erreicht werden. Bei 50—70° u. 600 lbs/sq.in. Druck erhält man z. B. Monoolefinsäuren, bes. Ölsäure u. ihre Isomeren, bei 80—90° Stearinsäure, bei 140° Harzsäuren, u. bei 155—165° werden die unverseifbaren Anteile hydriert. Man mischt z. B. 1000 (Gewichtsteile) Tallöl mit 35 Ni-Katalysator, evakuiert die Luft aus dem Autoklaven, läßt  $\text{H}_2$  mit einem Druck von 650 lbs/sq.in. ein u. steigert die Temp. um je 3° innerhalb von 5 Minuten. Wenn kein  $\text{H}_2$  mehr absorbiert wird, ist die Rk. beendet. Bei Anwendung von 65° als höchste Reaktionstemp. erhält man aus einem Ausgangsprod. mit der SZ. 138 ein Endprod. mit der SZ. 132. (A. P. 2 389 284 vom 5/7. 1940. ausg. 20/11. 1945.) KALIX. 7967

**Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für Elektrochemische Industrie G. m. b. H.** (Erfinder: **Paul Ernst**, **Matthias Thoma** und **Hugo Zobelein**), Deutschland, *Veresterung von Cellulose*. Das Verf. des Hauptpatents (Veresterung mit Fettsäureanhydriden in Ggw. von  $\text{ZnCl}_2$  u. nicht mehr als 1% von Salzen der Fettsäuren bei 54—60°) wird in der Weise abgeändert, daß mehr als 1%, zweckmäßig 5—20%, von Salzen der Fettsäuren benutzt werden, wobei die Temp. auf über 60° gesteigert werden kann. Z. B. erwärmt man ein Gemisch von 100 (Teilen) *Baumwoll-Linters*, 230 *Essigsäureanhydrid*, 130 *Eisessig*, 130  $\text{ZnCl}_2$  u. 17  $\text{Zn}$ -Acetat 4 Stdn. auf 65—68°. Es entsteht *Cellulosetriacetat* mit 61.5—62,2% Acetatgehalt. (F. P. 52 980 vom 29/6. 1943. ausg. 27/8. 1945. D. Prior. 9/7. 1942. Zusatz zu F. P. 878 350; C. 1943. I. 2764.) NOUVEL. 7971

\* **James W. Fisher**, *Celluloseester von organischen Säuren*, die noch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Reste enthalten, werden stabilisiert, indem man einem Gemisch von W. u. Esterlösungsm. so viel Neutralisierungsmittel zuführt, daß der Geh. an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 0,5—1% herabgesetzt wird. Dann läßt man das Gemisch einige Zeit stehen. (E. P. 574 106, ausg. 20/12. 1945.) KALIX. 7971

**Schering Akt.-Ges.**, Deutschland, *Wärmestabilisierung von Celluloseestern*. Zur Erhaltung ihrer mechan. Eigg. bei Temp. über 100° werden Folien u. Fäden aus Celluloseestern Ketone mit hohen Kpp., z. B. Naphthylketone, zugesetzt. Bes. geeignet sind *Phenyl-naphthylketon*, *Benzyl-naphthylketon* u. *Methyl-β-naphthylketon* (I). Man setzt z. B. einer Cellulosetriacetatfolie mit einer Viscosität von 65 Sek. nach OSTWALD 20% I zu. Die Viscosität beträgt nach 4tägiger Einw. von 150° 61 Sek., nach 8 Tagen 52 Sek., ohne diesen Zusatz nach 4 Tagen nur noch 2 Sekunden. (F. P. 896 633 vom 20/7. 1943. ausg. 27/2. 1945. D. Prior. 11/7. 1942.) KALIX. 7971

**Soc. Industrielle de la Cellulose (Sidac), Soc. An.**, Belgien, *Guthaftende hydrophobe Überzüge auf hydrophilen Folien* stellen dünne Schichten dar, die durch Auftragen von Lsgg. von Triazinharzen in organ. Lösungsm. zusammen mit Härtungsmitteln erzeugt worden sind. Geeignete Harze sind z. B. *Melamin*- u. *Annelin-Formaldehyd-Kondensationsprod.*, die durch Alkohole, bes. Butanol, modifiziert worden sind u. einen Zusatz von wasserabstoßenden Stoffen, wie Wachs oder Paraffin, haben. In Mengen von 0,01—0,2 g auf 1 m<sup>2</sup> kann eine solche Harzschicht auch als Haftschrift für andere hydrophobe Überzüge dienen. Diese Harzlgg. eignen sich bes. zum Auftragen auf hydrophile Folien aus regenerierter, schwach veresteter u. verätherter Cellulose u. Polyvinylalkohol. Eine geeignete Lsg. erhält man z. B. durch Erhitzen von 1100 (Teilen) Melamin, 43  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  u. 320 40% ig. Formaldehyd auf dem Wasserbade, Mischen des trocknen Reaktionsprod. mit 8000 Butanol, 800 Toluol u. 72,6 Phthalsäureanhydrid, Abdest. des W. im Vakuum u. Lösen des Reaktionsprod. in einem organ. Lösungsmittel. (F. P. 911 157 vom 29/5. 1945. ausg. 1/7. 1946. Belg. Prior. 19/2. 1944.) KALIX. 7971

**American Cyanamid Co.**, New York, N. Y., übert. von **Walter M. Thomas**, Stamford, Conn., V. St. A., *Aufarbeitung von Abfällen aus wasserfestem Papier*. Abfälle von Papierarten, die mit *Melamin*-, *Harnstoff*- oder *Thioharnstoffharzen* wasserfest gemacht worden sind, können leicht in Einzelfasern aufgelöst werden, wenn man sie in einer wss. 1—10% ig.,



vorzugsweise 3% ig., *Alaun*-Lsg. mit dem  $p_H$ -Werte von 4,5—5 in 0,6% ig. Suspension bei 130—180° F (54,4—82,2° C)  $\frac{1}{2}$ —1 Stde. lang erhitzt. An Stelle von Alaunlsg. können auch Mineralsäuren u. saure Salze, wie Bisulfite, verwendet werden. (A. P. 2 394 273 vom 1/1. 142, ausg. 5/2. 1946.) KALIX. 7975

\* **Standard Electric A. S.**, „*Veresterung*“ von Papier. Das Papier wird 5—30 Min. bei 100—120° mit einer *Carbonsäure* mit 2—5 C-Atomen behandelt, wodurch die Wasserbeständigkeit erheblich steigt. Man verwendet z. B. dazu eine Lsg., die 30% *Eisessig*, 7,5% *Essigsäureanhydrid*, 60% *Toluol* u. 2,5%  $ZnCl_2$  enthält. (N. P. 67 814, ausg. 8/5. 1945.) KALIX. 7987

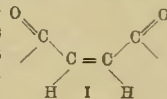
**La Cellophane**, Frankreich, *Auftragen von hydrophoben Schichten auf hydrophile Folien*. Zur Verbesserung der Haftfestigkeit von hydrophoben Schichten, z. B. solchen aus Nitrocellulose, auf hydrophile Folien, z. B. aus regenerierter Cellulose, auch in Ggw. von W., wird auf die Folien zunächst eine Haftschrift aus wasserlöstl. *Äthyleniminpolymeren* aufgetragen, die z. B. nach dem Verf. des D. R. P. 665 791 (C. 1938, II. 4356) hergestellt worden sind. Den Auftragungslsgg. können außerdem Weichmacher, Harze, Netznittel u. ähnliche Stoffe zugesetzt werden. Man behandelt z. B. eine Folie aus regenerierter Cellulose mit einer wss. Lsg., die 1% I u. 5% Glycerin enthält, trocknet bei 100° u. trägt dann eine hydrophobe Schicht aus 10 (Teilen) Nitrocellulose, 6,8 Dammarharz, 0,8 Hartparaffin, 2,4 Trikresylphosphat, 62 Äthylacetat, 27 Toluol u. 9 Butylacetat auf. (F. P. 904 528 vom 23/5. 1944, ausg. 8/11. 1945. D. Prior. 24/5. 1943.) KALIX. 7995

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., übert. von: William L. Hyden und James A. Mitchell, Kenmore, N. Y., V. St. A., *Wasserfeste Schicht*. Wasserfeste Überzüge aus durchsichtigem, nichtfaserigem Material, wie *Cellophan*, werden dadurch klebend gemacht, daß ihnen 1,2-Dihydronaphthalinpolymere (I), die in organ. Lösungsmitteln unlösl. sind u. eine Höchstlängenausdehnung von 0,1—3,0  $\mu$  aufweisen, einverleibt werden. — Ein Celluloseacetatfilm wird z. B. überzogen mit einer Lsg. von 0,4 (Teilen) I, 94,0 der polymeren Verb. von Methacrylsäurebutylester, 6,0 Paraffin (F. 60°) u. 730 Toluol. (A. P. 2 388 326 vom 27/1. 1943, ausg. 6/11. 1945.) M. F. MÜLLER. 7995

**Società del Linoleum**, Italien, *Herstellung eines Bindemittels für Linoleum*. Man behandelt *Tomatenschalen* mit Alkali u. extrahiert harzartige Stoffe, die beim Ansäuern ausfallen. Der extrahierte Rückstand wird neutralisiert. Man erhält ein schmutziges gelbliches Produkt. — Man suspendiert 100 kg des Rückstands in der 3fachen Wassermenge u. neutralisiert mit 5 kg Handelschlzsäure (19—20° Bé) bis zu einem schwachen Säureüberschuß. Man trennt die Fl. ab u. polymerisiert gegebenenfalls in Ggw. von Harzen, wie Kolophonium, durch Erhitzen. Man erhält eine braune, leichte u. klebende thermoplast. Masse. Diese M. dient als Bindemittel als Ersatz für Linoxyn. (F. P. 895 548 vom 16/6. 1943, ausg. 26/1. 1945. It. Prior. 17/6. 1942.) PANKOW. 7999

### VIIIb. Textilfasern.

**Ciba Akt.-Ges.**, Basel, Schweiz, *Herstellung eines neuen  $\alpha,\beta$ -Di-[benzimidazolyl-(2)]-äthylens*. Man läßt o-Phenylendiamin mit einer Verb. der Formel I, z. B. Maleinsäure, unter Ausschluß von Sauerstoff bei 120—200° reagieren. Oder man kondensiert 1,2-Nitroaminobenzol mit einem Fumarsäuredihalogenid zum Fumarsäuredi-(o-nitranilid), red. die  $NO_2$ -Gruppen zu  $NH_2$ -Gruppen u. erhitzt das erhaltene Produkt. Schließlich kann man auch o-Phenylendiamin mit Fumarsäure u. einer wss. Lsg eines nicht oxydierend wirkenden Halogenwasserstoffs, z. B. HBr, auf ca. 100° erhitzen. Das neue Prod. ist ein helles Pulver, unlösl. in W. u. in den üblichen organ. Lösungsmitteln. Verwendung als opt. Bleichmittel. — Ein neues  $\alpha,\beta$ -Di-[isopropylbenzimidazolyl-(2)]-äthylens erhält man, wenn man Isopropylphenylendiamin-(1,2) mit Fumarsäure unter Ausschluß von Sauerstoff auf 120—200° erhitzt. Die neue Verb. ist gleichfalls ein fast farbloses Pulver, das, in A. gelöst, im UV-Licht fluoresciert u. auch als opt. Bleichmittel verwendet werden kann. (Schwz. PP. 240 109, 240 110, 240 111 u. 240 112 vom 23/12. 1942, ausg. 16/3. u. 1/4. 1946. Zusätze zu Schwz. P. 238 148.) BRÖSAMLE. 8027



**Ciba Akt.-Ges.**, Basel, Schweiz, *Herstellung eines neuen Benzimidazolderivates*. 6,6 (Teile) 2-Methylbenzimidazol werden mit 16 Benzaldehyd-2,4-disulfonsaurem Na u. 0,1 B(OH)<sub>3</sub> verrieben u. auf 180—185° erhitzt. Das erhaltene *Di-Na-Salz*, dessen wss. Lsg. im UV-Licht blauviolett fluoresciert, dient als *Textilhilfs-*, z. B. opt. *Bleichmittel*. (Schwz. P. 238 842 vom 23/12. 1942, ausg. 16/11. 1945.) MÜLLER-MEININGEN. 8027

**Vereinigte Glanzstoff-Fabriken Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung capillarer Kondensationsprodukte*. Man erhitzt Mono- oder Polynitroverb. mit aliph. Aminen, zweckmäßig in Ggw. von alkal. Katalysatoren, wie  $K_2CO_3$ , bis man an der übergelassenen Menge

