

# Chemisches Zentralblatt

1946. I. Halbjahr

Nr. 23/24

Band 4

## Geschichte. Unterricht.

**A. Okát,** *Leben und Werk von Prof. Dr. J. V. Dubsy.* Biographie u. Nachruf sowie Verzeichnis der wissenschaftlichen Arbeiten J. V. DUBSKYS (\* 18/6. 1882 † 25/3. 1946), Professors für analyt. Chemie an der Technischen Hochschule Brünn, u. seiner Schule. (Chem. Listy Vědu Průmysl 40. 198—207. 10/9. 1946.) GEDSCHOLD. 1

**Alfred Lacroix,** *Das Leben und das Werk des Abbé René-Just Haüy.* Ausführliche Lebensbeschreibung des bekannten Kristallographen und Würdigung seiner wissenschaftlichen Lebensarbeit. (Bull. Soc. franç. Minéralog. Cristallogr. 67. 15—226. Jan./Juni 1944.) GOTTFRIED. 1

**Alfred Lacroix,** *Die beiden Brüder Haüy.* Kurze Lebensbeschreibung René-Just u. Valentin HAÜYS. (Bull. Soc. franç. Minéralog. Cristallogr. 67. 338—344. Jan./Juni 1944.) GOTTFRIED. 1

**J. Orceel,** *Haüy und der Artbegriff in der Mineralogie.* Es wird die von HAÜY eingeführte strenge Klassifikation der Mineralien u. Gesteine erörtert. (Bull. Soc. franç. Minéralog. Cristallogr. 67. 265—337. Jan./Juni 1944.) GOTTFRIED. 2

**Ch. Mauguin,** *Die Struktur der Kristalle nach Haüy.* Ausführliche Beschreibung der Anschauungen HAÜYS über die Struktur der Kristalle. (Bull. Soc. franç. Minéralog. Cristallogr. 67. 227—264. Jan./Juni 1944.) GOTTFRIED. 2

**Tridente,** *Ekphantos von Syrakus oder zu den Quellen des Atomismus.* EKPHANTOS, ein Schüler des PYTHAGORAS sprach als Grundstoffe die „unteilbaren Körper“ (*ἀδι. ἁστὰ σώματα*) u. das Vakuum an, in dem sich erstere nach ihrem unaufhörlichen, vom Schicksal bestimmten Gang bewegen. Er hat als erster den Monaden des PYTHAGORAS Körperlichkeit zugeschrieben u. sie so der greifbaren Wirklichkeit angenähert, woraus dann DEMOKRIT zu seiner Atomvorstellung gelangte. (Chim. Ind., Agric., Biol., Realizzaz. corp. 19. 90 bis 93. März 1943.) R. K. MÜLLER. 2

**E. Cerasoli,** *Geschichtliche Bemerkungen zum Gesetz der Äquivalente oder Richterschen Gesetz.* Das Äquivalenzgesetz wurde 1794 von RICHTER auf Grund von bis 1779 zurückgehenden Unterss. ausgesprochen. Unabhängig von seinem rein empir. formulierten Gesetz entwickelte PROUST im Laufe seiner bekannten Polemik mit BERTHOLLET sein Gesetz der konstanten Proportionen. Aus einer Unters. über die Grundlagen dieser Theorie leitet Vf. als „Gesetz der Verbindungsgewichte“ den Satz ab: „Die Massen der verschied. Elemente, die mit gleichen Massen eines u. desselben Elements in Verb. treten, werden nach einer Reihe von Zahlen derart bemessen, daß die Verbb. zwischen den verschied. Elementen entweder in den Verhältnissen dieser Zahlen oder in Vielfachen dieser Zahlen mit ganzen, im allg. kleinen Zahlen zustande kommen.“ (Chim. Ind., Agric., Biol., Realizzaz. corp. 19. 108—11. März 1943.) R. K. MÜLLER. 2

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**Adie,** Junior Chemistry. 3rd ed. London: Univ. Tutorial Pr. 1946. s. 3 d. 6.

**L. Blas,** Agenda del Químico. Madrid: Aguilar. 1946. ptas 200,—.

**Giua u. Lollini,** Dizionario di Chimica Tedesco-Italiano. Turin: Rosenberg e Sellier. 1946. L. 680,—.

**Marta Serrallach,** Bibliografía Química. Documentación Científico-Industrial. 1. Aufl. Barcelona. 1946. ptas. 130,—.

**Alexander Smith,** General chemistry for colleges. 6th edit. by William F. Ehret. New York: D. Appleton-Century Co., Inc.; London: G. Bell and Sons, Ltd. 1946. (XIII, 677 S.) s. 20,—.

### A<sub>1</sub>. Kernphysik und Kernchemie.

**H. J. Bhabha,** *Relativistische Wellengleichungen für die Elementarteilchen.* Die allg. Struktur von relativist. Wellengleichungen wird mit der Forderung untersucht, daß alle Eigg. des Teilchens ohne Nebenbedingungen ableitbar sein sollen. Es wird bewiesen, daß die von DIBAC, FIERZ u. PAULI untersuchten Gleichungen für Spin  $> 1$  nicht diese Forderung erfüllen. Jede Komponente der Wellenfunktion genügt bei Abwesenheit von Wechselwrkg. im allg. nicht einer Wellengleichung zweiter, sondern einer von höherer Ordnung. Eine Folge der Gleichungen ist, daß jedes Teilchen mit

einem Spin  $> 1$  mit mehreren Werten der Ruhmasse erscheinen muß, die Vielfache des geringsten Wertes sind. Z. B. hat ein Teilchen mit Spin  $3/2$  zwei Massenwerte. Diese höheren Massenwerte sind ein notwendiger Zug der Theorie u. können nicht eliminiert werden. (Rev. mod. Physics 17. 200—17. April/Juli 1945. Bombay, Tata Inst. of Fundamental-Res. in Phys.) WEISS. 80

**C. Møller**, *Allgemeine Eigenschaften der charakteristischen Matrix in der Theorie der Elementarteilchen*. 2. Mitt. Behandelt werden nur Paare von solchen Teilchen, bei denen keine Entstehungs- oder Vernichtungsprozesse vorkommen können. Die Anwendung der Ergebnisse auf Mehrteilchensysteme wird angedeutet. (Kgl. danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. 22. Nr. 19. 1—46. 1946.) KIRSCHSTEIN. 80

**Ning Hu**, *Die relativistische Korrektur in der Mesonentheorie der Kernkräfte*. Nach eingehender mathemat. Diskussion wird gezeigt, daß die gemischte Mesonentheorie von MøLLER u. ROSENFELD nicht auf relativist. Bereiche, bes. zur Beschreibung des Quadrupolmomentes angewendet werden darf, ohne wesentliche Korrekturen anzubringen. (Physic. Rev. [2] 67. 339—46. 1/15. 6. 1945. Princeton, N. J., Inst. for Advanced Study.) STAGE. 80

**Lamek Hulthén**, *Bemerkungen zu den Schwierigkeiten der Mesonentheorie*. Um die Schwierigkeiten der Mesonentheorie in bezug auf die Ladungsabhängigkeit u. den Austauschcharakter u. außerdem Diskrepanzen bei neueren Streuverss. zu beheben, werden vorläufige Überlegungen über eine nicht symm. Auffassung mitgeteilt. Unter den verschied. möglichen Vorstellungen scheint Vf. als einfachste u. klarste eine Kombination aus einem neutralen, skalaren u. einem geladenen pseudo-skalaren Mesonenfeld. (Rev. mod. Physics 17. 263—66. April/Juli 1945. Lund, Schweden, Inst. för mekanik och matematisk fysik.) E. REUBER. 80

**D. Iwanenko**, *Weitere Bemerkungen zu den Schwierigkeiten der Mesonentheorie*. Vf. ist der Meinung, daß die von OPPENHEIMER eingeführte pseudo-skalare Mesonengleichung keine besonderen Vorteile bietet. Überlegungen von SOKOLOW u. Vf. zeigen, daß für verschied. Probleme in dieser Gleichung ein Dämpfungsglied angebracht werden muß, wodurch auch einige Konvergenzschwierigkeiten beseitigt werden können. (Physic. Rev. [2] 66. 157. 1/15. 9. 1944. Swerdlowsk, UdSSR, Univ.) E. REUBER. 80

**Sara Tamburino**, *Ein besonderer Typ von kosmischen Strahlensternen in der photographischen Platte*. In photograph. Emulsionen (Agfa K), die in Seehöhe, in 1982 m u. 2942 m Höhe exponiert waren, wurden von 433 festgestellten kosm. Strahlensternen 6 Sterne beobachtet, bei denen sich eine zunächst stärkere Bahn in 2 (in einem Falle 3) schwächere Bahnen teilt. Dies wird (nach ORTNER) darauf zurückgeführt, daß Kerntrümmer vom Explosionskern ausgesandt werden, die ihrerseits Protonen niedrigerer Energie (im Mittel wurde eine Protonenenergie von 1,15 MeV beobachtet) aussenden. Daraus erklärt sich auch die zum Teil gegenüber der GAMOW-Schwellenenergie häufig beobachtete wesentlich niedrigere Protonenenergie in den Sternen, welche durchaus für Kerntrümmer die richtige Größe besitzt. — Die Fälle, in denen eine schwächere Bahn sich in 2 stärkere Bahnen gabelt, werden darauf zurückgeführt, daß ein Proton ein H-Atom in der Gelatineschicht anstößt, welches dann ebenfalls eine Spur hinterläßt. Für einen Fall wird die Erklärung aus energet. Erwägungen fraglich. Die Lücke zwischen Explosionszentrum u. Gabelungspunkt, die in einem Fall  $7,5 \mu$  groß ist, kann nicht erklärt werden. (Physic. Rev. [2] 69. 35—36. 1/15. 1. 1946. Catania, Sizilien, Univ., Phys. Inst.) STAGE. 85

**Shuichi Kusaka**, *Das Energiespektrum der primären kosmischen Strahlung*. Unter der Annahme, daß die Zahl der Primärteilchen der kosm. Strahlung umgekehrt proportional der dritten Potenz ihrer Energie ist, wurden der Breiten- u. der Längeneffekt berechnet. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ist innerhalb der Fehlergrenzen bis herab zu Primärenergien von  $6 \cdot 10^9$  eV gewährleistet. (Physic. Rev. [2] 67. 50—51. 1/15. 1. 1945. Northampton, Mass., Smith Coll.) STAGE. 85

**Victor H. Regener**, *Erzeugung durchdringender Partikel in der kosmischen Strahlung*. Kurzmitt. über Verss. in Climax, Col., in 3500 m Höhe über die Erzeugung durchdringender Partikel in Pb, Fe, C, Al u. Paraffin. (Physic. Rev. [2] 61. 734. 1/15. 6. 1942. Chicago, Univ.) KIRSCHSTEIN. 85