W. erkennt, daß der gewünschte Kondensationsgrad erreicht ist. Die aus Mono- oder Polynitroparaffinen u. Diaminen erhältlichen Prodd. sind bas. Substanzen, die mit HCl klare Lsgg. geben. Die Lsgg. haben stark capillarakt. Eigg., so daß die Prodd. als *Netz-, Schaum-, Reinigungs-, Emulgier-, Dispergiemittel* verwendet u. auch bei der *Viscose-seidefabrikation* der Spinnlsg. oder dem Fällbad zugesetzt werden können. — Z. B. hält man 34 g *1-Octylamin* mit 42 g *1-Nitrooctan* u. 1 g  $K_2CO_3$  zunächst 1 Std. im  $N_2$ -Strom bei 80—120°. Bei 120° setzt die Rk. unter Wasserabspaltung ein. Zur Beendigung der Kondensation erhitzt man dann auf 140—145° u. setzt die Behandlung 4 Std. fort. Braunes Öl, für Spinnlsgg. geeignet. — Weitere Beispiele für die Rk. von 80 g *Nitrooctan* mit 29 oder 58 g *Hexamethyldiamin* (I); von 120 g *Polynitrooctangemisch* mit 68 g I. (F. P. 901 432 vom 21/1. 1944, ausg. 26/7. 1945. D. Prior. 6/11. 1942.) DONLE. 8029

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt/Main, *Melamin-Kondensationsprodukt* (I). 126 (kg) Melamin werden mit 243 neutralisiertem 37%ig. Formaldehyd (II) bei 70° gelöst. Man läßt 49,7 Triäthanolamin bei 60° einlaufen, hält 10—15 Min. bei 75°, versetzt mit 81 II, rührt 20 Min., kühlt ab. — *Textilhilfsmittel*. (Schwz. P. 234 930 vom 17/2. 1942, ausg. 1/3. 1945. D. Prior. 7/3. 1941. Zusatz zu Schwz. P. 229 608; C. 1944. II. 1340.) LANGER. 8029

I. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Quaternäre Alkyl- bzw. Aralkylacylcyanunguandine* (I) erhält man durch erschöpfende (bis zur Wasserlöslichkeit führende) Alkylierung bzw. Aralkylierung von I, die einen höhermol. Acylrest enthalten. Die I erhält man durch Acylieren von Dieyandiamid mit Carbonsäuren bzw. ihren reaktionsfähigen Deriv. u. anschließende Alkylierung bzw. Aralkylierung. — Beispiel: 36,5 (Teile) methyliertes Stearoylcyanunguandin, erhalten durch Umsetzen von 175 Stearoylcyanunguandin in 600 Chlorbenzol mit 126 Dimethylsulfat u. 106 Soda, werden mit 14,5 Dimethylsulfat  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Std. auf 90—95° erhitzt, man erhält eine braune, wachsartige M., die klar in W. lösl. ist. — Verwendung als *Textilhilfsmittel, Netzmittel, Weichmachungsmittel* bes. für Cellulosefasern. (Schwz. P. 234 581 vom 8/5. 1940, ausg. 1/2. 1945.) KRAUSS. 8029

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *N-d-Sorbityl-N-(p-lauroylaminophenyl)-amin*. Eine Verb., der diese Konst. vermutlich zukommt, entsteht beim Kochen von 35 (Teilen) p-Aminolaurinsäureanilid mit 21,7 d-Glucose, 360 Vol. Methanol u. 40 W. bis zur Lsg., Schütteln mit  $H_2$  u. einem Ni-Katalysator bei 90—95° u. 20 at. Fast farbloses Pulver. — Verwendung als *Netzmittel*. (Schwz. P. 243 331 vom 29/3. 1944, ausg. 16/12. 1946.) LANGER. 8029

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung einer neuen Base. 7* (Teile)  $CH_3COONH_4$  u. 14,1 Stearinsäureamid, gelöst in 10 Eisessig, werden unter Rühren mit 5 Paraformaldehyd versetzt. Temp. steigt auf 95°. Es wird 10—15 Min. auf 90—100° gehalten, bis eine Probe mit wenig  $HCOOH$  in W. klar lösl. ist. Der Eisessig wird im Vakuum abdest., der Rückstand mit W. verrührt, alkal. gestellt, filtriert, gewaschen u. getrocknet. Die Base ist eine farblose, feste, fettige Masse. In organ. Lösungsmitteln leicht löslich. Das Formiat ist in W. leicht lösl., Zers. beim Kochen. Noch rascher spalten sich die Salze mit Mineralsäuren in der Wärme. Verwendung der Salze als *Textilhilfsmittel*, z. B. Weichmachungsmittel. (Schwz. P. 233 329 vom 26/3. 1943, ausg. 16/10. 1945.)

v. SCHILLER. 8029

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Stearinsäure-N-methylolamidderivat* (I). Man löst 4 (Teile) Guanidinnitrat in 20 heißem Eisessig (oder Dioxan, Aceton), versetzt mit 9 Stearinsäure-N-methylolamid, rührt 3 Std. bei 80—85°, kühlt, trennt, dampft das Filtrat ein. I ist fast farblos, fest, die wss. Lsg. schäumt. Verwendung als *Textilhilfsmittel, Weichmachungsmittel*. (Schwz. P. 233 330 vom 27/4. 1943, ausg. 16/10. 1945.)

v. SCHILLER. 8029

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Überzügen und Imprägnierungen*. Man bringt auf die zu überziehenden bzw. zu imprägnierenden Stoffe, bes. auf Textilgut, wie Baumwolle, Leinen, Stapelfaser, Kunstseide, Wolle, Seide, Zellwolle, die zu Fäden, Strängen oder Geweben verarbeitet sein kann, ferner auf Papier, Pappe, Holz, Kunststoffe, Leder usw. eine 0,5—5%ig. wss. Lsg. von Harzen mit salzartigen Gruppen, entfernt hierauf von dem Gut die überschüssige Imprägnier-Fl., trocknet gegebenenfalls u. schreitet schließlich zur Unlöslichmachung der harzigen Schicht, welche sich auf dem Gut gebildet hat. Dieser letztere Vorgang erfolgt durch Behandlung mit Lsgg. von Basen, wie Oxide oder Hydroxyde von Alkali-, Erdalkali- oder Erdmetallen, oder mit Lsgg. von starken organ. Basen. Erscheint diese Behandlung nicht hinreichend, so kann man noch eine Formaldehydbehandlung anschließen oder organ. Radikale mit hohem Mol.-Gew., z. B. durch Acylierung oder durch eine Rk. mit Isocyanaten, einführen. Eine weitere Möglichkeit der Unlöslichmachung besteht darin, daß man die zuvor imprägnierten Stoffe durch Bäder zieht, welche lösl. Salze von Säuren, z. B. Alkalisulfate, -chlorate, -perchlorate u. -phosphate, fettsaure Salze, wasserlösl. organ. Schwefelsäure-



u. Sulfonsäureester u. a. anionakt. Waschmittel, enthalten, die mit den bas. Harzen unlösl. Salze liefern. — Z. B. löst man in 1000 (Gewichtsteilen) W. 15 konz. HCl u. 20 eines durch Kondensation von 1 Mol Guanylarnstoffsulfat, 1 Mol Guanylarnstoffchlorid u. 4 Mol Formaldehyd gewonnenen Harzes u. behandelt damit Glanzseide oder Stapelfaser 15 Min. bei 50°, preßt hierauf ab u. läßt die Ware bei 50° ein 2. Bad passieren, welches 20 Ba(OH)<sub>2</sub> in 1000 W. enthält. Auf der so behandelten Ware zeigt sich ein Matteeffekt, sie ist fälliger u. weicher im Griff u. absol. widerstandsfähig in der Wäsche. (F. P. 903 934 vom 3/5. 1944, ausg. 22/10. 1945. D. Prior. 8/7. 1939.) PROBST. 8037

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.,** Deutschland, *Äthylenpolymerisation*. Das Verf. des Hauptpatents (Polymerisation von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> allein oder in Mischung mit andern polymerisierbaren Verbb. in wss. Emulsion in Ggw. von O<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub>-abgebenden Stoffen bei erhöhter Temp.) wird in der Weise ausgeführt, daß, zumindest im Anfang, alkal. Rk. innegehalten wird. Die Polymerisation erfolgt dann schneller. Auch braucht man kein bes. reines C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> zu benutzen u. kann in Eisengefäßen arbeiten. Z. B. preßt man in ein Gemisch von 5 kg W., 5 g Ölsäure, 2 g KOH, 20 g K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> u. 5 g Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bei 15—20° so viel C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, daß der Druck 70 at beträgt (p<sub>H</sub> 9,6) u. erhitzt 3 Stdn. auf 120—125°, wobei der Druck auf 140 at steigt. Es entsteht eine wss. Dispersion von 5% *Polyäthylen*, das die Konsistenz eines weichen Wachses besitzt. Statt Ölsäure können Fettsäuren aus der Oxydation von Paraffin oder hochmol. aliphat. Sulfonsäuren verwendet werden. *Imprägnier- u. Überzugsmittel* für Faserstoffe. (F. P. 52 763 vom 22 /2.1943, ausg. 1/6. 1945. D. Prior. 9/1. 1942. Zusatz zu F. P. 865 762; C. 1942. I. 2830.) NOUVEL. 8037

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.,** Deutschland, *Stickstoffhaltige Kondensationsprodukte*. Das Verf. des Hauptpatents (Umsetzung von Alkylenimininen mit Aldehyden oder Ketonen) wird unterhalb 20° ausgeführt. Z. B. versetzt man eine Lsg. von 90 (Teilen) *Äthylenimin* in 150 Ae. bei 10° mit einer Lsg. von 116 *Propionaldehyd* in 150 Ae., verjagt den Ae. u. dest. das Reaktionsprod., das bei 84° in 82% ig. Ausbeute als farblose, viscose, in W. lösl. Fl. übergeht. Andere geeignete Ausgangsstoffe sind *1,2-Propylenimin* u. *1,2-Butylenimin*, sowie *Acetaldehyd*, *Butyraldehyd*, *Önathol* u. *Benzaldehyd*. Man kann die Reaktionsprodd. auf Textilstoffe auftragen u. sie dann polymerisieren, wobei *Imprägnierungen* in fester Form entstehen. (F. P. 52 592 vom 3/11. 1942, ausg. 30/4. 1945. D. Prior. 9/12. 1941. Zusatz zu F. P. 810 395; C. 1937. II. 1665.) NOUVEL. 8037

**American Cyanamid Co.,** New York, N. Y., übert. von: **Herbert J. West**, Riverside, Conn., V. St. A., *Imprägnierungsmittel für Textilien und Papier* stellen niedrigmol. *Diälylätber* von *Dimethylolharnstoff* dar. Sie können in 100% ig. Ausbeute durch Rkk. zwischen Dimethylolharnstoff (I) u. Methanol oder A. bei Temp. unter 30° u. p<sub>H</sub>-Werten unter 4,0 erhalten werden, wobei Säuren zugesetzt werden, die nach beendeter Rk. durch Ba oder Ca wieder ausfällbar sind, z. B. H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Man rührt z. B. ein Gemisch aus 100 g I, 200 g Methanol u. 0,33 g H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, bis eine klare Lsg. entstanden ist. Die Säure wird als BaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ausgefällt, abfiltriert u. die Lsg. auf eine Konz. von 50—60% eingedampft. Sie kann in dieser Form verwendet werden; krist. *I-Dimethylätber*, F. 90 bis 95°, erhält man durch Zugabe von Toluol zur konz. Lsg. u. Abdest. von W. u. überschüssigem Methanol. (A. P. 2 397 825 vom 26/7. 1941, ausg. 2/4. 1946.) KALIX. 8037

**National Oil Products Co.,** Harrison, N. J., übert. von: **Donald Price**, New York, N. Y., und **Rolston L. Bond**, Cranford, N. J., V. St. A., *Wasserdichtmachen von Textilien* wird mit *Aminomethylenderiv.* des *Salicylamids* ausgeführt. Diese werden durch Kondensation von Salicyl-N-alkylamiden mit bis zu 22 C-Atomen in der Alkylkette, sek. Aminen u. Formaldehyd hergestellt. Man erhitzt z. B. 213 g Salicyloctadecylamid, 40 g Diäthylamin u. 46 g 37% ig. CH<sub>2</sub>O 5 Stdn. auf 60°, wobei *Diäthylaminomethylen-N-octadecylsalicylamid* entsteht. Bei Änderung der Mengenverhältnisse der Ausgangsprodd. bildet sich *Bis-(diäthylaminomethylen)-N-octadecylsalicylamid*. Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen entstehen: *Bis-(dimethylaminomethylen)-N-octadecylsalicylamid*, F. 62—64°, *Diäthylaminomethylen-N-tetradecylsalicylamid*, *Diallylaminomethylen-N-tetradecylsalicylamid*, *Dibutylaminomethylen-N-octadecylsalicylamid* u. *Bis-(dimethylaminomethylen)-N,N-di-octadecylsalicylamid*. Die Verbb. werden in Essigsäure gelöst auf die Textilien aufgetragen. (A. P. 2 385 940 vom 15/7. 1943, ausg. 2/10. 1945.) KALIX. 8037

\* **I. R. Geigy Akt. Ges.,** Basel, Schweiz, *Wasserfestmachen von Cellulosefasern und den daraus erhältlichen Erzeugnissen*. Cellulosefasern u. -textilstoffe macht man wasserabstoßend durch Behandeln mit einer sauren Lsg. eines wasserlösl. Kondensationsprod. aus einer Harnstoff- oder Guanidinverb. mit der Konfiguration >N C(:O)N < (oder =NH) u. HCHO. Die Behandlungslsg. soll außerdem ein Salz eines Metalles der II., III. oder IV. Gruppe des Period. Syst. enthalten. Das wasserlösl. Kondensationsprod. wird auf den Fasern durch Erhitzen der letzteren auf eine hohe Temp. unlösl. gemacht.