**G. Bernardini, M. Conversi, E. Pancini, E. Scrocco und G. C. Wiek**, *Untersuchung der magnetischen Ablenkung der harten Komponente der kosmischen Strahlung*. Das Energiespekt. u. d. positive Überschuß der harten Komponente der kosm. Strahlung wurde in Rom (50 m) und Pian Rosa (3500 m über dem Meeresspiegel) mittels eines Zählrohrsystems unter Verwendung von magnet. Kernen untersucht. Die Ergebnisse, die ausführlich besprochen werden, legen folgende Erklärungen nahe: 1. Es wird in der harten Komponente, ein positiver Überschuß von rd. 20% gefunden in Übereinstimmung mit den Ergebnissen

anderer Autoren. 2. Die Hypothese von der Existenz mehrerer Mesonenarten wird im unteren Teil der Atmosphäre (0—5000 m) nicht bestätigt. 3. Außer der Annahme, daß das Verhältnis  $\tau/\mu c^2$  ( $\tau$  = Lebensdauer des Mesons,  $\mu c^2$  = Ruhenergie) den Wert  $3 \cdot 10^{-8}$  sec/MeV hat, muß noch angenommen werden, daß das Energiespekt. der Mesonen auch an der Spitze der Atmosphäre für Energien  $< 4 \cdot 10^9$  eV nicht dem Gesetz  $E^{-2,9}$  folgt. (Phys. Rev. [2] 68. 109—20. 1—15/9. 1945. Rom, Univ., Istituto di Fisica.) v. HABLEM. 85

**Wayne E. Hazen**, *Kaskadenschauer in Blei*. Zur Überprüfung der Energieverluste der kosm. Elektronen in Pb werden Kaskadenschauer in einer Nebelkammer beobachtet, in welche 8 ca. 0,7 cm starke Pb-Platten als Absorber eingebracht wurden. Die Anzahl der Elektronen hinter jeder Pb-Platte wird mit der theoret. ROSSI-Kurve verglichen. Bes. geeignet für den Vgl. mit der Theorie ist die Abhängigkeit der Teilchenzahl im Maximum von der Gesamtzahl der Teilchen im Schauer. Die beobachteten Abweichungen von der theoret. Erwartung sind einwandfrei erklärbar. Die theoret. Wirkungsquerschnitte für Strahlung u. Paarbildg. für Energiebereiche bis zu 500—1000 MeV ergeben sich als mit der Erfahrung übereinstimmend. (Physic. Rev. 66. 158. 254—56. 1/15. 11. 1944. Berkeley, Calif., Univ. of California, Dep. of Phys.) STAGE. 85

**Lester L. Skolil**, *Die mittlere spezifische Ionisierung von Mesonen der kosmischen Strahlung in Wasserstoff*. Aus Aufnahmen mit einer WILSONschen Nebelkammer, die von drei übereinanderliegenden Zählrohren gesteuert wurde, wird die mittlere spezif. Ionisierung von Mesonen in H<sub>2</sub> bestimmt. Sie ergibt sich (einzelne Nester von mehr als 32 Tröpfchen ausgenommen) zu 10,5 Ionenpaaren pro cm bei Normalbedingungen. (Physic. Rev. [2] 66. 158—59. 1/15. 9. 1944. Univ. of California.) POLLERMANN. 85

**Wayne E. Hazen**, *Die relativistische Zunahme der Ionisation von Elektronen der kosmischen Strahlung*. Während die für 35  $\beta$ -Strahlen des <sup>32</sup>P mit Hg  $> 4500$  erhaltene spezif. Ionisation 40 Ionenpaare je cm Luft bei Normalbedingungen beträgt, wird für 15 kosm. Elektronen mit Hg zwischen 1 u.  $8 \cdot 10^5$  der Wert 53 gefunden. Dieser Befund stimmt innerhalb der Meßgenauigkeit mit der theoret. Erwartung überein, nach der eine Zunahme der spez. Ionisation um 40% gemessen werden sollte. (Physic. Rev. [2] 67. 65. 1/15. 1. 1945. Univ. of California.) STAGE. 85

**Henry E. Stanton**, *Das Energiespektrum der in der Atmosphäre durch den Zerfall von Mesonen entstehenden Elektronen*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1945. II. 1137 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 66. 48—56. 1/15. 8. 1944. Chicago, Ill., Univ.) GOTTFRIED. 85

**Konrad L. Kingshill** und **Lloyd G. Lewis**, *Untersuchungen an Höhenstrahlungsschauern in zwei dünnwandigen Ionisationskammern*. Es werden Koinzidenzen von Höhenstrahlungsschauern in zwei dünnwandigen Ionisationskammern in Seehöhe aufgenommen u. die Daten mit den mit der gleichen Anordnung in 3100 m Höhe erhaltenen verglichen. Schauer mit mehr als 50 Teilchen sind in 3100 m Höhe 10mal, Schauer mit mehr als 150 Teilchen 200mal häufiger als in Seehöhe. Die Stoßkoinzidenzen zeigen bei benachbarten u. um 1 m getrennten Kammern den gleichen Intensitätsverlauf. (Physic. Rev. [2] 67. 62. 1/15. 1. 1945. Chicago, Ill., Univ.) STAGE. 85

**H. V. Neher** und **W. H. Pickering**, *Eine Radiosonde für Höhenstrahlungsuntersuchungen*. Es wird eine Radiosonde beschrieben, die für Höhenstrahlbeobachtungen mit GEIGER-Zählrohren in der Stratosphäre benutzt wurde. Die App., bestehend aus Batterien (3 Stdn. Lebensdauer), Hochspannungsanlage, Zählrohren, Verstärker, Untersetzervorr. (mehrere Stufen vom Faktor 2 u. 3) u. Sender (180 MHz) ist beschrieben u. die Schaltung für Einzelregistrierung u. Koinzidenzmessung (bis zu 4fach) angegeben. Vom Sender werden außerdem in bestimmten Zeitabständen Temp. u. Barometerstand gemeldet. Das Gesamtgewicht beträgt 3,3 kg. (Rev. sci. Instruments 13. 143—47. April 1942. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol.) E. REUTER. 85

**Herman Feshbach**, *Mesonenerzeugung durch Elektronen*. Es wird diskutiert, daß auf Grund der theoret. Ansätze über die Wechselwrkg. der Elektronen u. Mesonen im Kern (Mesonentheorie) ein nicht verschwindender Wirkungsquerschnitt zur Erzeugung von Mesonen erhalten werden kann. (Physic. Rev. [2] 69. 690. 1/15. 6. 1946. Massachusetts Inst. of Technol., Phys. Dep.) STAGE. 90

**Bruno Rossi**, **Kenneth Greisen**, **Joyce G. Stearns**, **Darol K. Froman** und **Philipp G. Koontz**, *Weitere Messungen der Lebensdauer von Mesonen*. Aus Reichweitebestimmungen an zwei verschied. Mesonengruppen werden die mittleren Lebensdauern zu  $(2,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-8}$  bzw.  $(2,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-8}$  Sek. ermittelt. (Physic. Rev. [2] 61. 675—79. 734—35. 1/15. 6. 1942. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.; Denver, Col., Univ.; Fort Collins, Col., Colorado State Coll.) KIRSCHSTEIN. 90

**Eugene Guth**, *Kernprozesse bei Polarisationsstreuung von Deuteronen*. Deuteronen können infolge ihrer niedrigen Bindungsenergie im Kernfeld polarisiert werden. Dadurch

kommen die Neutronen nahe genug an den Kern u. ermöglichen einen Energieaustausch vom Deuteron zum Kern ohne (d,d)-Reaktion. Dieser neue Prozeß der Polarisationsstreuung ist dem OPPENHEIMER-PHILLIPS-Prozeß ähnlich, unterscheidet sich aber davon in dem freigemachten Teilchen, das in diesem Falle ein Deuteron ist. Die Voraussage, daß das  $^{115}\text{In}$  durch Deuteronen anregbar sei, wurde experimentell bestätigt. Die Polarisationsstreuung kann u. a. zur Neutronenerzeugung aus  $^9\text{Be}$  u.  $D$  verwendet werden. (Physic. Rev. [2] 69. 47—48. 1/15. 1. 1946. Notre Dame, Univ.) STEIL. 90

G. Goertzel und I. S. Lowen, *Winkelkorrelation sukzessiver  $\gamma$ -Strahlen*. Die Korrelationen zwischen den Richtungen der Emission sukzessiver  $\gamma$ -Strahlen sind sowohl theoret. wie experimentell erforscht (vgl. v. B. HAMILTON, C. 1941. I. 487; BERINGER, C. 1946. I. 149). Vff. haben diese Berechnungen erweitert, indem sie den Effekt der Reorientierung des Kernwinkelmomentes, verursacht durch die Wechselwrkg. des Magnetmomentes des Kernes mit dem Moment der äußeren Elektronen, berücksichtigt haben. Formeln für Winkelkorrelationen sind hergeleitet worden, die für alle Multipole gültig sind. (Physic. Rev. [2] 69. 533—34. 1/15. 5. 1946. New York, N. Y., Univ., Washington Square Coll.) LIEBMAN. 90

James S. Allen, *Experimenteller Nachweis der Existenz eines Neutrinos*. Radioakt.  $^7\text{Be}$  wurde auf einer Pt-Folie nach einer neuen Verdampfungsmeth. abgelagert. Zur Zählung der Rückstoßkerne, die in der Rk.  $^7\text{Be} + e_K \rightarrow ^7\text{Li} + \eta + Q$  erzeugt wurden, wurde ein Elektronenvervielfacher verwendet. Die maximale Energie der Rückstöße betrug ca. 40—45 eV verglichen mit 58 eV, dem Wert, der für ein Neutrino der Ruhemasse Null zu erwarten war. Die Zahl der Koinzidenzen, verursacht durch Emission in entgegengesetzten Richtungen von  $\gamma$ -Strahl u. Rückstoßkern, betrug nur 2% von den für  $\gamma$ -Strahlrückstöße zu erwartenden. Offenbar werden die Rückstöße durch Emission eines Neutrinos und nicht eines  $\gamma$ -Strahls verursacht. (Physic. Rev. [2] 61. 692—97. 1/15. 6. 1942. Manhattan, Kans., Kansas State College.) HERFORTH. 90

D. R. Inglis, *Das  $\alpha$ -Modell der Kernstruktur und Kernmomente*. Das viel umstrittene  $\alpha$ -Modell des Atomkerns, nach dem der Kern aus einzelnen, in sich fest gebundenen  $\alpha$ -Teilchen besteht, zwischen denen eine schwächere Wechselwrkg. nach der Art VAN DER WAALSscher Kräfte herrscht, wird ausführlich untersucht. Das Hauptargument gegen das  $\alpha$ -Modell besteht darin, daß die Wechselwrkg. zwischen zwei  $\alpha$ -Teilchen in erster Näherung zu Abstoßung führt. Der Beitrag der höheren Näherungen muß negativ und seinem Vorzeichen nach zu Anziehung führen, stört die Zustände der Nucleonen in den  $\alpha$ -Teilchen dann aber so erheblich, daß von den ursprünglichen  $\alpha$ -Teilchen nichts mehr bleibt. Vf. zeigt zunächst, daß diese Eig. der Nucleonenwechselwrkg. durch die spezielle, übliche Kombination der 4 Austauschkräfte mit nur einer einzigen Reichweite hervorgerufen wird, u. gibt eine Wechselwrkg. an, die in besserer Übereinstimmung mit Mesonentheorie und Protonenstreuung steht, zwei verschied. Reichweiten enthält u. in 1. Näherung zu Anziehung zwischen  $\alpha$ -Teilchen führt. Eine ausführliche Zusammenstellung aller empir. Argumente aus den Kernspins u. Momenten, die für dieses  $\alpha$ -Teilchenmodell sprechen, wird angegeben. (Physic. Rev. [2] 60. 837—51. 15/12. 1941.) MACKE. 95

David C. Grahame und Harold J. Walke, *Darstellung und Eigenschaften eines langlebigen Radiochlors*. Ein langlebiges Isotop von Cl wurde in einer Probe NaCl entdeckt, die 6 Monate am Berkeley-Cyclotron in der Nähe der Targets aufbewahrt wurde. Es handelt sich offenbar um  $^{36}\text{Cl}$ , das durch die Rk.  $^{35}\text{Cl}(n,\gamma)^{36}\text{Cl}$  entstanden ist. Für die Lebensdauer ergibt sich eine untere Grenze von 2 Jahren. Der schwachen Strahlung nach wird sie sogar auf 300 Jahre geschätzt. K-Einfang ist möglich, aber nicht gesichert. Die Zerfalls-Rkk. sind:  $^{36}\text{Cl} \rightarrow ^{36}\text{Ar} + \beta^-$   $^{36}\text{Cl} \rightarrow ^{36}\text{S} + \beta^+$ . (Physic. Rev. [2] 60. 909. 15/12. 1941.) MACKE. 100

Lloyd Smith und Gerhart Groetzinger, *Über die von radioaktiven Elektronenquellen emittierten positiven Teilchen*. Eine Reihe von Beobachtern hat in der Nebelkammer Spuren von leichten, positiven Teilchen entdeckt, die von natürlichen oder künstlichen  $\beta$ -Strahlern herrührten. Die Häufigkeit des Auftretens solcher Teilchen ist  $10^{-2}$  pro Elektron; sie ist viel zu groß, um durch Paarerzeugung erklärt werden zu können. Das große Durchdringungsvermögen dieser Teilchen veranlaßte BRADT, HEINE u. SCHERRER anzunehmen, daß diese Teilchen eine wesentlich kleinere M. als die des Elektrons besitzen. Bei den von Vff. angestellten Unterss. wurde gefunden, daß diese der Nachbarschaft einer  $^{32}\text{P}$ -Quelle entstammen u. Metallfolien in 10 cm Abstand zu durchdringen vermögen. Die Impulsabnahme beim Durchgang durch diese Folien zeigte, daß diese Teilchen kein größeres Durchdringungsvermögen als Elektronen desselben Impulses besitzen. (Physic. Rev. [2] 70. 102. 1/15. 7. 1946. Ohio State Univ.) O. ECKERT. 103

**A. van Itterbeek**, *Atomkernerscheinungen*. Allg. Übersicht über die Probleme der Kernphysik u. Kernspaltung bis zum Jahr 1940 u. Hinweise auf die weitere Entw. u. Anwendungsmöglichkeit der Atomphysik. (Techn.-wetensch. Tijdschr. 14. 57—62. Juli/Aug./Sept. 1945.) v. HARLEM. 105

**Ragnar Liljeblad**, *Gesichtspunkte für eine friedliche Anwendung der Atomenergie*. Vgl. zwischen der Wirtschaftlichkeit von Kraftstationen auf Grund der Verwendung von Kohle u. von Atomenergie. (I V A 17. 193—200. 1946.) v. HARLEM. 105

**Edwin M. McMillan**, *Resonanzbeschleunigung geladener Teilchen*. Es werden die Resonanz- u. Fokussierungsbedingungen bei der successiven Teilchenbeschleunigung in Cyclotrons, Synchrocyclotrons u. Linearbeschleunigern für relativist. Teilchengeschwindigkeiten diskutiert u. die Ergebnisse ohne nähere Angaben referiert. (Physic. Rev. [2] 70. 800. 1/15. 11. 1946. Univ. of California.) STAGE. 112

**J. C. Slater**, *Über den Betrieb von Linearbeschleunigern*. Die techn. Grundlagen für den Betrieb von Linearbeschleunigern sind für positive Ionen bei niedrigen Frequenzen u. für Elektronen bei hohen Frequenzen (Mikrowellen) ähnlich. Die Beschleunigung kann durch Lochblenden oder Hohlzylinder erfolgen, wobei Hohlzylinder zweckmäßig für größere, Lochblenden für kleinere Geschwindigkeiten verwendet werden. Für nicht zu lange Rohre ist zweckmäßig eine stehende Welle zu verwenden, die analyt. in eine in der Beschleunigungsrichtung wandernde Welle u. eine (für den Betrieb unwesentliche) entgegengesetzte Welle zerlegt werden kann. Die Erzeugung der Mikrowellen geschieht in Magnetronen, die in Phase sind (krit. Betriebsbedingungen). Die Bedingungen für die Strahlbündelung werden kurz besprochen. Die Defokussierung des Teilchenstrahles wächst mit der Teilchengeschwindigkeit. Für Elektronen kann die Fokussierung durch ein longitudinales Magnetfeld von ca. 100—1000 Gauß erreicht werden, für positive Ionen wäre ein zu großes Magnetfeld erforderlich. (Physic. Rev. [2] 70. 799. 1/15. 11. 1946. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.) STAGE. 112

**L. G. Lewis und R. Hayden**, *Der Einfluß der statistischen Schwankungen auf die beobachtete Größe der Frequenzverteilung von Explosionen in einer Ionisationskammer*. Eine in der Ionisationskammer erscheinende Ionisationsexplosion wird infolge der statist. Schwankungen größer oder kleiner als ihre wahre Größe aufgezeichnet. Vff. geben eine Beziehung zwischen der beobachteten differentiellen Größe der Frequenzverteilungsfunktion u. der wahren Funktion an. (Physic. Rev. [2] 65. 346. 15/6. 1944. Univ. of Chicago.) STEIL. 112

**Marcellus L. Wiedenbeck**, *Zählansordnungen zum Gebrauch in der Kernspektroskopie*. In der Kernspektroskopie müssen Umwandlungselektronen mit Energien von 20 keV, die von Anregungsprozessen mit einem Reaktionsquerschnitt von  $10^{-24}$  cm<sup>2</sup> herrühren, gezählt werden können. Über die speziellen Anforderungen, die an Zählansordnungen bei solchen Unterr. gestellt werden, wird berichtet u. in praxi erprobte Zähler werden beschrieben. Ebenso wird eine einfache u. schnelle Meth. zur Füllung der Zählrohre angegeben. (Rev. sci. Instruments 17. 35—37. Jan. 1946. Notre Dame, Ind., Univ. Dep. of Phys.) O. ECKERT. 112

**Albert S. Keston**, *Stabil arbeitende Geiger-Müller-Zählrohre hoher Auflösung mit metallorganischen Dämpfen als Füllung*. GEIGER-MÜLLER-Zähler mit Bleitetramethylfüllung oder mit Mischungen dieses Dampfes mit A. bzw. A. + Ar zeigten gute Zähleigenschaften. Die erstgenannten waren bes. günstig, u. ergaben bei hoher Auflsg. einen breiten spannungsunabhängigen Zählbereich (bis zu 500 V). Der günstigste Druck betrug 20 mm. Die Zählrohre bestanden aus innen versilbertem Metallrohr mit einem zentralen Zählendraht aus W (Durchmesser 4  $\mu$ ). Die Betriebsspannung betrug ca. 1500 Volt. Verss. mit *Eisencarbonyl* [Fe(CO)<sub>5</sub>] ergaben gute Resultate, die Füllung zersetzt sich aber chem. in wenigen Stunden. *Hg-Dimethyl* gab geringere Empfindlichkeit. *Bi-Trimethyl*-füllungen erwiesen sich als vorteilhaft bei  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Strahlzählern, *B-Trimethyl* bei Neutronenzählern. (Rev. sci. Instruments 14. 293—95. Okt. 1943. New York, Columbia Univ., Coll. of Phys. and Surg., Dep. of Biochem.) REUSSE. 112

**C. O. Muehlhause und H. Friedman**, *Geiger-Müller-Zählertechnik für hohe Impulszahlen*. Es wird kurz über eine Verstärkeranordnung zur Zählung von hohen Impulszahlen berichtet, die von einem Zählrohr geliefert werden, welches durch geeignete Gasfüllung die Entladungen noch bei einer Teilchenzahl von 100 000 je Sek. durch Raumladungsbldg. zum Abreißen bringt. (Physic. Rev. [2] 69. 46. 1/15. 1. 1946. U. S. Naval Res. Labor.) STAGE. 112

**H. L. Schultz**, *Verstärker für hohe Impulszahlen von Kernteilchen*. Für die Zählung hoher Teilchenzahlen in einer Ionisationskammer wird ein aus einem Vorverstärker u. End-(Zähl-)Verstärker zusammengesetztes Aggregat angegeben, das sowohl für sehr kurzzeitige

Stöße ( $\sim 10^{-6}$  sec) als auch für Impulszahlen von ca.  $10^6$  je Min. geeignet ist. (Physic. Rev. [2] 69. 689. 1/15. 6. 1946. Yale Univ.) STAGE. 112

**Victor H. Regener**, *Dekadenzählverstärker*. Unter Verwendung eines minimalen Aufwandes an Schaltelementen wird ein „Zehner-Ring“-Verstärker für die Zählung hoher Teilchenzahlen u. Frequenzen (bis zu  $10^6$  je Sek.) entwickelt. Die Teilchenzahl wird auf dem Schirm einer Kathodenstrahlröhre mit 2,5 cm Schirmdurchmesser nach einem vorgegebenen Schema abgelesen. (Physic. Rev. [2] 69. 46. 1/15. 1. 1946. Chicago, Ill., Univ.) STAGE. 112