Man behandelt das so imprägnierte Fasergut mit dem wasserlösl. Sol einer Carbonsäure mit einem aliph. oder alicycl. Rest von hohem Mol.-Gew. mit mehr als 11 C-Atomen nach. (E. P. 571 919, ausg. 14/9. 1945.)  
RAETZ. 8037

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.,** Frankfurt a. M., *Herstellung von Dialysemembranen.* An Stelle von Membranen aus reiner Baumwolle, wie sie in der Kunstseidenindustrie für die Reinigung von Alkalilaugen durch Dialyse verwendet werden, lassen sich auch Membranen aus synthet. Fasern nach entsprechender Vorbehandlung benutzen. Diese besteht darin, daß man die Quellfähigkeit der Fasern durch Einw. von  $\text{CH}_2\text{O}$  in Ggw. von Säuren oder sauren Salzen, wie  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  oder  $\text{FeCl}_3$ , stark herabsetzt u. sie außerdem mit Salzen von Metallen tränkt, die mit Alkalilaugen unlösliche Hydroxyde bilden. Diese Behandlung muß unmittelbar nach Herst. der Fasern oder Fäden erfolgen, wenn sie noch feucht sind, nicht erst nach der Verarbeitung zu Gewebe oder Filz. (F. P. 899 803 vom 16/11. 1943, ausg. 12/6. 1945. D. Prior. 31/5. 1943.)  
KALIX. 8071

\* **Courtaulds Ltd.,** Horace J. Hegan und John H. Givens, *Kunstfasern.* Kunstfasern, -fäden, -filme usw. stellt man her, indem man die wss. Lsg. eines Alkalimetallalginates, wie Ammoniumalginat, die ein feinverteiltes Alkalierdmetallsalz, das in W. weniger lösl. ist als das entsprechende Alkalierdmetallalginat, in Suspension enthält, in ein Spinnbad preßt, das eine Säure enthält, deren Alkalisalze in W. lösl. sind, oder indem man die Spinnlsg. in Luft auspreßt. (E. P. 569 212, ausg. 14/5. 1945.)  
RAETZ. 8073

\* **British Celanese Ltd.,** *Gefärbte Kunstfasern von hoher Zähigkeit.* Gefärbte Fasern von hoher Zähigkeit auf Grundlage von Celluloseacetat erhält man durch Strecken von Celluloseacetatfasern, die frei von hochsd. Lösungsmitteln oder Plastifizierungsmitteln sind u. die ein schwarzes Pigment, wie Kohlenruß, enthalten, bis sie eine Zähigkeit von mindestens 2,5 g pro den. besitzen. Die so erhaltenen gefärbten u. gestreckten Fasern können dann verseift werden, u. man erhält ähnlich gefärbte Fasern wie aus regenerierter Cellulose. Auf diese Weise kann man gefärbte Fasern von im wesentlichen gleicher hoher Zähigkeit wie ähnliche, aber ungefärbte Fasern erhalten. (E. P. 577 718, ausg. 29/5. 1946.)  
RAETZ. 8077

\* **Soc. Rhodiaceta,** *Fäden, Garn, Rohre, Flächengebilde und ähnliches aus Polyvinylchlorid.* Man bringt die gelösten Rohstoffe (in einem Gemisch aus 30—70%  $\text{CS}_2$  u. Aceton gelöste Polyvinylchloride) durch vereinigt Trockenspinnen u. Ausziehen in die gewünschte Form (Prodd. von orientierter Kristallstruktur). (Belg. P. 449 169, ausg. März 1943.)  
RAETZ. 8081

**Soc. Rhodiaceta,** Frankreich, *Verbesserung der Eigenschaften von aus Polyvinyl-derivaten geformten Gebilden.* Zur Verbesserung der Eigg., bes. zur Erhöhung der Lichtbeständigkeit von aus Polyvinylderiv. geformten Gebilden, wie Fasern, Fäden, Bänder, Filme oder Folien, setzt man den Polyvinylderiv. vor, während oder nach ihrer Verarbeitung geringe Mengen an Pyrophosphorsäure (I) oder pyrophosphorsaurigen Salzen zu. — Mischte man sorgfältig 30 (Teile) Polyvinylchlorid, 0,15 I, 35 Aceton u. 35  $\text{CS}_2$  u. verspinn in bekannter Weise, so ist die Festigkeit u. Dehnbarkeit der erhaltenen Fäden bedeutend erhöht. Ein weiteres Beispiel zeigt, daß durch Zugabe von Na-Pyrophosphat (II) ein aus einem Polyvinylderiv. hergestellter Film in seiner Lichtbeständigkeit um das Doppelte höher ist als ein ohne II hergestellter. (F. P. 915 011 vom 3/5. 1945, ausg. 24/10. 1946.)  
ROICK. 8081

\* **Charles Dunbar, Geo. Landells, Charles A. Norris, Richard J. Smith und Imperial Chemical Industries Ltd.,** *Wasserabstoßendmachen von Nylongeweben.* Wasserabstoßende Effekte auf Nylongeweben erhält man durch Behandeln des Gutes mit einem der üblichen wasserabstoßenden Mittel, z. B. einer in der Hitze zersetzbaren quaternären Ammoniumverb. mit langer Kette oder einem Wachs ohne Beimischung eines wasserlösl. oder alkali-lösl. Celluloseäthers, u. Heißkalandern vor oder nach der Anwendung des wasserabstoßenden Mittels. (E. P. 577 433, ausg. 17/5. 1946.)  
RAETZ. 8053

**Spinnstoffwerk Glauchau Akt.-Ges. und Zellwolle- & Kunstseide-Ring G. m. b. H.,** Deutschland, *Verfahren zum Veredeln von synthetisch hergestellten Textilstoffen.* Es wird ein Verf. zum Veredeln von synthet. hergestellten Textilstoffen, vorzugsweise von Fäden oder Fasern aus Superpolyamiden, um ihnen eine runzelige Oberfläche zu verleihen u. gegebenenfalls gleichzeitig ihre hydrophoben Eigg. oder ihre Farbeaffinität zu erhöhen, sie zu animalisieren u. bzw. oder ihnen einen Überzug zu geben, beschrieben. Es besteht darin, daß man beispielsweise die Fäden oder Fasern nach vorhergehendem Strecken u. Quellen mit einer Lsg. oder Dispersion einer einen Überzug bildenden Verb. derart behandelt, daß während der Koagulierung u. Befestigung des Überzuges Gase entwickelt werden. Man behandelt zunächst die ursprünglichen Fäden mit der fraglichen Lsg. oder Dispersion u. läßt sie alsdann durch ein Fällbad laufen, das den Überzug koagulieren läßt, wobei Behandlungsfl. oder -dispersion u. Koagulierbad durch Zusatz von Verb., die



während der Berührung der beiden Fll. an der Grenzfläche Gase bilden, aufeinander abgestimmt sind. Man kann ferner die ursprünglichen Fäden mit einem Überzuge ausrüsten, der während des Trocknens Gase entwickelt. Als geeignete gasabgebende Zusatzstoffe verwendet man zweckmäßig Carbonate oder Bicarbonate, wie Natriumcarbonat oder Ammoniumbicarbonat, oder auch Peroxyde, Persalze oder Persäuren, Hydride, stickstoffabgebende Nitride oder Nitrite, aliph. Diazoverbb. usw. Als Substanzen für die Fadenherst. eignen sich außer Polyamiden beispielsweise auch Polyharnstoffe, Polyurethane, Polyester, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polyacrylsäure, Polyacrylsäureester usw., sowie Gemische aus derartigen Polymerisationsprodd.; auch als Überzugsubstanzen können diese Verbb. verwendet werden, ferner aber auch Verbb., wie Cellulose, Albumine oder Phenol- oder Harnstoff-Formaldehydkunstharze; schließlich können noch Farbstoffe, Mattierungsmittel, Weichmachungsmittel u. dgl. mitverwendet werden. Ausführungsbeispiele erläutern die Erfindung. (F. P. 894 870 vom 22/5. 1943, ausg. 9/1. 1945. D. Prior. 23/5. 1942.)

RAETZ. 8081

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Superpolymeren*. Man erhitzt Dichlorkohlensäureester von Glykolen, die mindestens 4 C-Atome enthalten, ihre Oxygruppen in möglichst weit voneinander entfernten Stellungen, jedenfalls nicht in Nachbarstellungen, tragen u. der allg. Formel HO·R·OH entsprechen, mit Diaminen, die an jedem N-Atom mindestens 1 freies H-Atom aufweisen. R bedeutet einen zweiwertigen, organ. Rest, dessen C-Kette durch Heteroatome, bes. O oder S, unterbrochen u. durch organ. Reste, z. B. Alkyl- oder Alkoxygruppen, substituiert sein kann. An Stelle der Dichlorkohlensäureester lassen sich auch die Dikohlensäureester, welche aus jenen durch Umsetzung mit Alkoholen oder Phenolen entstehen, verwenden. Geeignete Diamine haben die Zus. H<sub>2</sub>N·(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>·NH<sub>2</sub>, wobei x für eine ganze Zahl von 4 bis 10 steht. — Die Polymerisation wird gegebenenfalls in Ggw. eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels u., falls man von Dichlorkohlensäureestern ausgeht, eines säurebindenden Mittels (überschüssigen Diamins) vorgenommen. — Z. B. erhitzt man äquivalente Mengen 1,6-Hexamethylenglykoldiphenylcarbonat, H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>O—CO—O—(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>—O—CO—OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, u. 1,6-Hexamethylendiamin 4—6 Stdn. in Ggw. von Kresol u. unter Ausschluß von Luft am Rückfluß zum Sieden (zweckmäßig in Ggw. von H<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub>), gießt das Prod. in A. u. erhitzt das als farbloses Pulver vom F. 159—160° ausfallende Primärkondensat 2—3 Stdn. unter Luftausschluß auf 270°. Hochpolymeres Prod., das aus der Schmelze zu in der Kälte dehnbaren Fäden versponnen werden kann. — Weitere Ausgangsstoffe sind genannt. (F. P. 894 158 vom 21/4. 1943, ausg. 15/12. 1944. D. Prior. 23/4. 1942.)

DONLE. 8081

Thüringische Zellwolle Akt.-Ges. und Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung von Kondensationsprodukten*. Dicarbonsäuren, die Harnstoffgruppen enthalten u. vorzugsweise der allg. Formel HOOC—(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>—NHCONH—(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>—COOH, x ≥ 5, entsprechen, werden, gegebenenfalls zusammen mit Diaminen, in Abwesenheit von O<sub>2</sub> auf oberhalb ihres F. liegende Temp., z. B. 190—280°, erhitzt. Die Säuren werden durch Einleiten von COCl<sub>2</sub> in wss. alkal. Lsgg. geeigneter Aminosäuren in der Kälte u. Ansäuern gewonnen. Die Prodd. ähneln den bekannten Polyamiden, enthalten aber vielleicht noch unveränderte Harnstoffgruppen. Die Rk. kann in Ggw. von Katalysatoren (HCl, NaOH) u. Lösungsmitteln (Phenolen) ausgeführt werden. — Z. B. lagert man Cyclohexanonoxim mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in *s*-Aminocaprolactam um, gibt W. zu, verseift das Lactam, zweckmäßig in Ggw. von wenig FeSO<sub>4</sub>, bei 100°, neutralisiert völlig mit Ca(OH)<sub>2</sub> oder NaOH, filtriert, leitet in die Lsg. des aminocapronsäuren Salzes unter Kühlung COCl<sub>2</sub> ein, säuert an, filtriert die Harnstoffverb. ab u. erhitzt sie nach Trocknung u. Reinigung 3 Stdn. auf 220—240°, wobei ein verspinnbares Prod. entsteht. (F. P. 892 947 vom 29/3. 1943, ausg. 24/5. 1944. D. Prior. 1/4. 1942.)