**Victor H. Regener**, *Verbesserter Dekadenzählverstärker*. Für die Zählung von Elementarteilchen u. Vergleichsmessungen an 2 Strahlenquellen wird ein verbesserter Zählverstärker mit Dekadenuntersetzung angegeben, dessen Auflösungsvermögen 2  $\mu$ sec beträgt. Der Verstärker zeichnet sich durch Stabilität der Betriebsweise u. einfache Schaltung aus. (Physic. Rev. [2] 69. 689. 1/15. 6. 1946. Univ. of New Mexico.) STAGE. 112

**W. F. G. Swann**, *Schwankungen bei Messungen der spezifischen Ionisation in Proportionalzählrohren*. Bei Messungen der spezif. Ionisation von Mesonen wurden bei Verwendung zweier gleichgebauter Proportionalzählrohre (Ar von 40 cm Hg; ca. 20 cm Weglänge der Strahlen im Rohr) wesentlich verschied. Werte gefunden. Als Ursache wird angegeben, daß die Mesonen entlang ihrer Bahn sek. Teilchen erzeugen, die wiederum zur Bldg. von tert. Teilchen usw. führen. Die Zahl der Sekundären mit einer Energie zwischen  $Q$  u.  $dQ$  ist dabei proportional  $dQ/Q^2$ , so daß eine Differenz bei der gemessenen spezif. Ionisation erst bei Messung einer großen Teilchenzahl infolge der sonst unvermeidlichen großen statist. Schwankung der Ergebnisse ausgeglichen werden kann. (Physic. Rev. [2] 69. 690. 1/15. 6. 1946. Swarthmore, Pa., Franklin Inst., Bartol Res. Found.) STAGE. 112

**Charlotte L. Meaker** und **Arthur Roberts**, *Phaseneffekte bei Koinzidenzzählverstärkern*. Im Laufe der Prüfung von Proportionalzählern in Verb. mit Koinzidenzverstärkern, wie sie zum Studium der Energieverteilung von Neutronen eines Cyclotrons verwendet wurden, fanden Vff. bei sehr kurzer Auflösungszeit, daß der Anteil der wahren Koinzidenzen eine Funktion der Zählspannungen sowie der Absorber zwischen den Zählern war. Der Effekt konnte in Beziehung zur Verstärkercharakteristik gebracht werden, bes. mit dessen kleiner Zeitkonstante vor der Mischstufe. Zähler u. Verstärker werden eingehend beschrieben, eine Erklärung der Erscheinung gegeben u. ihre zweckmäßige prakt. Auswertung diskutiert. (Rev. sci. Instruments 15. 149—51. Juni 1944. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Dep. of Phys.) REUSSE. 112

**A. Eisenstein** und **N. S. Gingrich**, *Ein Vergleich zwischen einem Geiger-Müller-Zählrohr, einer Sekundärelektronenvervielfacherröhre und einem photographischen Film zum Nachweis von schwachen Röntgenstrahlen*. Die Verss. ergaben, daß die Vervielfacherröhre eine geringere Auflösungszeit benötigt als der GEIGER-MÜLLER-Zähler, daß dieser jedoch für den untersuchten Wellenlängenbereich 0,63—1,54 Å 5—10mal empfindlicher ist als die Vervielfacherröhre. Das Beugungsdiagramm einer Fl. kann man mit einem GEIGER-MÜLLER-Zählrohr ca. in  $1/20$  der Zeit erhalten wie mit einem photograph. Film. (Rev. sci. Instruments 12. 582—86. Dez. 1941. Columbia, Miss., Univ.) GOTTFRIED. 112

**Wendell Peacock**, *Messung absoluter Leistungsfähigkeiten von  $\gamma$ -Strahl-Zählern*. Mit Hilfe der Isotopen  $^{24}\text{Na}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{86}\text{Y}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{56}\text{Mn}$  u.  $^{58}\text{Co}$  wurde die absol. Leistungsfähigkeit von mit Cu, Pt u. Bi abgeschirmten Zählern bestimmt. Mit den Isotopen  $^{82}\text{Br}$ ,  $^{188}\text{Au}$ ,  $^{130}\text{J}$ ,  $^{52}\text{Mn}$ ,  $^{22}\text{Na}$  u.  $^{40}\text{V}$  wurden die so erhaltenen Leistungsfähigkeitskurven bestätigt. Die Kurven stimmten mit den theoret. von DROSTE vorhergesagten überein. Mit mehreren Isotopen, von denen jedes einen einzelnen  $\gamma$ -Strahl emittiert, ist es möglich, die Leistungsfähigkeit von  $\gamma$ -Strahl-Zählern bei verschied. Energien ziemlich schnell zu vergleichen. Mit Hilfe der Isotopen  $^7\text{Be}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{67}\text{Zn}$ ,  $^{86}\text{Y}$  u.  $^{24}\text{Na}$  kann man die Leistungsfähigkeitskurve von 0,4—2,75 MeV festlegen. (Physic. Rev. [2] 66. 160. 1/15. 9. 1944. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.) GOTTFRIED. 112

**Manfred von Ardenne**, *Die physikalischen Grundlagen der Anwendung radioaktiver oder stabiler Isotope als Indicatoren*. Berlin: Springer-Verl. 1944. (VI + 68 S. m. 1 Titelb., 3 Tab. u. 27 Abb.) 8<sup>o</sup>. DM 6,60.

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

**Joel Stebbins**, **A. E. Whitford** und **P. Swings**, *Eine starke ultrarote Strahlung von molekularem Stickstoff am Nachthimmel*. Vff. beobachten eine außerordentlich starke Ultrarotstrahlung vom Nachthimmel, deren Wellenlänge durch neue Messungen auf  $10\,444 \text{ \AA} \pm 10 \text{ \AA}$  festgelegt wird. Ihre Intensität nimmt während der Nacht ab u. schwankt stark von Nacht zu Nacht u. mit der Jahreszeit. Vff. ordnen sie der (0,0) Bande des  $\text{N}_2$ -Mol. zu. Sie nehmen an, daß während der Nacht in der oberen Atmosphäre  $\text{N}_2$ -Moll. auf das Niveau  $v' = 0$  des  $\text{B}^3\Pi_g$ -Zustandes durch einen Dreierstoß gebracht werden:  $\text{N} + \text{N} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}$

angeregt. Die N-Atome werden bei Tage durch photochem. Zers. von N<sub>2</sub> gebildet. Diese Deutung schließt die Annahme einer großen Zahl von N-Atomen in der oberen Atmosphäre ein. (Physic. Rev. [2] 66, 225—26. 1/15. 10. 1944. Pasadena, Calif., Mount Wilson Observatory.)  
A. REUTER. 113

**Otto Struve**, *Neue Fortschritte bei der Deutung der Sternspektren*. Nach einem Überblick über die charakterist. Spektren von Sternen u. Nebeln werden die anomalen Spektren einiger Sterne besprochen u. in 5 Gruppen eingeteilt. Gemeinsam ist diesen Spektren, daß sie Emissionslinien zeigen, daß das Kontinuum bei  $\lambda$  3647 (der BALMER-Seriengrenze) einen Intensitätssprung aufweist u. daß Emissionslinien verbotener Übergänge wie [Fe] X, XI, XIII, XIV, XV, [Ca] XIII, XV u. a. mit Ionisationsspannungen bis 800 V auftreten. Drei spezielle Probleme aus solchen Spektren werden bes. ausführlich diskutiert u. Hypothesen zu ihrer Deutung aufgestellt: 1. Das variable Spektr. von Z Andromedae zeigt neben Absorptionsbanden von TiO, die nur bei einer Temp. von 3000° K vorkommen, auch Emissionslinien von [Ne VI], [Fe VII], O III, He I u. He II, für die Temp. von 50000—100000° K nötig sind. 2. Die Intensität der erlaubten Eisenlinien Fe II ist immer etwas stärker als die verbotenen [Fe II]. Bei 2 Sternen, Boss 1985 u. WY Geminorum, sind dagegen die [Fe II] Linien  $\lambda\lambda$  4244, 4277, 4287 u. 4359 außerordentlich stark, während die Fe II-Linien verschwinden. 3. Bei RW Hydrae sind im Gegensatz zu allen anderen Sternen die He I Singulett 2<sup>1</sup>P—n<sup>1</sup>D-Serien relativ stark im Verhältnis zu den Triplets (2<sup>3</sup>P—n<sup>3</sup>D). (Rev. mod. Physics 16, 286—300. Juli/Okt. 1944. Fort Davis, Tex., Univ., McDonald Observ.)  
A. REUTER. 113

**Marie Bloch**, **Charles Fehrenbach** und **Teheng Mao-Lin**, *Das kontinuierliche Spektrum von Nova T Coronae Borealis im Jahr 1946*. (Vgl. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 223, [1946.] 134) Vf. bestimmen die Farbtemp. von Nova T Coronae Borealis aus der kontinuierlichen spektralen Verteilung des Hintergrundes von Spektralaufnahmen aus dem Observatorium von Haute Provence. Die Spektren wurden kurz nach dem Maximum der Novae am 12., 13., 14., 15. u. 16. Febr. 1946 aufgenommen u. enthalten gleichzeitig noch das von  $\alpha$  oder  $\gamma$  Coronae Borealis oder dasjenige eines Fluoreszenzlichtes von Servigne zum Vgl. der spektralen Verteilung. Im genannten Zeitintervall sinkt die Temp. von 8300° auf 6300° K, berechnet aus dem Temperaturgradienten  $\rho$  eines schwarzen Körpers. Die eigentlichen Farbtemp. der Novae dürften etwas tiefer liegen u. 6500 bis 5000° K betragen. Eine weitere Aufnahme der Novae am 16/2. 1946, nachdem der Ausbruch des Sternes erneut erhöht war, ergibt zwischen 4000 u. 6500° eine spektrale Verteilung des spektralen Hintergrundes, die einem schwarzen Körper von 4700° K entspricht. Aufnahmen mit Uviolprismen zeigen eine sehr starke BALMER-Diskontinuität (D. —0,8), die bei anderen Novae unbekannt ist, aber bei gewissen Sternen mit glänzender Strahlung auftritt. Aus dem kontinuierlichen Hintergrund oberhalb der BALMER-Seriengrenze berechnete Farbtemp.  $\sim$  6000° K für den 15/2. 1946. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 223, 196—97. 17/7. 1946.)  
E. HOFFMANN. 113

**Mogens Rudkjøbing**, *Bestimmung der Anteile von Na und Mg in der Sonnenatmosphäre an den Linien in der Nähe der Seriengrenzen*. Unter Bezugnahme auf die oberen Glieder in den Absorptionsserien schloß UNSÖLD (C. 1939. I. 1720) nach einem Extrapolationsverf. auf sehr schwache Diskontinuitäten an den Rändern der Absorptionskontinua bei den Metallen. Dies Ergebnis widerspricht dem Ergebnis der theoret. Berechnung des kontinuierlichen Absorptionskoeff. u. seiner Wellenlängenabhängigkeit, wonach die Diskontinuitäten sehr viel größer sein sollten. Verursacht wird diese Unstimmigkeit durch das negative H-Ion, welches für den größten Teil der kontinuierlichen Absorption in der Sonnenatmosphäre verantwortlich ist. Da der kontinuierliche Absorptionskoeff. für Metalle u. das negative H-Ion aus quantenmechan. Rechnungen bekannt ist, kann das Verhältnis Metall/H aus der beobachteten Größe der betreffenden Diskontinuitäten gefunden werden. Vf. untersucht zwei Beispiele, die scharfe Serie des neutralen Na u. die BERGMANN-Triplett-Serie des neutralen Mg. Er berechnet  $\log(n_{\text{H}}/n_{\text{Na}}^+) = 6,0$  sowie  $\log(n_{\text{H}}/n_{\text{Mg}}^+) = 4,77$ . Mit Rücksicht auf die geringe Ionisierung des Mg (3%) in der Sonnenatmosphäre folgt  $\log(n_{\text{H}}/n_{\text{Mg}}) = 4,75$ . Das hieraus resultierende Verhältnis für die Anteile Na u. Mg in der Sonnenatmosphäre steht in guter Übereinstimmung mit den von GOLDSCHMIDT in Meteoriten aufgefundenen Werten. Unter Berücksichtigung der von STRÖMGREN ermittelten entsprechenden Werte für Ca u. K bestimmt Vf. die Anzahl (A) H-Atome je Metallatom in der Sonnenatmosphäre zu  $\log A = 4,15$ . (Kgl. danske Vidensk. Selekt. math.-fysiske Medd. 21. 1—15. 12/3. 1945.)  
WISSEROTH. 113

**N. T. Bobrovnikoff**, *Spektren der Planeten*. Zusammenfassender Bericht über die Literatur bis 1944 betreffend die Spektren aller Planeten einschließlich Satelliten. Bes. eingehend werden die Ultrarotspektren behandelt u. die daraus folgenden Ergebnisse über

Atmosphäre u. Oberfläche der Planeten. (Rev. mod. Physics 16. 271—85. Juli/Okt. 1944. Delaware, O., Ohio Wesleyan Univ., Perkins Observ.) A. REUTER. 113

Robert H. Dicke, Robert Beringer, Robert L. Kyhl und A. B. Vane, *Messungen der atmosphärischen Absorption mit einem Mikrowellenstrahlungsmesser*. Mittels dreier Mikrowellenstrahlungsmesser wurde die Intensität der therm. Strahlung der Atmosphäre in schmalen Frequenzbändern von  $\Delta\nu = 16$  MHz Halbwertsbreite bei 1,00, 1,25 u. 1,50 cm Wellenlänge gemessen. Vff. zeigen, wie man aus der Antennentemp. der Atmosphäre deren Absorptionsvermögen berechnen kann, wenn man Temp. u. Wasserdampfgeh. derselben als Funktion der Höhe kennt (die Absorption ist im vorliegenden Wellenlängenbereich nur durch eine schwache kontinuierliche O<sub>2</sub>-Absorption u. die W.-Rotationslinie bei  $\lambda \approx 1,3$  cm bedingt.) Letztere wurden durch Ballon- u. Flugzeugaufstiege gemessen. Durch Aufnahmen unter verschied. Höhenwinkeln wurde festgestellt, daß der Anteil an kosm. Ultrakurzwellenstrahlung unter der Nachweisbarkeitsgrenze lag. Aus dem Absorptionsvermögen der Atmosphäre wird dann der Absorptionskoeff. von Wasserdampf bei Normalbedingungen berechnet. Man benötigt dazu die Kenntnis des Anteils der O<sub>2</sub>-Absorption, der Linienbreite der Wasserabsorptionslinie u. ihrer Wellenlänge. Erstere konnte durch Extrapolation empir. bestimmt werden, letztere wurden zu  $B = 0,12 \text{ cm}^{-1}$  u.  $\lambda_0 = 1,33 \text{ cm}$  angesetzt. Damit erhalten die Vff. für den Absorptionskoeff. von Wasserdampf bei  $\lambda = 1,00, 1,25 \text{ u. } 1,50 \text{ cm}$  die Werte 0,011, 0,025 u. 0,014 db/km pro g H<sub>2</sub>O in m<sup>3</sup>. Die theoret. Werte sind 0,0071, 0,017 u. 0,0092. Über die Ursachen dieser Diskrepanz können nur Vermutungen angestellt werden. (Physic. Rev. [2] 70. 340—48. 1/15. 9. 1946. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) W. MAIER. 113

Loránd Gerő und Rezső Schmid, *Über die Bedingungen zur Beobachtung der Dissoziationskontinua*. Aus allg. Betrachtungen über Dissoziation u. Prädissoziation folgt, daß Kontinua nur in der Nähe jener Frequenzen zu erwarten sind, welche Atomtermkombinationen entsprechen. Die Wahrscheinlichkeit für das Erscheinen solcher Kontinua, welche mit beträchtlichen kinet. Energien der Dissoziationsprodd. verbunden sind, ist demgegenüber äußerst gering. Die Beobachtung der Absorptionskontinua kann daher nur bei jenen Atomtermkombinationen erwartet werden, aus denen stabile Molekülterme hervorgehen. Da erfahrungsgemäß aus den untersten Atomtermkombinationen meist Molekelzustände mit steilen, repulsiven Potentialkurven entstehen, folgt die Unbeobachtbarkeit der Kontinua, die Termkombinationen aus solchen Potentialkurven entsprechen. Diese Schlußfolgerungen werden am photochem. Zerfall von CO erhärtet. Frühere Schlußfolgerungen von FALTINGS, GROTH u. HARTECK (C. 1939. I. 2126) werden modifiziert, da nur die Rk.  $\text{CO}(X^1\Sigma) \rightarrow \text{C}(^3\text{S}) + \text{O}(^3\text{P}) - 11,054 \text{ V}$  Termkombinationen entspricht, die eine Dissoziationsgrenzkurve in der Energiehöhe der beobachteten Photodissoziation ergibt. (Mat. Termeszettudományi Ertesítő, A. M. Tud. Akad. III, Osztályának Folyóirata [Math. naturwiss. Anz. ung. Akad. Wiss.] 62. 384—407. 1943. Budapest, Physik. Inst. der Königl. Ung. József Nádor-Univ. für techn. u. Wirtschaftswiss.) STAHL. 114

Chao-Wang Hsueh, *Die Rydbergkonstanten und der Wert von e/m*. Mit dem FABRY-PEROT-Interferometer werden die Wellenlängen der H $\alpha$ - u. D $\alpha$ -Linie zu  $6562, 85337 \pm 0,000221 \text{ \AA}$  bzw.  $6561, 06811 \pm 0,000051 \text{ \AA}$  bestimmt. Hieraus errechnen sich die RYDBERG-Konstanten zu:  $R_{\text{H}} = 109\,677, 5795 \pm 0,0037 \text{ cm}^{-1}$ ,  $R_{\text{D}} = 109\,707, 4226 \pm 0,0008 \text{ cm}^{-1}$ ,  $R_{\text{He}} = 109\,722, 2694 \pm 0,0024 \text{ cm}^{-1}$  u.  $R_{\infty} = 109\,737, 3111 \pm 0,0041 \text{ cm}^{-1}$ .  $e/m$  wird zu  $(1,75883 \pm 0,00022) \cdot 10^7 \text{ e. m. E./g}$ , das Atomgewicht des Elektrons zu  $E = (5,48740 \pm 0,00069) \cdot 10^{-4}$  u.  $1/E = 1822,36 \pm 0,23$ , das Verhältnis der M. des H-Atoms zu der des Elektrons zu  $1837,17 \pm 0,24$  berechnet. (Physic. Rev. [2] 67. 66. 1/15. 1. 1945. California Inst. of Technol.) STAGE. 114

J. E. Mack und E. C. Barkofsky, *Atomstrahlapparat zur Untersuchung der Atom-spektren von Gasen, speziell von Wasserstoff*. Es werden zunächst ausführlich die theoret. Grundlagen erörtert, die erfüllt sein müssen, um mit Hilfe von Atomstrahlen das Spektrum von Gasen, speziell das der H $\alpha$ -Linie, zu untersuchen. Eine nach diesen Grundsätzen konstruierte App., die ausführlich beschrieben wird, erwies sich als sehr geeignet für die gewünschten Zwecke. (Rev. mod. Physics 14. 82—93. April/Juli 1942. Princeton, N. J., Univ.) GOTTFRIED. 114

W. Ewart Williams, *Versuche zur Anregung eines Atomstrahls von monoatomarem Wasserstoff*. Es war experimentell festgestellt worden, daß eine kleine Entladungsröhre von Wasserstoff durch einen 3 m-Oscillator bei einem Druck von  $10^{-5}$  mm angeregt werden konnte. Vorläufige Verss. bei Drucken dieser Größenordnung, auch einen Atomstrahl anzuregen, verliefen jedoch ergebnislos. Weitere Verss. führten jedoch zu einer Anordnung, mit der es möglich war, auch Atomstrahlen von atomarem Wasserstoff anzuregen. Die Anordnung wird kurz beschrieben. (Rev. mod. Physics 14. 94—95. April/Juli 1942. Pasadena, Calif.) GOTTFRIED. 118



Russell A. Fisher, *Anwendung von Atomstrahllichtquellen auf die Struktur der Resonanzlinie von Magnesium I.* Es werden zwei Anordnungen beschrieben zur Erzeugung von leuchtenden Atomstrahlen, mit deren Hilfe es möglich ist, die Linien von einigen leichtflüchtigen Metallen anzuregen. Unters. der Resonanzlinie  $\lambda 2852$  des Mg I zeigte drei aufgelöste Komponenten entsprechend den drei Mg-Isotopen mit den Massenzahlen 24, 25 u. 26 u. dem Häufigkeitsverhältnis 7:1:1. (Rev. mod. Physics 14. 79—81. April/Juli 1942. Evanston, Ill., Northwestern Univ.)  
GOTTFRIED. 118