DONLE. 8081

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Polyamiden*. Man erhitzt 1 Mol Ketomonocarbonsäure (Lävulin-, Acetylbutter-, 8- oder 9-Ketostearinsäure) mit ½ Mol aliph. Diaminen mit mindestens 4 C in der Kette (Tetra-, Penta-, Hexa-, Okta-, Dekamethylendiamin) auf 180—300° unter Entfernung des entstehenden W. u. in Abwesenheit von Luft-O<sub>2</sub>, gegebenenfalls in Ggw. anderer harzbildender Stoffe, wie Hexamethyldiammoniumadipat, Dekamethyldiammoniumsebacat, Mischungen aus ω,ω'-Dicarbonsäuren u. Glykolen oder von *s*-Aminocapronsäure. Die erhaltenen MM. sind hart, schmelzbar u. können zu Fäden u. plast. MM. oder aus Lsgg. zu Folien u. Überzügen verarbeitet werden. — Man löst 116 (Teile) Lävulinsäure in 250 A. u. gibt eine Lsg. von 58 Hexamethyldiamin in 50 A. zu. Nach Verdampfen des A. erhitzt man den erhaltenen Sirup langsam auf 250—260° in einem leichten N<sub>2</sub>-Strom. Harte M., die man zu Fäden ausziehen kann. (F. P. 905 680 vom 6/7. 1944, ausg. 11/12. 1945. D. Prior. 31/10. 1940.)

PANKOW. 8081

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von linearen Polyamiden*. Man kondensiert prim. Diamine mit Dithiocarbonsäuren der Formel R(CO·SH)<sub>2</sub> (R = 2-

wertiger organ. Rest mit wenigstens 3 C in der Kette) durch Erhitzen, bis die  $H_2S$ -Entw. beendet ist. Als Dithiocarbonsäuren sind genannt: Dithioadipin-, -methyladipin-, -sebacin-, -decanocarbonsäure, Dipropyläther-, -sulfon- oder -sulfid-3,3'-dithiocarbonsäure, Diäthyl-1,4-benzol- $\omega,\omega'$ -dithiocarbonsäure; als Amine sind genannt: 1,2-Diaminöthan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, -3-methylhexan, 1,10-Diaminododecan, 1,12-Diaminooctadecan, N,N'-Dimethyl-1,6-diaminohexan, N-Monobutyl-1,6-diaminohexan, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, Piperazin, 3,3'-Diaminodipropyläther, Trimethylen-bis-3-aminopropyläther. Tetramethylen-bis-. Dekamethylen-bis-3-aminopropyläther, 3,3'-Diaminodipropylsulfid, 6,6'-Diaminohexylsulfid, Methyl-di-(6-aminoheptyl)-amin, Sebacin-di-N,N'-6-aminoheptyldiamid, Terephthal-di-5-aminoamylidiamid, N,N'-Dimethyl-N,N'-di-(6-aminoheptyl)-harnstoff. Man kann auch in Ggw. von Lösungsmitteln (Phenol, m-Kresol, p-tert.-Butylphenol,  $\alpha$ -Pyrrolidon, N-Methyl- $\alpha$ -pyrrolidon, Anisol, Thioxan) arbeiten. — Man schm. 1 Mol *Dithioazelaensäure* (F. 74°) unter  $N_2$  bei 120° u. tropft 1 Mol *Pentamethylendiamin* ein, dann erhöht man die Temp. allmählich auf 190° u. hält ca. 1/2 Stunde. Man entspannt von dem Überdruck u. legt 20 Min. 15 mm Unterdruck an. Die Schmelze kann zu streckbaren Fäden versponnen werden. Das Polyamid hat F. 177—178°. — Man kondensiert unter  $N_2$  8 Mol *Oxalsäuremethylester* mit 10 Mol *Tetramethylen-bis-3-aminopropyläther* bei 180° 3 Stdn. in Ggw. von Bzl. u. gibt zu der schwach viscosen Schmelze 2 *Dithiosebacinsäure*, erhitzt 1 Stde. bei 190° u. verspinnt. (F. P. 894 415 vom 4/5. 1943, ausg. 22/12. 1944. D. Prior. 4/5. 1942.) PANKOW. 8081

**Phrix-Arbeitsgemeinschaft**, Deutschland, *Herstellung von geformten Produkten, wie Fäden, Filmen, Seide, Überzugsmassen, aus Superpolyamiden*. Die Formgebung erfolgt aus der Schmelze oder aus der Lsg.; in diesem Falle durch Verdampfung des Lösungsm. oder durch Einspinnen in Fällbäder. Außer den üblichen, amidbildenden Stoffen kann man als Ausgangsmaterial z. B. Harnstoffcarbonsäuren oder ihre Deriv. von der Zus.  $R'OC \cdot R \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$  zusammen mit Diaminen  $R''NH \cdot R \cdot NH \cdot R'''$  (R bedeutet einen aliph., hydroaromat. oder gemischt aliph.-aromat. Rest mit durch Heteroatome unterbrochenen C-Atomketten; R' eine Ester-, Oxy-, Anhydridgruppe oder ein Halogenatom; R'' u. R''' Wasserstoff oder einen aliph.-aromat. Rest) verwenden; oder Diformaminoverbb. zusammen mit Diurethanen, die Heterobrücken enthalten; oder Aminocarbonsäuren zusammen mit Dicarbaminsäureestern; ferner Diisocyanate mit Dicarbonsäuren bzw. Monocyanatocarbonsäuren; Dicarbonsäuren mit Mono- oder Diacyldiaminen; Formamidocarbonsäuren, z. B. Formamidocaprinsäure aus Caprolactam u. Ameisensäure, usw. — Viele Beispiele, u. a. für die Veresterung von *Hexamethylenureidocarbonsäure* mit *Hexamethylen glykol* zu der Verb.  $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot (CH_2)_6 \cdot CO \cdot O \cdot (CH_2)_6 \cdot O \cdot CO \cdot (CH_2)_6 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ , Autokondensation derselben u. Verarbeitung zu kalt dehnbaren Folien; für die Polymerisation von *Caprolactam* u. Verspinnung der Schmelze, usw. (F. P. 890 362 vom 25/1. 1943, ausg. 7/2. 1944.) DONLE. 8081

LeRoy H. Smith, *Synthetic Fiber Developments in Germany*. New York: Textile Research Inst. 1946. (1042 S. m. 22 Abb.) § 10, —.

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

**S. Traustel**, *Berechnung von Vergasungsgleichgewichten durch Lösung von zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten*. Anwendung des NEWTONschen Verf. der schrittweisen Näherung. Aufstellung der allg. Formel unter der Annahme, daß der Brennstoff neben C auch flüchtige Bestandteile u. das Vergasungsmittel außer  $O_2$  u.  $H_2$  auch  $N_2$  u. C enthält. Zahlenbeispiel für die Vergasung von C mit Wasserdampf, wie sie bei der Wassergaserzeugung aus Hochtemperaturkoks vorliegt. (Z. Ver. dtsh. Ing. 88. 688—90. 23/12. 1944. Berlin.) F. SCHUSTER. 8152

**S. Bloomenthal**, *Ukrenöl mit geringem Hardy-Koeffizienten*. Kurze Notiz über ein Öl (M 56b) mit einem HARDY-Koeff. 0,09/100 g Last. (Physic. Rev. [2] 70. 104. 1/15. 7. 1946.) UMSTÄTTER. 8220

**Maurice Poncelet**, *Beschreibung und kritischer Vergleich der Verfahren zum Vermischen von Kautschuk mit Bitumen für Straßenbelag*. Besprechung der von Straßenbelägen geforderten Eig., der Wirkungen des Kautschukzusatzes zum Bitumen u. Beschreibung der verschied. Verf. zur Herst. von Straßenbelägen aus Kautschuk-Bitumen-Mischungen. (Rev. gén. Caoutchouc 22. 182—88. Sept. 1945.) OVERBECK. 8236

**E. L. Luly**, *Wärmeinhalt von Verbrennungsprodukten*. Rechner. Unters. der Genauigkeit von Rauchgaswärmebestimmungen. Kritik der SIEGERTschen Formel. Vorschläge zu anderweitiger Berechnung. Vergleichende Zusammenstellung von auf beiden Wegen erzielbaren Resultaten zeigt befriedigende Übereinstimmung, die weitere Anwendung der SIEGERTschen Formel rechtfertigt, jedoch nur für trockene Gase. Vorschläge zur



Berechnung des durch Feuchtigkeit der Rauchgase verursachten Wärmeverlustes. — 7 Kurventafeln, 10 Formeln. (Gas Wld. 120. 84—91. 22/1. 1944.) A. SCHULZE. 8246

R. E. Burk, E. C. Hughes, W. E. Scovill und J. D. Bartleson, *Faktoren, die eine Verschlechterung des Schmieröls in Maschinen verursachen*. Bei verschied. Sorten von Schmierölen wird die Verschlechterung, die auf einer Oxydation beruht, dadurch bestimmt, daß Luft durch die Proben hindurchgeblasen u. untersucht wird, inwieweit der katalyt. Einfl. von Metallen (bes. von Fe, Cu, Pb u. deren Verb.), die Beimengung anderer Gase, die Temp. u. die Dauer der Einw. eine Zunahme der Viscosität, der Neutralisationszahl u. der Schlammblgd. sowie eine Abnahme der Löslichkeit usw. bewirkt. Die Ergebnisse weichen für die einzelnen Schmierölartern erheblich voneinander ab. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 302—09. 19/5. 1945. Cleveland, Standard Oil Co. of Ohio, Res. Labor.)

NOUVEL. 8258

W. Lethersich, *Bestimmung von plastischem und sprödem „Pool“-Bitumen*. Die Arbeit behandelt drei auf mechan. Grundlage beruhende Prüfungsmethoden zur Best. von plast. u. sprödem Bitumen aus Venezuela: Dehnbarkeit, Zerreißfestigkeit, Zähigkeit u. Druckfestigkeit. Eine große Reihe von Proben mit der Durchdringung z. B.  $\frac{1}{10}$  mm 15—25, 60—80, 180—220 u. Weichmachungspunkt 60—71, 47—53, 35—41, wurde bei verschied. Temp. geprüft u. die Ergebnisse in einer großen Anzahl übersichtlicher Tabellen u. Kurven dargelegt. Die IMPACT-TESTING-Maschine ist beschrieben (Abb.). (J. Soc. chem. Ind. 65. 190—96. Juli 1946. Greenford, Middlesex, British Electrical and Allied Industries, Res. Assoc.)

SCHLÄGER. 8262

Louis-Adrien-Joseph Revel, Nice, Frankreich, *Verarbeitung von Torf zu Brennstoff*. Der frische Torf wird zerkleinert bzw. entfasert u. dabei unter Umrühren gewässert zwecks Lsg. der Hydrocellulose. Danach wird der Torf von Steinen u. Sand gereinigt u. schließlich getrocknet. — Zeichnungen. (Schwz. P. 233 303 vom 8/12. 1942, ausg. 1/11. 1945. F. Prior. 17/2. 1942.)

FALKENSTEIN. 8123

Friedrich Ludwig Kühlwein, Essen, *Steinkohlenaufbereitungsverfahren*. Die weitgehend zerkleinerte Kohle wird zunächst mittels Schwere-Fl., Rheowäsche oder elektrostat. durch Entfernung des wesentlichsten Fusit- u. Duritanteils auf einen Aschegeh. von ca. 2% gebracht, danach gegebenenfalls nachzerkleinert u. schließlich flotiert, wobei ein R. inkohlenkonzentrat mit einem Aschegeh. unter 0,6% gewonnen u. ein Vitrit-Clanit-Ausbringen von ca. 95% erzielt wird. (A. P. 2 376 703 vom 9/1. 1941, ausg. 22/5. 1945. D. Prior. 18/12. 1939.)

FALKENSTEIN. 8127

Robert Meldau, Deutschland, *Gewinnung reiner Kohle, besonders aus geschichteten Vorkommen*. Man stellt aus Kohlenstaub (Teilchengröße 10—30  $\mu$ ) u. W. einen luftfreien Brei her, rührt diesen in ein ziemlich großes Vol. W. ein u. isoliert eine oben schwimmende, ziemlich aschearme Schicht durch „Aufrahmung“ (nicht: Flotation). Eine Vorbehandlung mit ca. 3% Glycerin, Polyvinylalkohol, naphtholdisulfonsaurem Na, naphthylaminsaurem Na, Äthylamin, Diäthylaminoäthylalkohol, ist insofern vorteilhaft, als sie zu einem bes. harten, aschearmen u. äußerlich trockenen „Rahm“ führt. — Beispiel für die Verarbeitung von Ruhrmagerkohle. (F. P. 894 761 vom 17/5. 1943, ausg. 5/1. 1945. D. Prior. 19/5. 1942.)

DONLE. 8135

Antoine Vloeberghs, Antwerpen, Belgien, *Herstellung von Brennstoffbriketts*, z. B. aus Steinkohle. Als Bindemittel wird entweder Zellpech-Sulfit oder Zellpech-Sulfat verwendet. Dieses ergibt sehr wetterbeständige, jedoch beim Verbrennen zerfallende Briketts, jenes dagegen weniger wetterbeständige, aber auch beim Verbrennen formbeständige Briketts. (Schwz. P. 234 325 vom 13/2. 1943, ausg. 16/1. 1945.)

FALKENSTEIN. 8137

Antoine Vloeberghs, Antwerpen, Belgien, *Brennstoffbrikett*. Als Bindemittel werden dem Brennstoff (z. B. Anthrazit) ca. 4 (%) Sulfitaublaugung aus der Celluloseherst., 2—4 Hefe oder Casein u. 1 Formol zugesetzt. — Die erhaltenen Briketts sind sehr fest u. wasserundurchlässig. (Schwz. P. 234 502 vom 8/7. 1942, ausg. 16/1. 1945. Belg. Prior. 21/5. 1942.)

FALKENSTEIN. 8137

Arthur Ebner, Vevey, Schweiz, *Herstellung von Brennstoffbriketts* aus einer Mischung von Torf mit gasarmer Steinkohle (Anthrazit) oder Koksgrus. — Gute Brennbarkeit. (Schwz. P. 235 010 vom 21/6. 1943, ausg. 16/2. 1945.)

FALKENSTEIN. 8137

Roger Blanc, Genf, Schweiz, *Bindemittel für die Herstellung von Kohlenbriketten mit großer Beständigkeit gegen Feuchtigkeit*. Ein Gemisch von vorzugsweise ausgewaschenem u. neutralisiertem Säureharz u. mindestens 10% von aus aromat. Verb. bestehendem Weichpech wird ca. 2 Std. auf mindestens 90°, vorzugsweise 100—120° erhitzt. (Schwz. P. 234 788 vom 12/5. 1943, ausg. 16/2. 1945.)

BRÄUNINGER. 8137

**Parfumerie de Jean Niel (S. A. R. L.)**, Frankreich, *Industrielle Verwendung bestimmter bei der Verkohlung pflanzlicher Materialien anfallender Substanzen*. Der bei der Holzverkohlung sich abscheidende unlösl. Teer wird in an sich bekannter Weise dest. u. neutralisiert. Man erhält W. 8,01(%) , gasförmige Prodd. 3,82, Leichtöl I 5,46, Leichtöl II 5,46, Schweröl 24,39 u. Rückstände 52,86. Diese durch die Dest. erhaltenen Öle u. Rückstände können allein oder gemischt in der Industrie der Anstrichmittel, Bohnerwachsmassen, Imprägniermittel u. Mittel zum Schutz von Leder, Holz oder Metallen Verwendung finden. So kann ein Schutz- u. Pflegemittel sich z. B. wie folgt zusammensetzen: 105 (g) Leichtöl, 225 Schweröl, 520 Rückstände, 90 Milchsäureäthylester (Lösungs- u. Weichmachungsmittel), u. 60 Nitrobenzol. (F. P. 891 666 vom 15/5. 1942, ausg. 15/3. 1944.) ROICK. 8141

**Jean Gohin**, Choisy-le-Roi, Seine, Frankreich, *Verkohlung gasreicher und feuchter Brennstoffe*, wie Holz, Torf, Braunkohle oder dergleichen. Der vorgewärmte u. getrocknete Rohbrennstoff wird in einem Schachtofen kontinuierlich verkohlt, wobei mindestens ein Teil der Destillationsgase verbrannt u. zum Trocknen bzw. Vorwärmen des Rohbrennstoffes verwendet wird. — Zeichnung. (Schwz. P. 240 749 vom 31/8. 1943, ausg. 1/6. 1946. F. Prior. 23/4. 1943.) FALKENSTEIN. 8141

**Soc. An. Forni ed Impianti Industriali Ing. de Bartolomeis**, Mailand, Italien, *Trockenlöschung von aus kontinuierlich arbeitenden Öfen austretendem Koks*. Mindestens ein Teil des nicht brennbaren Löschgasstromes wird in geschlossenem Kreislauf quer durch die den Austrittsschacht verlassende Kokssäule u. anschließend durch eine Kühlvorrichtung geführt. — Abbildung. (Schwz. P. 236 201 vom 11/11. 1941, ausg. 16/6. 1945. It. Prior. 12/11. 1940.) FALKENSTEIN. 8145

**Bernitz Furnace Appliance Co.**, Boston, Mass., übert. von: Charles H. Schroder, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Herstellung von Wassergas*. Die zum Generatorprozess erforderliche Luft u. der Wasserdampf werden durch einen Mantelraum vom Generatoroberteil bis unter den Rost geleitet. Der Mantelraum umgibt die feuerfeste Innenwand, er ist in Sektoren unterteilt, die teleskopartig miteinander verbunden sind, u. von einem Mantel umgeben, der stopfbuchsenartig abdichtend zusammengehalten wird. Jeder Sektor hat mindestens eine Öffnung zum Einführen der Luft bzw. des Wasserdampfes, welche die feuerfeste Wand kühlen. (A. P. 2 371 929 vom 3/8. 1940, ausg. 26/3. 1945.) HOLM. 8153

**Eugène-Justin Drouilly**, Paris, Frankreich, *Methanisierung eines aus Kohlenmonoxyd und Wasserstoff bestehenden Gasgemisches*, das bei einer Temp. von ca. 300° über einen vorzugsweise aus 30 (%) Kaolin, 45 Ni-Oxyd, 15 Sand, 3 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. 7 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bestehenden Katalysator geleitet wird. Über diesen wird gleichzeitig soviel Wasserdampf geleitet, daß sowohl die Rußbildg. als auch eine Oxydation des Katalysators vermieden wird. — Abbildungen. (Schwz. P. 237 947 vom 29/8. 1941, ausg. 17/9. 1945. F. Priorr. 6/9. 1940, 4/8. u. 20/8. 1941.) FALKENSTEIN. 8153

**Les Carboniques Liquides Réunies (C. L. R-Méthages)**, Seine, Frankreich, *Anreichern von Stadtgas*. Das Gas mit einem Heizwert von 2500—3000 Kalorien wird durch eine *Kalilauge*-Wäsche u. anschließende *Toluol*-Wäsche von Schwefel- u. Cyan-haltigen Bestandteilen befreit. Als Katalysator dient bes. durch Red. von NiO auf Bimsstein, Ton oder Kieselgur niedergeschlagenes Ni. Bei 250—320° werden die heizschwachen Bestandteile, wie H<sub>2</sub> u. CO, in CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> u. dgl. heizkräftige Gase umgewandelt u. CO<sub>2</sub> aus dem Gas entfernt. Das angereicherte Gas ist als *Motortreibstoff* geeignet. (F. P. 909 209 vom 6/2. 1945, ausg. 2/5. 1946.) HOLM. 8157

**Standard Catalytic Co.**, Del., übert. von: Charles E. Hemminger, Westfield, N. J., V. St. A., *Ölgas aus Schwerölrückständen*. Erhitztes, zum Teil vergastem Öl wird mit Wasserdampf u. einem Gas, dessen O<sub>2</sub>-Geh. zur vollständigen Verbrennung nicht ausreicht, einer Reaktionszone zugeführt; diese besteht aus einem auf 2—3000° F erhitztem Verbrennungsraum, der feuerfeste Stoffe enthält. Die nicht verbrannten, vergastem KW-Stoffe werden dabei in ein an H<sub>2</sub> reiches Gas umgewandelt. Der dabei entstehende freie C wird in den Reaktionsraum zurückgeleitet. Metalloxyd-haltige Katalysatoren in der Reaktionszone beschleunigen die Umsetzung. (A. P. 2 346 754 vom 9/12. 1939, ausg. 18/4. 1944.) HOLM. 8161

**Koppers Co., Inc.**, Pittsburgh, Pa., übert. von: Herbert A. Gollmar, Mount Lebanon, Pa., V. St. A., *Koksofengasreinigung*. Der H<sub>2</sub>S wird durch Kühlung u. Gegenstromwäsche mit einer alkal. Lsg. herausgewaschen. Nach dem Aufheizen der verbrauchten Lsg. mit Abhitze, wird Dampf, der ebenfalls durch Abhitze erzeugt wurde, unter vermindertem Druck ebenfalls im Gegenstrom hindurchgeblasen u. die Wasch-Fl. so regeneriert. (A. P. 2 379 076 vom 18/7. 1947, ausg. 26/6. 1945.) HOLM. 8173

**Standard Oil Development Co.**, Del., übert. von: Ferrest H. Blanding, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Destillation von Schiefer* in verflüssigtem Zustande. Der frische Schiefer



wird in Stücken von weniger als 2 Zoll Durchmesser mit den Dämpfen von der Schieferdest. in einem Behälter mit Siebboden erhitzt u. verflüßigt. Anschließend wird der Schiefer erhitzt bis zu dem Punkt, wo die Dest. beginnt, während die Dämpfe soweit abgekühlt werden, daß ein Teil des Schweröls kondensiert wird. Das Kondensat dient zum Waschen des Dampfstromes zwecks Entfernung der darin suspendierten festen feinsten Schieferteilchen. Der Schiefer wird unmittelbar danach durch Kontakt mit den Destillationsprodd. auf eine Temp. von 150–315° erhitzt. — Zeichnung. (A. P. 2 396 036 vom 10/11. 1943, ausg. 5/3. 1946.) M. F. MÜLLER. 8181

Eugen McDermott, Dallas, Tex., V. St. A., *Schürfen nach Petroleumlagerstätten*. Proben, die in gleichmäßiger Verteilung unter der Oberfläche eines Schürfgbietes entnommen sind, werden auf ihren Sulfatgeh. oder auf ihren Geh. an in W. Löslichem untersucht. Die Entnahmestellen befinden sich mehrere ft. unter der Oberfläche unterhalb der Einflußsphäre von der Oberfläche oder in einer Tiefe von ca. 10 ft. Die Stellen mit den höheren Analysenergebnissen deuten auf die Stellen mit den höheren Petroleumablagerungen. (A. P. 2 367 592 vom 22/1. 1940, ausg. 16/1. 1945.) HOLM. 8191

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Thomas V. Moore und George E. Cannon, Houston, Tex., V. St. A., *Verbesserung der Permeabilität von angebohrten Erdöl-sandschichten* durch Entfernung des im Sand enthaltenen W. mittels einer wasserabsorbierenden Spül-Fl., z. B. einer Mineralölsol. von Aceton. Anschließend hieran wird die Ölbenetzbarkeit des Sandes mittels einer Ba-, Zn-, Sn- oder Pb-Seifenemulsion, bes. mittels Pb-Oleat, erhöht. (A. P. 2 345 713 vom 28/8. 1937, ausg. 4/4. 1944.) FALKENSTEIN. 8191

Continental Oil Co., übert. von: Edwin O. Bennett, Ponca City, Okla., V. St. A., *Verbesserung der Permeabilität von Erdölformationen*. Durch Spülung des Ölsandes mittels eines Wasserabsorbenten, z. B. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Alkohol, wird der den Sandpartikeln anhaftende, den Porenraum bis zu 30% verringernde u. damit den Ölzufluß behindernde Wasserfilm entfernt. Die Wirksamkeit der Spül-Fl. wird durch Zusatz eines die Oberflächenspannung vermindernenden Mittels, z. B. eines Esters einer zweibas. Carbonsäure oder des Na-Salzes einer Alkyl-naphthalinsulfonsäure, erhöht. (A. P. 2 379 561 vom 21/11. 1941, ausg. 3/7. 1945.) FALKENSTEIN. 8191