Ta-You Wu, *Selbstionisation in doppelt angeregtem Helium und die Linien  $\lambda 320,4$  und  $\lambda 357,5$ .* Um die Zuordnung der beiden beobachteten Linien zu klären, berechnet Vf. theoret. die Wahrscheinlichkeiten der Selbstionisation der  $2s^2 1S$ -,  $2s 2p^3P$ -,  $2p^2 1D$ -,  $3d^2 1G$ -Zustände von Helium mit stetigen Wellenfunktionen, die durch numer. Integration der Wellengleichung gewonnen wurden. Mit Hilfe dieser Rechnungen u. der theoret. Energiewerte der doppelt angeregten Zustände wird die Linie  $\lambda 320,4$  ( $312117 \text{ cm}^{-1}$ ) dem Übergang  $1s 2p^3P - 2p^2 3P$  zugeordnet, wobei im  $2p^2 3P$ -Zustand keine Selbstionisation stattfindet. Für die andere Linie kann keine befriedigende Deutung angegeben werden. (Physic. Rev. [2] 66. 291—94. 1/15. 12. 1944. Kunming, China, Acad. Sinica, Inst. of Astronomy.)  
A. REUTER. 118

Jean Brochard und Pierre Jacquinot, *Über eine Interkombinationslinie des Heliums.* Von den verbotenen, sehr schwachen Interkombinationslinien  $^3P - ^1D$  des He konnte von der Linie  $2^3P_{1/2} - 3^1D$ ,  $\lambda = 5874,48 \text{ \AA}$ , die in der Nähe der Gruppe  $2^3P - 3^3D$  ( $\lambda = 5875,96$  bis  $5875,60$ ) liegt, der transversale (Verwendung eines Elektromagneten, Länge der Entladungsröhre 150 cm) u. longitudinale (Verwendung einer Spule, Feldstärke 7000 Gauß, Röhrenlänge 50 cm) ZEBMAN-Effekt gemessen werden. Es wird gezeigt, daß es sich hier nicht um eine verbotene Linie im üblichen Sinne handelt, sondern daß eine Quadrupollinie vorliegt, für die nur die nicht strenge Auswahlregel  $\Delta S = 0$  gilt. (C. R. hebdom. Seances Acad. Sci. 223. 507—08. 30/9. 1946.)  
FUCHS. 118

Roland Meyerott, *Energiezustände des Helium-Moleküls durch Stöße zweiter Art nachgewiesen.* Nach einem Überblick über die Veröffentlichungen über die durch Stöße zweiter Art angeregten Spektren wird das Augenmerk auf die Existenz messbarer Konze. sowohl des He-Molekül-Ions als auch des metastabilen He-Mol. gelenkt. Aus der Intensitätsverteilung der angeregten Spektren wird auf die Rückstoßenergie zweier zusammenstoßender Heliumatome geschlossen u. diese zu 6,8 u. 5,8 eV berechnet. Die Wahrscheinlichkeiten von Molekülzuständen für den Fall einer stationären Entladung werden diskutiert u. es wird gefunden, daß Molekülzustände bei hohen Drucken sehr große Wahrscheinlichkeit besitzen. Hieraus wird geschlossen, daß das Ion, dessen Beweglichkeit in He zu  $21,4 \text{ cm}^2/\text{sec}$  gefunden wird, wahrscheinlich das He-Molekül-Ion  $\text{He}_2^+$  ist. (Physic. Rev. [2] 70. 671—79. 1/15. 11. 1946. New Haven, Conn., Yale Univ., Sloane Phys. Labor.)  
O. ECKERT. 118

B. W. Nekkassow, *Ionisationsenergie der höchsten Valenz der schweren Metalloide.* Aus der Übereinstimmung der nach der Meth. der kleinsten Quadrate berechneten Werte der Ionisationsenergien  $J_z$  mit den experimentellen bei anderen Elementen der Reihen Cu—Br u. Ag—J wird für die Ionisationspotentiale JVI bzw. JVII (in eV) der schweren Metalloide dieser Reihen ebenfalls die Richtigkeit der nachst. errechneten Werte gefolgert: Se 82,9, Te 73,9, Br 108,8, J 98,4. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 16. (78.) 1567—68. 1946.)  
R. K. MÜLLER. 118

N. R. Tawde und G. K. Mehta, *Das Spektrum einer Hochfrequenzentladung in Luft und seine Beziehung zum aktiven Stickstoff.* Die Änderung der relativen Intensität im Spektr. einer Hochfrequenzentladung in Luft zwischen 5 u. 15 MHz mit einem der 3 Parameter: Druck, Frequenz u. Anregungsspannung zeigt, daß diese Änderungen eine Folge der Geschwindigkeitsänderung der Elektronen sind. Beobachtungen früherer Autoren werden als Folge der Bldg. von akt.  $\text{N}_2$  unter dem Einfl. von Ar gedeutet. Fremdgas scheint die Bldg. angeregter Moll. zu beschleunigen bzw. die Rückbldg. des akt.  $\text{N}_2$  zu verzögern. (Physic. Rev. [2] 69. 245. 1/15. 3. 1946. Bombay, India, Univ.)  
RITSCHL. 118

Rezső Schmid und Loránd Gerő, *Über Energiezustände des Stickoxydmoleküls.* Das Bandenspektr. von NO, einschließlich der  $\epsilon$ -Banden, wurde zwischen 1950 u. 2700  $\text{\AA}$  mit einer Dispersion von  $1,2 \text{ \AA}/\text{mm}$  aufgenommen u. analysiert. Es ergab sich, daß die  $\epsilon$ -Banden — im Gegensatz zu den Annahmen von HERZBERG u. MUNDIE (C. 1940. I. 3749) — ein selbständiges Bandensyst. bilden. In den  $\gamma$ -Banden wurde Prädissoziation festgestellt, wobei der Anfangspunkt der Grenzkurve dieser Prädissoziation bei  $53800 \text{ cm}^{-1}$  über dem Grundniveau liegt. Einige intensivere  $\beta$ -Banden konnten ebenfalls analysiert werden. In den oberen Zuständen liegt wahrscheinlich Prädissoziation vor. Zwischen den  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Banden wurde Termkreuzung festgestellt, obwohl an der Kreuzungsstelle Störungen im Bandenspektr. nicht vorlagen. Eine weitere Kreuzungsstelle mit den  $\gamma$ -Anfangstermen

ergab sich bei Extrapolation der beobachteten Terme auf höhere Rotations- u. Schwingungszustände. Das Spektr. zeigte an diesen Stellen, die 50—51000 cm<sup>-1</sup> über dem Grundzustande liegen, eine Intensitätsschwächung der  $\gamma$ -Banden, so daß hieraus eine Prädissoziation der  $\beta$ -Anfangszustände folgt. Die Dissoziationsenergie von NO ergab sich zu 34600 cm<sup>-1</sup> oder 4,29 eV. Der X<sup>2</sup>H-Zustand des NO-Mol. dissoziiert in N(<sup>2</sup>D) u. O(<sup>3</sup>P). (Mat. Termeszettudományi Ertesítő, A. M. Tud. Akad. III, Osztályának Folyóirata [Math. naturwiss. Anz. ung. Akad. Wiss.] 62. 403—15. 1943. Budapest, Königl. Ung. József Nádor-Univ. für techn. u. Wirtschaftswiss., Physik. Inst.) STAHL 118

**Rezső Schmid und Loránd Gerő**, *Die Dissoziationsenergie des N<sub>2</sub>-Moleküls*. Auf Grund der Ergebnisse der vorst. referierten Arbeit, der ebenfalls spektroskop. bestimmten Dissoziationsenergie von O<sub>2</sub> u. der therm. bestimmten Wärmetönung der Rk.  $\frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow NO$  kann die Dissoziationsenergie von N<sub>2</sub> zu ca. 5,3 eV berechnet werden. Die Dissoziationsenergie von 40350 cm<sup>-1</sup> oder 5,0 eV läßt sich widerspruchsfrei in die Termschemata von N<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub><sup>+</sup> einordnen, wenn man die Fiktion, daß Molekülgrundzustände in Atomgrundzustände dissoziieren müssen, aufgibt. Als Konvergenzgrenze des N<sub>2</sub>-Molekülzustandes wurde dabei die Atomtermkombination <sup>2</sup>D + <sup>2</sup>D bei 78750 cm<sup>-1</sup>, in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen angenommen. Im Dissoziationsschema von N<sub>2</sub> liegt bei den Termen, welche den intensiven Banden des Nachleuchtens akt. N<sub>2</sub> entsprechen, je eine Atomtermkombination vor. Wenn also akt. N<sub>2</sub> tatsächlich metastabile <sup>2</sup>D- u. <sup>2</sup>P-Zustände enthält, so können sich durch Stöße jene Molekülzustände bilden, welche die intensiven Nachleuchtbanden ergeben. Die Frage nach der selektiven Anregung von  $v = 0$  blieb offen. Die Wärmetönung der NO-Bldg. nach obiger Rk. ergab sich zu 6070 cm<sup>-1</sup> oder 17,4 kcal. (Mat. Termeszettudományi Ertesítő, A. M. Tud. Akad. III, Osztályának Folyóirata [Math. naturwiss. Anz. ung. Akad. Wiss.] 62. 416—24. 1943. Budapest, Königl. Ung. József Nádor-Univ. für techn. u. Wirtschaftswiss., Physik. Inst.) STAHL 118

**W. F. Libby**, *Schwingungsfrequenzen der isotopen Wassermoleküle; Gleichgewichte mit den Wasserstoffisotopen*. Ausgehend von der Analyse des Schwingungsspektr. des H<sub>2</sub>O-Mol. durch DENNISON u. DARLING (Physic. Rev. [2] 57. [1940.] 128), werden die Schwingungen der Moll. HDO, HTO, DTO u. T<sub>2</sub>O berechnet. Für neun Gleichgewichte, an denen diese Moll. beteiligt sind, werden die Gleichgewichtskonstanten angegeben. Für die Rkk.  $HD + H_2O = H_2 + HDO$  u.  $HT + H_2O = H_2 + HTO$  werden berechnete u. gemessene Werte verglichen. Es wird der Schluß gezogen, daß die Schwingungspotentialfunktion bei Isotopensubstitution im wesentlichen unverändert bleibt. (J. chem. Physics 11. 101—09. März 1943. Berkeley, Calif., Univ. of California, Dep. of Chem.) SCHOENECK 118

**R. J. Dwyer und O. Oldenberg**, *Die Dissoziation von H<sub>2</sub>O in H und OH*. Vff. messen die Dissoziationsenergie von H<sub>2</sub>O in H-Atome u. OH-Radikale nach der Meth. von BONDHOEFFER u. REICHHARDT (C. 1929. II. 251) unter verfeinerten Versuchsbedingungen. Ein Gemisch von bekannten Mengen H<sub>2</sub>O u. O<sub>2</sub> wird auf Temp. zwischen 1100 u. 1400° K erhitzt u. die Konz. der entstandenen OH-Radikale durch Messung der Intensität der OH-Absorptionsbanden im UV mit einem 6 m-Gitterspektrographen gemessen. Aus den Messungen wird unmittelbar errechnet für 0° K:  $4OH = 2H_2O + O_2 - 153,4 \pm 2,6$  kcal. u. daraus mit Hilfe von thermochem. gemessenen Wärmetönungen:  $H + OH = H_2O - 118,2 \pm 0,7$  kcal. u.  $H + O = OH - 100,1 \pm 0,9$  kcal. (J. chem. Physics 12. 351—61. Sept. 1944. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Res. Labor. of Phys.) A. REUTER 118