Petrolite Corp., Ltd., Wilmington, Del., übert. von: Melvin De Groote, University City, Mo., V. St. A., *Entemulgieren von Rohölemulsionen* unter Verwendung der Acylierungs- u. Oxalkylierungsprodd. des 5-Amino-1,3-dioxans u. von Carbonsäuren, bes. ungesätt. Fettsäuren mit 18 C-Atomen, wie Ölsäure, Ricinolsäure, Linolsäure, sowie von Fettsäuregemischen, welche durch Hydrolyse von Baumwollsamölen, Sojaöl oder Maisöl gewonnen werden. Die Umsetzungsprodd. werden in bekannter Weise oxalkyliert, z. B. mit Verb., welche einen reaktionsfähigen Äthylenoxydring enthalten. Genannt sind Epichlorhydrin, Äthylenoxyd, Propylenoxyd, 2-Butenoxyd, 1-Butenoxyd, Isobutylenoxyd, Butadienoxyd, Butadiendioxyd, Chloroprenoxyd, Isoprenoxyd, Decenoxyd, Styroloxyd, Cyclohexenoxyd, Cyclopentenoxyd, bes. Äthylenoxyd. — Als Ausgangsstoffe geeignete substituierte 1,3-Dioxane sind genannt: 5-Amino-2-(1-äthylpropyl)-5-(oxymethyl)-1,3-dioxan (I), 5-Amino-2-hexyl-5-(oxymethyl)-1,3-dioxan, 5-Amino-2-(1-äthylamyl)-5-oxymethyl-1,3-dioxan, 5-Amino-2-hendecyl-5-oxymethyl-1,3-dioxan, 5-Amino-2-octyl-5-oxymethyl-1,3-dioxan. — Das erhaltene Endprod. ist ein oxalkyliertes Esteramid, wie es z. B. erhalten wird durch Umsetzung von I u. Ricinolsäure u. durch anschließende Rk. mit Äthylenoxyd u. darauffolgend mit Oleoylchlorid. Die erhaltenen Verb. sind bes. wertvoll als Entemulgierungsmittel für Wasser-in-Öl-Emulsionen u. bes. für solche aus W. oder Salzlsg. in Rohpetroleum. Sie dienen ferner als Mittel zur Herabsetzung der Oberflächenspannung, sowie als Netz- u. Reinigungsmittel beim Färben u. in der Textil- u. Wäscheindustrie. (A. P. 2 384 605 vom 10/12. 1943, ausg. 11/9. 1945.) M. F. MÜLLER. 8191

\* Union Oil of California, übert. von: Lyle Dillon und Edward G. Magaz, *Schaum-entfernung von Flüssigkeiten*. Von nichtleitenden Fl. kann der Schaum entfernt werden, indem man sie durch eine enge Düse treibt, die als Elektrode ausgebildet ist. Von da aus werden sie auf eine gegenüberliegende plattenförmige Elektrode gespritzt, wobei man gleichzeitig ein kräftiges elektr. Feld einwirken läßt. Zwischen den Elektroden besteht ebenfalls eine hohe Potentialdifferenz. Hierbei erfolgt eine saubere Trennung in klare Fl. u. Schaum. (A. P. 2 381 578, ausg. 7/8. 1945.) KATIX. 8191

Edeleanu-Ges. m. b. H., Deutschland, *Drehfilter zur Trennung von Paraffin aus Mineralölen* unter Verwendung von Lösungsmitteln als Fällungs- u. Waschmittel, z. B. von Dichloräthan oder eines Gemisches von Bzl. u. SO<sub>2</sub>. (F. P. 905 887 vom 17/7. 1944, ausg. 17/12. 1945. D. Prior. 5/8. 1943.) M. F. MÜLLER. 8193

N. V. Internationale Koolwaterstoffen Synthese Mij., Holland, *Herstellung mehrgliedriger Kohlenwasserstoffe aus CO und H<sub>2</sub>*. Man verwendet als Katalysatorträger Kiesel-

säure oder akt. Silicate, in denen mindestens 30, besser 50 u. sogar 60—85% des wirksamen Porenvol. sich aus Poren zusammensetzen, deren Durchmesser zwischen 0 u. 2  $\mu$  liegt. Bes. vorteilhaft ist es, wenn mindestens 15, besser 25 u. 30—60% des Vol. von Poren eingenommen wird, deren Durchmesser unter 1  $\mu$  liegt. — Ein homogenes Silicasol vom  $p_H$  3—4,5 wird bis zum  $p_H$  3—5 gewaschen u. bei 200—300° getrocknet. 100 (Teile) des entstehenden Gels (Porenvol.: 35% 0—1  $\mu$ , 35% 1—2  $\mu$ , 30% 2—43  $\mu$ ) werden in eine Lsg. von 200  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  in 2000 W. eingetragen, das Co durch Zugabe einer Lsg. von 175  $K_2CO_3$  in 2000 W. gefällt, die festen Bestandteile bei 110° getrocknet. Beim Überleiten eines gasförmigen Gemisches aus 1 (Volumenteil) CO u. 2  $H_2$  bei 195° (Geschwindigkeit: 1,3 Liter Gasgemisch pro g Co u. Stde.) erhält man 100 g feste u. fl. KW-stoffe pro m<sup>3</sup> Ausgangsgas. (F. P. 896 955 vom 3/8. 1943, ausg. 8/3. 1945. D. Prior. 1/12. 1938.) DONLE. 8199

N. V. Internationale Koolwaterstoffen Synthese Mij., Holland, bzw. I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Umwandlung von CO mit H<sub>2</sub> in Kohlenwasserstoffe mit mehr als 1 C-Atom* in fl. Medium, in dem ein Katalysator suspendiert ist. Das Medium wird mittels eines Rührers mit vertikaler oder beinahe vertikaler Achse, der eine oder mehrere, verhältnismäßig große, transversal zur Rotationsbewegung angeordnete Oberflächen aufweist, mit derartiger Geschwindigkeit in Rotation versetzt, daß das Flüssigkeitsniveau sich an der Stelle des Rührers oder seiner Verlängerung bis zum unteren Drittel oder bis zur Hälfte der Höhe der in Ruhe befindlichen Flüssigkeitsschicht senkt u. dabei die Rührerflächen schneidet. Das fl. Medium besteht vorzugsweise aus dem bei der Umwandlung selbst entstehenden Gemisch von bei Reaktionstemp. fl. KW-stoffen. Die Temp. liegt z. B. bei 230—285°. Der Überschuß an höhersd. Reaktionsprodd. wird durch einen Überlauf entfernt. Am besten eignet sich ein Katalysator, der durch Verbrennung von Fe-Carbonyl u. Red. des dabei entstehenden Fe-Oxyds gewonnen wird. Man erhält z. B. täglich 100 kg fl. u. bei n. Temp. feste Prodd., die sich aus 31 kg Bzn. (Kp. bis 200°), 30 kg Mittelöl (Kp. 200—350°) u. 39 kg Paraffin (Kp. >350°) zusammensetzen. Gasförmige KW-stoffe bilden sich nur in geringer Menge. — Zeichnung. (F. P. 905 913 vom 19/7. 1944, ausg. 18/12. 1945. D. Prior. 22/2. 1941.) DONLE. 8199

N. V. De Bataafsche Petroleum Mij., Holland, übert. von: Eagle Oil & Shipping Co. Ltd., Reginald Gordon Mitchell und Harold Cecil Tait, England, *Herstellung von Emulgierungsmitteln und von Emulsionen* durch partielle Neutralisation von Naphthensäuren, Tallölsäuren oder höhersd. Fettsäuren mit einer unzureichenden Menge Alkali oder NH<sub>3</sub> u. durch Zusatz eines nicht seifenähnlichen Reinigungsmittels in Form eines sek. aliph. Alkohols mit wenigstens 8 C-Atomen oder eines Schwefelsäureesters davon, wie er z. B. in dem Handelsprod. Teepol X vorliegt. Gegebenenfalls werden noch in W. lösl. u. in Öl lösl. Lösungsmittel zugesetzt, z. B. A. einerseits u. Methylcyclohexanol, Kresol oder Alkohole oder Ester mit 6—8 C-Atomen andererseits. — Ein Gemisch aus 10 (Gewichtsteilen) Naphthensäuren, 11 Teepol X, 2 Kresol, 77 eines leichten Schmieröls u. 1,6—1,9 NaOH in Form einer 33%ig. Natronlauge geben ein klarl. Öl, welches, in W. gegossen, eine stabile wss. Dispersion bildet. — 20 (Gewichtsteile) Tallöl (SZ. 169), 58 Teepol X, 16 Kresol u. 12 eines Schmieröls (Viscosität REDWOOD 150 Sek. bei 60°) geben nach Zusatz von 8 Volumenteilen einer 20%ig. NaOH ein Öl, welches mit W. stabile Emulsionen bildet. — 6 (Gewichtsteile) Ölsäure, 12 Teepol X, 3,7 Kresol, 75 Leichtschmieröl (Viscosität REDWOOD 150 Sek. bei 60°), 5—10 W. u. 1,5 Volumenteile 20%ig. NaOH geben ein Emulsionsöl mit guten Eigenschaften. (F. P. 912 548 vom 11/7. 1945, ausg. 12/8. 1946. E. Priorr. 11/7. 1944 u. 18/6. 1945.) M. F. MÜLLER. 8221

Standard Oil Development Co., V. St. A., *Herabsetzung des Fließpunktes von Fließpunktserniedrigungsmitteln*. Man geht aus von einem Fließpunktserniedrigungsmittel, welches man unter Zuhilfenahme eines FRIEDEL-CRAFTS-Katalysators ( $AlCl_3$ ,  $BF_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $SnCl_4$ ,  $FeCl_3$ ,  $ZnCl_2$ ) aus chlorierten Paraffin-KW-stoffen oder auch aus Fettsäuren, Fettalkoholen u. anderen aliph. Verb. mit erhöhtem Mol.-Gew. u. Aromaten, wie Naphthalin, Anthracen, Diphenyl, Phenol, Naphtholen, Anthrolen, Ketonen, Naphthylamin, Anilin, Estern u. Äthern, hergestellt hat. Man kondensiert vorzugsweise mit 2—15% Katalysator u. 10—15% aromat. Verb. (in beiden Fällen bezogen auf das Gewicht des langkettigen aliph. Ausgangsstoffes) bei ca. 120° in einer Lsg. von Kerosin, Tetrachloräthan oder Dichlorbenzol während 1—10 Stdn., hydrolysiert den Katalysator mit W. oder einem anderen Hydrolysiermittel, scheidet dann die anorgan. Hydrolyseprodd. ab u. entfernt schließlich die bei 230—315° sd. Bestandteile durch Dest., während man den Destillationsrückstand, der bereits eine den Fließpunkt erniedrigende Wrkg. aufweist, einer nochmaligen 1—5std. Kondensation in Ggw. eines FRIEDEL-CRAFTS-Katalysators (diesmal 5—10 Teile Katalysator bezogen auf 100 Teile des verwendeten Fließpunktserniedrigers) in Lösungsmitteln, wie  $CCl_4$  u. Dichlorbenzol, bei 10—95° unterwirft, worauf man das



Ganze hydrolysiert, vom Katalysator abtrennt u. unter vermindertem Druck, z. B. bei 10—50 mm Hg, bis zu 205°, destilliert. Das Prod. hat hinsichtlich seiner fließpunkts-erniedrigenden Wrkg. weit bessere Eigg. als das einmal kondensierte Mittel. (F. P. 916 599 vom 29/10. 1945, ausg. 10/12. 1946. A. Prior. 25/3. 1943.)  
PROBST. 8221

C. C. Wakefield & Co., Ltd., Beaconsfield, übert. von: William Helmore, Kingston Hill, England, *Verbesserung der filmbildenden Stärke von Schmierölen* durch Zusatz von organ. Phosphaten u. Phosphiten, wodurch gleichzeitig die Korrosion verhindert wird. — Einem Schmieröl auf der Basis von raffiniertem Paraffinöl werden z. B. 0,5% Trikresylphosphat, Triphenylphosphat oder Trinaphthylphosphat oder 0,10% Tributylphosphit oder Triamylphosphit zugesetzt. (A. P. 2 391 311 vom 23/6. 1942, ausg. 18/12. 1945. E. Prior. 4/4. 1941.)  
M. F. MÜLLER. 8221