**Carl Kenty, J. O. Aicher, E. B. Noel, A. Poritsky und V. Paolino**, *Ein neues in einer Mischung von Xenon und Sauerstoff angeregtes Bandensystem im Grün und die Dissoziationsenergie von CO*. Xe von ca. 100 mm Druck mit einem kleinen O<sub>2</sub>-Zusatz zeigt bei Anregung durch eine schwache Entladung hoher Frequenz (4,5 MHz) im Gegensatz zur matten Purpurfarbe des reinen Xe ein schönes apfelgrünes Leuchten. Die Ausmessung des Spektr. liefert 2 Linien oder schmale Banden bei ca. 5677 u. 5651 Å sowie ein Syst. von Banden, das bei ca. 5556 Å beginnt u. sich im Violett jenseits 5000 Å verliert. Die Empfindlichkeit ist so groß, daß noch 10<sup>-6</sup> O<sub>2</sub> nachgewiesen werden können; die günstigste Konz. liegt bei 0,05%. Wie mit O<sub>2</sub> entstehen die Banden auch mit CO<sub>2</sub> (etwas schwächer) u. mit H<sub>2</sub>O-Dampf (viel schwächer), dagegen nicht mit CO, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> oder CH<sub>4</sub>; Kr u. Ar liefern unter ähnlichen Umständen keine Banden. Die Banden dürften vom O<sub>2</sub> herrühren u. durch den Energieaustausch mit metastabilen Xe-Atomen entstehen. Da CO die Banden nicht liefert, ergibt sich die Energie des oberen metastabilen Zustandes von Xe (9,4 V) als untere Grenze für die Dissoziationsenergie des CO; dieser Wert wird mit den vorliegenden spektroskop. u. thermochem. Bestimmungen verglichen. (Physic. Rev. [2] 69. 36—37. 1/15. 1. 1946. Cleveland, O., Nela Park, General Electric Co.) SCHOENECK 118

**L. H. Woods**, *Bemerkung über Spinverdopplung in den Dublett- $\Sigma$ -Zuständen von CO*. Auf photograph. Aufnahmen des mit dem großen Gitterspektrographen der Univ.

Chicago erhaltenen  $\text{CO}_2$ -Spektr. traten die ersten negativen Banden in der zweiten u. dritten Ordnung sowie die Kometenschweifbanden von  $\text{CO}^+$  in der zweiten Ordnung auf, in denen die  $^2\Sigma$ -Spinaufspaltung aufgelöst war. Aus den  $^2\Sigma-^2\Sigma$ -Übergängen wurden die absoluten Differenzen der Spinverdoppelungskoeff. gemessen. Die absol. Werte von  $\gamma_0''$  u.  $\gamma_1''$  für die niedrigsten  $^2\Sigma$ -Zustände wurden aus dem  $^2m \rightarrow ^2\Sigma$ -Übergang u. ihre algebraischen Vorzeichen aus den relativen Intensitäten der Zweige erhalten. Tabellar. sind die Vorzeichen u. Werte der Spinverdoppelungskoeff. von  $^2\Sigma'$  für  $\nu = 0-4$  u. von  $^2\Sigma''$  für  $\nu = 0-7$  zusammengestellt. (Physic. Rev. [2] 63. 431-432. 1/15. 6. 1943. Chicago, Ill., Univ., Ryerson Physic. Labor.) GOTTFRIED. 118

**S. Mrozowski**, *Emissionsspektrum des  $\text{CO}_2^+$ -Ions*. Das  $\text{CO}_2^+$ -Spektr. besteht aus einer intensiven Doppelbande bei  $\lambda = 2882$  u.  $2896 \text{ \AA}$  u. aus einem schwächeren Bandensystem zwischen  $\lambda 2900$  u.  $5000 \text{ \AA}$ . Es tritt bei Ggw. von C u. O in jeder elektr. Entladung auf. Vf. gibt eine Schwingungsanalyse der beobachteten Banden u. erklärt den ZEEMAN-Effekt in der  $\lambda 3660$ -Bande. (Rev. mod. Physics 14. 216-18. April/Juli 1942. Chicago, Ill., Univ.) A. REUTER. 118

**C. C. Kiess, Curtis J. Humphreys und Donald D. Laun**, *Vorläufige Beschreibung und Analyse des ersten Spektrums von Uran*. Die Beobachtung des Emissionsspektr. von U bei Bogen- u. Funkenentladungen ermöglichte eine Trennung der Linien des neutralen Atoms von denen des Ions. Für das neutrale Atom ergeben sich mehr als 9000 Linien bekannter Wellenlänge u. geschätzter Intensität zwischen 2900 u. 11000  $\text{ \AA}$ . Ca. 2000 dieser Linien werden als Kombinationen zwischen 18 metastabilen ungeraden Energiezuständen mit ca. 280 hohen geraden Zuständen gedeutet. Das Spektr. von U wird als das Spektr. eines Elements einer zweiten Gruppe der Seltenen Erden betrachtet, u. zwar analog zu Neodym. Aus der Beobachtung, daß U in der Bogenentladung u. im magnet. Feld leicht ionisiert wird u. ferner, daß die kurzwellige Grenze des Spektr. nicht unterhalb  $2900 \text{ \AA}$  liegt, wird geschlossen, daß das Ionisationspotential des neutralen U-Atoms angenähert 4 V beträgt. (J. Res. nat. Bur. Standards 37. 57-72. Juli 1946. Washington.) DRECHSLER. 118

**G. S. Callendar**, *Ultrarotabsorption von Kohlendioxyd, mit besonderer Berücksichtigung der atmosphärischen Strahlung*. Zusammenfassender Vortrag, in dem die bisher in der Literatur erschienenen Messungen der ultraroten  $\text{CO}_2$ -Absorption (20 Zitate) besprochen werden. Es wird gezeigt, wie man nach diesen Daten für jeweils gegebene atmosphär. u. meteorolog. Bedingungen die Stärke der  $\text{CO}_2$ -Absorption u. Emission in verschied. Wellenbereichen vorausberechnen kann. (Quart. J. Roy. meteorol. Soc. 67. 263-75. Juli 1941.) A. REUTER. 120

**T. W. Dakin, W. R. Good und D. K. Coles**, *Auflösung einer Rotationslinie des OCS-Moleküls und ihr Starkeffekt*. Vf. messen in  $\text{cm}^{-1}$ -Wellengebiet eine Rotationslinie des OCS bei  $0,8107 \text{ cm}^{-1}$  u. machen sie im Oszilloskop sichtbar. Bei Anlegen eines elektr. Feldes sieht man, wie die Linie infolge STARK-Effekts in zwei Teile aufspaltet, deren einer ca. doppelt so stark ist wie der andere. Die Aufspaltung wird, wie erwartet, proportional dem Quadrat der Feldstärke gefunden. Das Dipolmoment wird zu  $0,72 \text{ D}$  berechnet, in guter Übereinstimmung mit dem aus der DK berechneten Wert. (Physic. Rev. [2] 70. 560. 1/15. 10. 1946. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Res. Labor.) A. REUTER. 121

**Marc Barbaron**, *Beziehung zwischen dem Dispersionsvermögen und der Konzentration*. Durch Differenzieren des Ausdrucks  $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)N$  ( $n$  = Brechungsindex,  $N$  = Zahl der Moll./ $\text{cm}^3$ ) nach der Wellenlänge  $\lambda$  erhält Vf. die Beziehung  $A = (dn/d\lambda)n/(n^2 + 2)^2N$ , der ebenfalls unabhängig von der Konz. sein u. bei Gemischen sich additiv zusammensetzen soll. Die Anwendung dieser Größe  $A$  auf die magnet. Drehung der Polarisations-ebene erlaubt die Ableitung des MALLEMANSCHEN (Proportionalität zwischen der magnet. Doppelbrechung u.  $N[n^2 + 2]^2/n$ ) u. des BIOTTSCHEN Gesetzes (Proportionalität zwischen der Drehung u. der Konz.); Zahlenwerte werden für Quarz angegeben. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 223. 506. 30/9. 1946.) FUCHS. 122

**M. Dupuy**, *Beitrag zum Studium der Energieübertragung durch atomare Stöße*. Bestrahlt man ein Gemisch von Hg- u. Tl- bzw. Cd-Dampf mit dem Licht einer Hg-Lampe, so zeigt das Tl- bzw. Cd-Fluoreszenzlicht Linien, deren Ausgangsterme (5,6 bzw. 6,8 eV) über der Energie der kürzesten anregenden Hg-Linie  $\lambda 2537$  (4,86 eV) liegen. Vf. vermutet, daß die Anregung der betreffenden Tl- bzw. Cd-Atome durch Stöße 2. Art von Hg-Atomen im  $2^1P_1$ -Zustand (6,6 eV) erfolgt. Die Hg-Atome können diesen Zustand durch kumulierende Absorption von z. B.  $\lambda 2537$  u.  $\lambda 4077,8$  mit anschließender Emission von  $\lambda 10139,7$  erreichen ( $^1S_0 \rightarrow 2^3P_0 \rightarrow 2^1S_2 \rightarrow 2^1P_1$ ). Vf. zeigt, daß das Fluoreszenzlicht von Hg-Dampf, der mit Hg-Lampe + Filter (nur  $\lambda \geq 2537$ ) bestrahlt wird, tatsächlich die Linie  $\lambda 1849$  ( $2^1P_1 \rightarrow 1^1S_0$ ) enthält, daß also  $2^1P_1$ -Hg-Atome vorhanden sind. Daß bei

derartigen Vers. instabile Metallmoll. noch eine Rolle spielen können, zeigt Vf. durch Bestrahlung von Cd-Dampf mit Hg-Bogenlicht. Das Cd-Fluoreszenzspektr. enthält dabei Linien, die nur unter Mitwrkg. von Cd<sub>2</sub>-Moll. entstanden sein können. Weiterhin diskutiert Vf. die Theorie derartiger Stoßvorgänge auf Grund der Arbeiten von KALMANN u. LONDON (Z. physik. Chem. 2. [1929.] 207) u. von MORSE u. STUECKELBERG (Ann. Physik 9. [1931.] 579), berechnet die mittlere Verweilzeit von Na-Atomen im 3<sup>2</sup>P-Zustand zu  $1,2 \cdot 10^{-7}$  Sek., beschreibt eine Na-Lampe mit Hochfrequenzentladung, die  $\lambda$  3303 mit großer Intensität liefert, u. untersucht die wechselseitige Energieübertragung zwischen Cd u. Na in einem Gemisch von Cd- u. Na-Dampf, das mit Na- $\lambda$  3303 bzw. Cd- $\lambda$  3261 bestrahlt wird. Dabei zeigt sich, daß die Energieübertragung durch Stöße 2. Art nach beiden Richtungen erfolgen kann, da das geringe Energiedefizit von 0,05 eV im Falle der Anregung von Cd durch ein angeregtes Na von der kinet. Energie geliefert werden kann. (Ann. Physique [11] 20. 177—227. März/April 1945.) W. MATER. 125