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: Edward S. Blake und Kenneth L. Godfrey, Nitro, W. Va., V. St. A., *Chlorbenzylxanthate*. Verb. der Zus.  $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_{(5-x)}\cdot\text{CH}_2\text{SC}(\text{:S})\text{OR}$ , worin R Alkyl u. x eine Zahl bedeutet, sind billige, leicht herstellbare u. wirksame Grundstoffe für *Hochdruckschmiermittel*. — Chloriert man 1500 (Teile) trocknes Toluol bei 20—70° in Ggw. von 15 Fe-Spänen, so erhält man Trichlortoluol (I). I bei 160° in ultravioletttem Licht chloriert, führt zu Trichlorbenzylchlorid (II). Versetzt man 2 Mol II bei 50—55° langsam mit 2,2 Mol  $\text{NaSCSO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , erhitzt 1 Stde. unter Rückfluß, konz. im Vakuum, wäscht u. trocknet, so wird braunes ölarziges *Trichlorbenzyläthylxanthat* erhalten. In ähnlicher Weise kann *Trichlorbenzylamylxanthat* u. a. Verb. der allg. Formel  $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CH}_2\text{—SSC}\cdot\text{OR}$ , worin R ein Alkylrest ist, hergestellt werden. (A. P. 2 381 483 vom 17/6. 1944, ausg. 7/8. 1945.)  
M. F. MÜLLER. 8223

Léon Marie Gabriel de La Croix de Cantelar, Frankreich, *Teeremulsionen für Anstriche und Straßenbaustoffe*. Als Grundstoff werden der „*Vitriolschlamm*“ u. die sonstigen Rückstände der Mineralölraffination mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  benutzt. Sie werden durch Auswaschen mit heißem W. von den Säureresten befreit, bis der Geh. an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  weniger als 1% beträgt. Die M. wird dann mit Hilfe einer 33%ig. alkal. Anthracenschlamm- oder einer 5%ig. Na-Alginatlg. oder einer 20%ig. Bentonitsuspension in W. emulgiert. Bei Anwendung von Na-Alginat setzt man noch 1 $\frac{1}{100}$  Trioxymethylen oder Di- oder Trichloräthylen als Antisepticum zu, bei Verwendung von Bentonit 0,5% Oxal- oder Citronensäure als Stabilisator. Zur Herst. eines Anstrichmittels gibt man dieser Emulsion noch 15—20% organ. Lösungsm., zur Herst. einer Straßenteeremulsion nur noch W. zu. (F. P. 897 127 vom 2/8. 1943, ausg. 13/3. 1945.)  
KALIX. 8231

## XXI. Leder. Gerbstoffe.

Friedrich Ludwig Ulrich, Deutschland, *Enthaaren von Häuten* durch Behandlung in einem Bad, dem man Sauerteig oder gebackenes Brot zugesetzt hat. Für die Bereitung des Sauerteiges kann man auch stickstoffreiche Mehle, z. B. solche von Leguminosen, verwenden. — Beispiele. (F. P. 895 104 vom 31/5. 1943, ausg. 16/1. 1945.)  
DONLE. 8335

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung synthetischer Gerbstoffe*. Man läßt auf ein Phenolgemisch, das durch Extraktion mit organ. Lösungsmitteln aus Kokerei- oder Schwelereiabwässern gewonnen wurde u. das neben anderen Phenolen Brenzcatechin (I) u. seine Homologen enthält, Formaldehyd u. Sulfit einwirken, wobei letzteres höchstens  $\frac{1}{2}$  Mol, bezogen auf die Brenzcatechinhomologen u. den Formaldehyd, betragen soll. Beispiel: 220 (Teile) eines Öles, das 46,8% Homologe des Brenzcatechins, 37,8% I, 9% Resorcin u. 6,4% einwertige Phenole enthält, werden mit einem Gemisch von 45 wasserfreiem  $\text{NaHSO}_3$ , 45 W., 150 30%ig. Formaldehyd- u. 3,5 Teilen NaOH geschmolzen. Der  $p_{\text{H}}$ -Wert der Mischung beträgt ca. 8. Man kocht 3 Std. am Rückflußkühler u. erhält ein in Säuren lösl. Kondensationsprod., das, in einer organ. Säure gelöst u. mit einem  $p_{\text{H}}$  4,2—4,7 zum Gerben benutzt, ein volles, braungelbes Leder ergibt, das gegen heißes W. gut beständig ist. — Weitere Beispiele. (F. P. 904 211 vom 11/5. 1944, ausg. 30/10. 1945. D. Prior. 29/1. 1943.)  
DERSIN. 8337

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt/Main, *Gerbstoff (I)*. Man versetzt 750 (Gewichtsteile) Naphthalin mit einem Gemisch aus 560 96%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. 190 Oleum (20%ig) bei 85—95°, erhitzt auf 125°, gibt bei 90—95° 375 W. u. 375 Formaldehyd zu (Prod. II). — 690 Kresol werden mit 570 Formaldehyd (30%ig.) u. 400  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  8 Std. auf 100° erhitzt (Prod. III). — Man läßt III in II bei 100° einlaufen, hält 2 Std. bei 80°, kühlt auf 40°, neutralisiert mit  $\text{NH}_3$  u. versetzt mit 200  $\text{HCOOH}$ . I ist eine braune dickfl. M., lösl. in W. ohne Rückstand. Beim Gerben mit I entsteht ein helles, volles Leder. (Schwz. P. 236 771 vom 11/6. 1943, ausg. 2/7. 1945. D. Prior. 6/7. 1942.)  
LANGER. 8337

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von synthet. Gerbstoffen.** Sulfonierungsprod. von  $\beta$ -Naphthol läßt man mit fl. Kondensationsprod. aus Phenol (oder Homologen) u. Harnstoff reagieren u. läßt auf das Reaktionsprod. nochmals Formaldehyd einwirken. Schließlich kann man das Reaktionsprod. nochmals mit Formaldehyd + Harnstoff reagieren lassen. Man sulfoniert z. B. 400 (Teile)  $\beta$ -Naphthol mit 300  $H_2SO_4$ , erhitzt auf 125°, bis eine klare Lsg. von  $\beta$ -Naphtholsulfonsäure entstanden ist, gibt erst 150 Eisessig zu u. dann bei 90—95° 500 eines fl. Reaktionsprod. einer alkal. Kondensation von Phenol, Kresol u. Formaldehyd, verd. mit 600 W., u. gibt 100 30%ig. Formaldehyd zu, dann 150 Harnstoff + 150 W. u. schließlich nochmals 100 30%ig. Formaldehyd bei 35°. Dann wird mit 100 W. verd., 1 Std. auf 70—80° erhitzt, mit 260 28%ig.  $NH_3$  neutralisiert u. wieder 50 50%ig. Essigsäure zugegeben. In wss. Lsg. zeigt diese Verb. nach den üblichen Tests gute Gerbwirk. u. ist auch mit pflanzlichen Gerbstoffen verträglich. (F. P. 905 003 vom 12/6. 1944, ausg. 22/11. 1945. D. Prior. 6/7. 1939.) KALIX. 8337

**Böhme Fettchemie G. m. b. H., Deutschland, Gerbung von Rohhäuten mit Aluminiumsalzen.** An Stelle der bisher üblichen Zusätze von Citronensäure, Glykolsäure, Tartraten, Formiaten u. Acetaten beim Gerben mit Al-Salzen verwendet man das Kondens- u. Waschwasser aus der Paraffinoxydation, das aliphat. Carbonsäuren mit 1—3 C-Atomen, Ester, Alkohole, Aldehyde u. Ketone enthält u. einen Säuregeh. von 30% (berechnet als Essigsäure) besitzt. Bei Anwendung dieses Zusatzes dringen die Al-Salze besser in die Haut ein u. gerben sie gründlicher. (F. P. 905 296 vom 21/6. 1944, ausg. 29/11. 1945. D. Prior. 24/5. 1943.) KALIX. 8337

**Böhme Fettchemie G. m. b. H., Deutschland, Gerbung von Fellen.** Den als Gerbmittel verwendeten Al-Salzen wird eine geringe Menge von Kondens- oder Waschwasser aus der Paraffinoxydation zugesetzt, das aliphat. Carbonsäuren mit 1—3 C-Atomen, Ester, Alkohole, Aldehyde u. Ketone enthält u. einen Säuregeh. von 30% (berechnet als Essigsäure) besitzt. Die Zus. beider Arten von Abwässern ist genau die gleiche, das Waschwasser ist nur etwas weniger konz. als das Kondenswasser. Dadurch kann die Basizität der Al-Salzlsg. erhöht werden, ohne daß Ausflockungen eintreten. Es ist zweckmäßig, die Häute dabei einer Vorerbung mit Formaldehyd u. einer Nachbehandlung mit Fettalkoholsulfonsäuren zu unterwerfen. Zur Gerbung verwendet man z. B. ein Gemisch aus 600 bis 700% W. (bezogen auf das Gewicht der Felle), 10% Al-Sulfat, 20% Kondenswasser u. 5% wasserfreier Soda. (F. P. 905 324 vom 22/4. 1944, ausg. 30/11. 1945. D. Prior. 24/5. 1943.) KALIX. 8337

**Böhme Fettchemie G. m. b. H., Deutschland, Walkmittel für Leder.** Die bisher benutzten Fette u. Öle, z. B. Talg oder Fischöl, können ganz oder zum Teil durch Verb. ersetzt werden, die aus dem bei der Paraffinoxydation als Nebenprod. entstehenden sogenannten Kondensatoröl auf folgende Weise erhalten werden: Das Öl wird mit einer wss.  $NH_3$ -Lsg. gemischt, wobei sich 2 Schichten bilden. Die untere Schicht wird durch Verdampfung von 25% ihres Vol. konz. u. als Zusatz zu den üblichen Walkfetten benutzt. Sie enthält (vor der Konz.) 51,9% Fett, hat eine SZ. von 264,8, JZ. 4,8, VZ. 313,7, D. 0,971 u. ENGLER-Viscosität von 3,19 bei 20°. Von der oberen Schicht, die eine SZ. von 6 u. JZ. 17 besitzt, können die über 200° sd. Fraktionen zur Lederbehandlung benutzt werden, gegebenenfalls im Gemisch mit Anteilen aus der oberen Schicht. (F. P. 891 273 vom 17/2. 1943, ausg. 2/3. 1944. D. Prior. 23/2. 1942.) KALIX. 8341

**Böhme Fettchemie G. m. b. H., Deutschland, Walkmittel für Leder.** Die bisher benutzten Öle u. Fette, z. B. Fischöl u. Talg, können ganz oder zum Teil durch Verb. ersetzt werden, die durch gemeinsame Veresterung der verseifbaren u. nicht verseifbaren Komponenten des als Nebenprod. bei der Paraffinoxydation entstehenden sogenannten Kondensatoröls erhalten werden. Dieses Öl besteht aus einem Gemisch von Säuren, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen u. KW-stoffen, in dem meist die COOH-haltigen Verb. überwiegen. Vor der Veresterung werden deshalb soviel OH-haltige Verb. zugegeben, daß sie in äquivalenter Menge zu den ersteren vorhanden sind. Die Veresterung wird in der üblichen Weise mit  $H_2SO_4$  oder HCl ausgeführt. Aus dem Estergemisch verwendet man vorzugsweise die bei Kp., 130—150° übergehende Fraktion zum Walken des Leders. — Das Kondensatoröl wird durch Zusatz von 20—100% Triäthanolamin in eine obere wss. Schicht u. eine untere ölige Schicht zerlegt u. diese wie im F. P. 891 273 (s. vorst. Ref.) beschrieben, zur Behandlung des Leders benutzt. (F. PP. 891 433 vom 22/2. 1943, ausg. 7/3. 1944, D. Prior. 2/3. 1942; 52 766 vom 23/2. 1946, ausg. 1/6. 1945. D. Prior. 22/6. 1942. [Zusatz-Pat.]) KALIX. 8341

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Lederersatz. Superpolyamide** von geringer Wasserbrüchigkeit in Ggw. von warmem W. erhält man durch Kondensation von Superpolyamidausgangsprod. in Ggw. von vollständig oder partiell kondensierten Superpolyamiden. Die Reaktionsprod. stellen einen vollwertigen Lederersatz dar. Man



erhitzt z. B. in einem Autoklaven 60 (Teile) *Hexamethylen-diaminadipat* mit 40 *ε-Aminocapronsäurelactamsuperpolyamid* u. 40 W. auf 280° u. dest. das W. zuerst bei n., dann bei vermindertem Druck ab. Das Reaktionsprod. wird dann bei 160° in Ggw. von 30 p-Toluolsulfonsäuremethylamid zu Platten ausgewalzt. (F. P. 905 317 vom 22/6. 1944, ausg. 30/11. 1945. D. Prior. 23/9. 1942.) KALIX. 8353

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt/Main, *Kunstleder* erhält man aus *Papierfaserbliesen* durch Imprägnieren mit vulkanisierbaren Polymerisaten (I), indem man bereits bei der Herst. des Faserstoffes die für die Vulkanisation notwendigen Bestandteile in feinsten Verteilung zusetzt u. das fertige Vlies mit dem im fl. Medium feinverteilter oder gelöstem Polymerisat behandelt. Als Imprägniermittel kommen in erster Linie Dispersionen u. Latices in Betracht, doch können auch Lsgg. von *Kautschuk* u. *vulkanisierbare Kunststoffe* Anwendung finden. Wichtig ist die feinste u. innigste Verteilung der Ausgangsstoffe. Hilfsmittel, wie Dispersions-, *Alterungsschutzmittel* (*Oxykresylcamphan*), *Beschleuniger*, *Emulsionsstabilisatoren*, Mittel zum Erhöhen der *Nafreißfestigkeit* (*Polyäthylennitrin*), können zugemischt werden. Das Vulkanisieren erfolgt gewöhnlich in der Wärme unter Druck. Man kann aber auch die imprägnierten Vliese naß oder trocken mit Dämpfen (Schwefelchlorür) vulkanisieren. (Schwz. P. 234 795 vom 8/2. 1943, ausg. 16/2. 1945. D. Prior. 25/3. 1942.) G. KÖNIG. 8353

#### XXIV. Photographie.

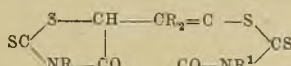
Ilse Gordon, *Die sachkundige Aufbewahrung des photographischen Materials*. Bei der Lagerung von photograph. Material ist nicht nur seine Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit u. höherer Temp. zu berücksichtigen, sondern es muß auch eine Einw. von H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, Terpenen (aus frischem Holz der Verpackung, von frisch gestrichenen Wänden) u. gewissen Metallen (z. B. Sn bzw. dessen flüchtigen Oxydationsprod.) vermieden werden. (Nord. Tidskr. Fotogr. 28. 312—13. Sept. 1944.) R. K. MÜLLER. 8590

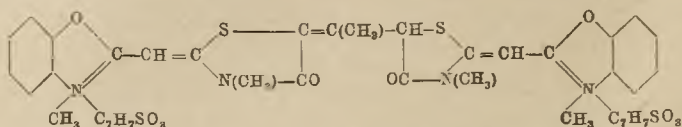
S. E. Sheppard, R. H. Lambert und D. Swinehart, *Die Adsorption von Gelatine an Silberbromid*. Es werden die experimentellen Ergebnisse, die eine amphipat. Adsorption am Beispiel der Gelatine an AgBr illustrieren, mitgeteilt. Bei dieser findet eine gegenseitige Koagulation des Ag-Hydrosols u. des Proteins u. nachfolgende Peptisation im Überschuß des gelösten Proteins statt. Das Phänomen wird hinsichtlich des isoelekt. Punktes des Proteins u. des p<sub>H</sub> der Lsg. durch die nichtpolare Struktur des Proteins u. durch einen Resonanzfaktor, der Adsorbens u. Adsorbat einschließt, erklärt. (J. chem. Physics 13. 372—77. Sept. 1945. Rochester, N. Y., Eastman Kodak Co., Res. Labors.) STEIL. 8590

\* Kodak Ltd., übert. von: Eastman Kodak Co. und Henry C. Staehle, *Herstellung von lichtempfindlichem Papier*. Ein sehr dünner transparenter Film wird mit einer lichtempfindlichen Schicht versehen u. dann, bevor diese getrocknet ist, fest mit einem Papierträger verbunden. (E. P. 564 272, ausg. 20/9. 1945.) KALIX. 8601

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt/Main, *Wasserfestmachen von Trägern für lichtempfindliche Schichten*. Statt der bisher verwendeten Lsgg. von Celluloseestern u. Kunstharzen in organ. Lösungsm. zur Erhöhung der Wasserfestigkeit von Bildträgern, wie Papier u. Gewebe, benutzt man wss., filmbildende Dispersionen von Kunststoffen, wie Polyvinylacetat, Polyacrylsäureestern, Mischpolymerisaten usw. Den Dispersionen können weiße Pigmente, wie BaSO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> u. SiO<sub>2</sub>, zugesetzt werden, ferner SiO<sub>2</sub>-Sole zur Verbesserung der Haftung der lichtempfindlichen Schicht. (Schwz. P. 239 023 vom 5/8. 1943, ausg. 3/12. 1945. D. Prior. 5/8. 1942.) KALIX. 8603

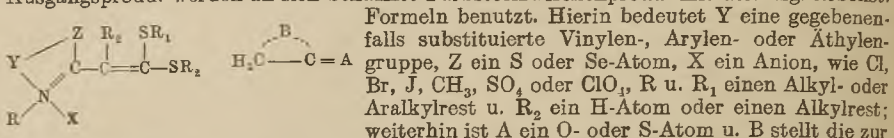
Ilford Ltd., übert. von: John D. Kendall und Douglas J. Fry, Ilford, England, *Cyaninsensibilisatoren*. Alkyl- oder Aralkylsalze werden mit Verb. von der allg. nebenst. Formel kondensiert, wodurch die Thioningruppe reaktionsfähig wird. Hierbei bedeuten R<sub>1</sub> u. R<sub>2</sub> H-Atome oder KW-stoffgruppen. Das Reaktionsprod. wird dann weiter mit dem quatern. Salz einer heterocycl. N-Verb. kondensiert, die in α- oder γ-Stellung eine reaktionsfähige Methylengruppe besitzt oder mit anderen Verb., die reaktionsfähige CH<sub>2</sub>- oder NH-Gruppen aufweisen. Auf diese Weise wurde z. B. aus (2-Thio-3-methyl-4-ketotetrahydro-5-thiazolyl) (2'-thio-3'-methyl-4'-ketotetrahydro-5'-thiazoliden)-mesomethylmethan (I), 2-Methylbenzthiazol u. Äthyl-p-toluolsulfonat (II) ein Farbstoff, F. 280° (Zers.), erhalten, der die Empfindlichkeit einer AgBr/J-Emulsion bis auf 6600 Å ausdehnt u. auch zur Färbung von Textilien, bes. solcher aus Celluloseacetat, verwendet werden kann. Auf analoge Weise gewinnt man aus Methyl-p-toluolsulfonat (III), 2-Methylbenzthiazol u. (2-Thio-3-äthyl-4-ketotetrahydro-5-thiazolyl) (2'-thio-3'-äthyl-4'-ketotetrahydro-5'-thiazoliden)-mesomethylmethan einen Farbstoff, dessen Jodid, F. 275° (Zers.) die Empfindlichkeit von AgBr/J-Emulsionen bis auf 7200 Å





ausdehnt. Weiterhin ergeben I, III u. Chinaldin einen Farbstoff mit dem F. 271<sup>0</sup> (Zers.) u. schließlich I, III u. 2-Methylbenzoxazol einen Farbstoff, F. 292<sup>0</sup>, mit der obenst. Formel. (A. P. 2 395 879 vom 5/3. 1941, ausg. 5/3. 1946. E. Prior. 19/4. 1940.) KALIX. 8605

**Gevaert Photoproducten N. V.**, Belgien, *Herstellung von Merocyaninfarbstoffen*. Als Ausgangsprod. werden an sich bekannte Farbstoffzwischenprod. mit den allg. nebenst.



Formeln benutzt. Hierin bedeutet Y eine gegebenenfalls substituierte Vinyl-, Arylen- oder Äthylen-Gruppe, Z ein S oder Se-Atom, X ein Anion, wie Cl, Br, J, CH<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub> oder ClO<sub>4</sub>, R u. R<sub>1</sub> einen Alkyl- oder Aralkylrest u. R<sub>2</sub> ein H-Atom oder einen Alkylrest; weiterhin ist A ein O- oder S-Atom u. B stellt die zur Vervollständigung eines 5- oder 6gliedrigen Heterocyclus, z. B. eines Pyrazolion- oder Thiohydantoinringes nötigen Atome dar. Die Kondensation wird in Ggw. von Triäthylamin, z. B. mit A. als Lösungsm., ausgeführt, wobei neue Merocyanine entstehen, die an der Kette durch eine Thioalkyl- u. gegebenenfalls außerdem durch eine Alkylgruppe substituiert sind u. auf Halogensilberemulsionen sensibilisierend wirken. Man löst z. B. 3,8 g 2-(*ω*-Dimethylmercaptovinyl)-benzothiazoldimethylsulfat (I), 1,3 g Rhodanin u. 1,4 cm<sup>3</sup> Triäthylamin u. 175 cm<sup>3</sup> absol. A. u. kocht 2 Minuten.

Hierbei entsteht ein Farbstoff, der wahrscheinlich nebenst. Konst. hat. Sensibilisierungsmaximum (S.-Max.): 610 m $\mu$ , Sensibilisierungsbereich (S.-Bereich): 560—640 m $\mu$ . Farbstoffe von ähnlicher Konst. u. Wrkg. stellen folgende Kondensationsprod. dar: 2. aus 2-(*ω*-Diäthylmercaptovinyl)-benzothiazoldiäthylsulfat (II) u. Rhodanin, S.-Max. 610 m $\mu$ , S.-Bereich 560—640 m $\mu$ ; 3. aus II u. *N*-Methylthiohydantoin, S.-Max. 595 m $\mu$ , S.-Bereich 550—620 m $\mu$ ; 4. aus I u. 1-Phenyl-3-methylpyrazolon, Absorptionsmaximum in A.: 520 m $\mu$ ; 5. aus 2-(*ω*-Diäthylmercapto- $\alpha$ -methylvinyl)-benzothiazoldimethyljodid, F. 179<sup>0</sup>, u. Rhodanin, S.-Max. 605 m $\mu$ , S.-Bereich 530—640 m $\mu$  u. 5. aus 2-(*ω*-Diäthylmercapto- $\alpha$ -methylvinyl)-benzosenazolmethyljodid, F. 176<sup>0</sup>, u. Rhodanin, S.-Max. 610 m $\mu$ , S.-Bereich 540—630 m $\mu$ . (Die wahrscheinlichen Strukturformeln aller Kondensationsprod. sind im Original angegeben.) (F. P. 903 208 vom 5/4. 1944, ausg. 27/9. 1945. Holl. Prior. 5/4. 1943.) KALIX. 8605

**Eastman Kodak Co.**, übert. von: **Geo E. Fallesen** und **John A. Leermakers**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Schleierverhindernde Stoffe für Halogensilberemulsionen*. Höchstempfindlichen Emulsionen werden zur Verhütung der Bldg. von Lagerschleier auf 1 Liter der gießfertigen Emulsion 10—15 g Chloracetamid oder Formanilid zugesetzt. Die Verb. sind in allen Arten von sensibilisierten u. nichtsensibilisierten Emulsionen u. Schichtbildnern gleich gut wirksam u. können auch einer besonderen Schicht, die mit der Emulsionschicht unmittelbar in Berührung steht, oder auch dem Entwickler zugesetzt werden. (A. P. 2 394 600 vom 13/1. 1944, ausg. 12/2. 1946.) KALIX. 8611

**Gevaert-Photoproducten N. V.**, Antwerpen-Mortsel, Belgien, *Mattierungsmittel für lichtempfindliche Schichten*. Der Halogensilberemulsion werden Harze (I) zugesetzt, die durch Kondensation von Formaldehyd mit Harnstoff, Thioharnstoff, Guanidin oder Cyanamid hergestellt u. nicht vollständig auskondensiert sind, so daß sie noch einige Lockerstellen besitzen u. nicht zu stark hydrophob sind. Sie sind deshalb in W. etwas quellbar u. neigen nicht zur Sedimentation in der Emulsion. Auf 1 Liter gießfertige Emulsion, die 7% Gelatine enthält, gibt man ca. 30 g I. Diese Harze können auch in Mischung mit den bisher bekannten Mattierungsmitteln angewandt werden. (Schwz. P. 242 861 vom 6/7. 1943, ausg. 1/10. 1946. D. Prior. 18/7. 1942.) KALIX. 8611

**Theodor Haefeli**, Schweiz, *Photographische Erzeugung von Mustern auf Textilien*. Die Textilien werden mit einer lichtempfindlichen Ag-Verb. imprägniert, das Muster aufkopiert, wie üblich entwickelt, fixiert u. der Stoff ausgewaschen. Dann gelangt er in ein Bad eines organ. Farbstoffs, u. dieser wird von den Fasern genau umgekehrt der darin vorhandenen Ag-Menge absorbiert, wobei größere Unterschiede zwischen den Farbstoffen vorhanden sind. Dadurch u. durch Variationen in der Konz. u. Einwirkungszeit lassen sich auch mehrfarbige Muster herstellen. Alle Verfahrensschritte werden in einem einzigen App. ausgeführt. — 2 Abbildungen. (F. P. 915 297 vom 3/10. 1945, ausg. 31/10. 1946.) KALIX. 8635