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

Herbert Jehle, *Die Umwandlung nichtrationaler cgs-Einheiten in rationale mks-Einheiten beim Elektromagnetismus*. Die n. Substitutionsmeth. für physikal. Größen in verschied. Maßsystemen gilt nur, wenn die physikal. Größe selbst invariant u. nicht verschieden definiert ist wie etwa der elektr. Fluß oder die Verschiebungsdichte durch den von GAUSS ursprünglich anders eingesetzten Faktor  $4\pi$ . Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, wird die Einführung einer „neuen“ cgs-Einheit vorgeschlagen, durch deren Zwischenschaltung die Substitutionsmeth. beibehalten werden kann. (Physic. Rev. [2] 66. 358. 1/15. 12. 1944. Harvard Univ.) PREPLOW. 130

J. L. Snoek und F. K. du Pre, *Einige Nachwirkungserscheinungen und die mit ihnen zusammenhängenden Verluste in Wechselfeldern*. Nachwirkungserscheinungen, welche die Materie unter dem Einfl. mechan., elektr. u. magnet. Kräfte zeigt, folgen gleichartigen Gesetzmäßigkeiten. Die Vorgänge können meist als Diffusionsvorgänge gedeutet werden. In period. veränderlichen elektr. u. magnet. Feldern besteht infolge der Nachwrkg. eine Phasenverschiebung zwischen dielektr. Verschiebung bzw. Induktion u. dem Feld. Hierdurch wird in den magnet. Baustoffen u. Isolierstoffen der Elektrotechnik ein Energieverlust hervorgerufen. Vf. geben einen zusammenfassenden Überblick über die Erscheinungen u. leiten die gemeinsamen Grundgesetze ab. (Phillips' techn. Rdsch. 8. 57—64. Febr. 1946.) A. ENGEL. 130

H. Margenau, *Leitfähigkeit und Dispersion ionisierter Gase bei hohen Frequenzen*. Um auch das Übergangsstadium zwischen niedrigen Frequenzen u. hohen Drucken einerseits u. hohen Frequenzen u. niedrigen Drucken andererseits zu erfassen, wird die Energieverteilung der Elektronen in hochfrequenten elektromagnet. Feldern unter alleiniger Berücksichtigung der elast. Zusammenstöße berechnet. Stromdichte u. Leitfähigkeit werden als Funktion von Elektronendichte, Gasdruck u. Frequenz bestimmt. Der Realeiler der Leitfähigkeit hat sein Maximum, wenn die Laufzeit für die mittlere freie Weglänge etwa gleich der Periodendauer der Frequenz wird. Hieraus lassen sich dann DKK., Extinktionskoeffizient usw. ableiten. (Physic. Rev. [2] 69. 508—513. 1/15. 5. 1946. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Radiation Labor.) PIEPLOW. 131

Henry Margenau, *Leitfähigkeit von Elektronen in einem Gas bei Mikrowellenfrequenzen*. Die Leitfähigkeit von Elektronen in Gasen ist in zwei Grenzfällen gut bekannt: einerseits bei hohen Frequenzen u. niedrigen Drucken u. andererseits bei niedrigen Frequenzen u. hohen Drucken. Vf. stellte Unters. über Verhältnisse an, die zwischen diesen beiden Grenzfällen liegen; zu diesem Zweck untersuchte er die Energieverteilung von Elektronen in einem Hochfrequenzfeld mit Hilfe von Methoden der kinet. Theorie. Unter Benutzung dieses Verteilungsgesetzes wurde die komplexe Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Elektronendichte, des Gasdrucks u. der Frequenz des Feldes berechnet. Aus der Leitfähigkeit wurden die DK. des Mediums u. der Extinktionskoeffizient hergeleitet. (Physic. Rev. [2] 69. 698. 1/15. 6. 1946. Cambridge, Mass., Radiation Labor., u. New Haven, Yale Univ.) GOTTFRIED. 131

Éliane Montel, *Über die Beweglichkeit und die Diffusion von Gasionen*. Es wird untersucht, welchen Einfl. die Berücksichtigung der Diffusion auf die Berechnung der Beweglichkeit von Gasionen mittels eines früher vom Vf. (C. 1939. II. 2891) angegebenen Verf. hat. Eine eingehende theoret. Betrachtung zeigt, daß dieser Einfl. vernachlässigbar u. die Berechnung der Beweglichkeit von Gasionen nach dem angegebenen Verf. berechtigt ist. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 222. 873—75. 8/4. 1946.) NIEMITZ. 131

D. Q. Posin, *Elektrische Entladung in Luft bei Mikrowellenfrequenzen*. Untersucht wurde die elektr. Entladung in Luft bei Mikrowellenfrequenzen u. Drucken

zwischen 1 cm Hg u. 2 at. Es wurde gefunden, daß das Gesetz von PASCHEN in dem ganzen Bereich angenähert gültig ist; es besteht jedoch eine Abhängigkeit von der Länge der Zeit, während der das Mikrofeld angewendet wird. Die Abhängigkeit des Feldzusammenbruchs von der Zeitspanne des angelegten Mikrospannungsimpulses zeigt, daß, wenn der Zusammenbruch in einer endlichen Zeit eintritt, die HOLSTEINsche Bedingung, daß die Ionisationsgeschwindigkeit größer ist als die Diffusionsgeschwindigkeit, erweitert werden muß, um die Breite des Spannungsimpulses einzuschließen. Weiter wurde gefunden, daß der Feldzusammenbruch abhängig ist von der Frequenz, mit der die Spannungsimpulse angelegt werden; hieraus ist die Natur des Mechanismus der Elektronenverluste zwischen den Impulsen ersichtlich. (Physic. Rev. [2] 69. 696. 1/15. 6. 1946. Massachusetts Inst. of Technol., Radiation Labor.) GOTTFRIED. 131

James C. Barnes, *Flüchtige Bogenentladungen zwischen einer festen und einer rotierenden Elektrode*. Bericht über Unterss. von flüchtigen Bogenentladungen in Luft u. H<sub>2</sub> zwischen einer festen u. einer rotierenden Elektrode. Ein stark gedämpfter Serien-Sohwingskreis, bestehend aus einem Kondensator, einer Funkenstrecke u. einem Widerstand wurden benutzt, um die elektr. Entladung zwischen der festen Elektrode u. der zylindr. Oberfläche eines Rotors zu erzeugen. Es ist schon früher festgestellt worden, daß die Leuchtsäule der Entladung um die Oberfläche des Rotors herumgetragen wird. Bei einer Spannung von 16 kV hat die Säule eine Länge von 12 cm. Diese Größe wurde als Funktion der Drehzahl des Rotors, des Rotormaterials u. des Gasdruckes untersucht. Die Rotationsgeschwindigkeiten des Rotors lagen zwischen 700 u. 900 Umdrehungen pro Sek. (Umfangsgeschwindigkeiten von  $17 \cdot 10^3$  bis  $28 \cdot 10^3$  cm/Sek.). Material war u. a. Kupfer, Bronze, Duraluminium u. Stahl. Der Gasdruck lag zwischen 1 cm u. Atmosphärendruck. Es wurde festgestellt, daß die Vergrößerung der Bogensäule sich verschieden ändert, wenn der Rotor Anode oder Kathode ist u. daß der Bogenstrom eine Funktion der Länge der Leuchtsäule ist. Einige Rechnungen über den Potentialgradienten in der Bogensäule u. über die Stromdichte an der Elektrode wurden angestellt. (Physic. Rev. [2] 65. 356. 15/6. 1944. Univ. of Virginia.) GADAMER. 131

Chester W. Rice, *Stromspannungskennlinien für Ionen- oder Elektronenströme zwischen konzentrischen Zylindern in Gasen bei Atmosphärendruck*. Ist die freie Weglänge klein gegen die Abmessungen des Entladungsraumes u. tritt noch keine Stoßionisation ein, so liefert das Einsetzen der Kontinuitätsgleichung in die POISSONsche Gleichung einen Ansatz für den Potentialgradienten. Die Integration, die für drei bestimmte Fälle durchgeführt wird, liefert gute Übereinstimmung mit dem Experiment. (Physic. Rev. [2] 70. 228—29. 1/15. 2. 1946. Schenectady, N. Y., General Electric Co.) PIEPLOW. 131

Charles G. Smith, *Die Bewegung des Kupferbogens im transversalen Magnetfeld*. Ein Bogen zwischen zwei gleichen, parallelen Kupferringen wird einem radialen, transversalen Magnetfeld ausgesetzt. Mit dem unteren Ring als Kathode u. dem Südpol in der Mitte rotiert der Bogen von oben gesehen gegen den Uhrzeigersinn bei Atmosphärendruck, unterhalb eines krit. Druckes aber im Uhrzeigersinn. Dieser krit. Druck, der vom Abstand der Ringe abhängt, wurde zwischen 360 u. 30 mm Hg gemessen. Die Bewegung der Gase durch die elektromagnet. Kräfte verursacht eine Drehung gegen den Uhrzeigersinn. Mit abnehmendem Druck wird diese Drehung geringer, da der Viscositätseinfl. bei sich ausdehnendem Bogen wächst. Unterhalb des krit. Druckes sind Vorgänge in der festen Kathode bestimmend, die nach einer Emissionstheorie für den beweglichen Bogen (vgl. Physic. Rev. [2] 62. [1942.] 48) eine Drehung im Uhrzeigersinn bewirken. (Physic. Rev. [2] 63. 217. 1/15. 3. 1943. Harvard Univ.) LINDBERG. 131

W. Elenbaas, *Die Hypothese der Mindestspannung in der Theorie der Bogenentladung*. Es wird gezeigt, daß die von WEIZEL u. ROMPE (vgl. C. 1943. I. 932) gegebene Erklärung der Kontraktion einer Hochdruckbogenentladung in der Nähe der Kathode nicht zutreffend ist. Auch die Annahme von SEELIGER (vgl. C. 1940. II. 3308), wonach der Energieverlust vor allem durch Wärmeleitung bedingt sei, führt bei n. Stromstärken zu viel zu kleinem Durchmesser der Entladungsbahn. Vf. nimmt daher an, daß das bei den bisherigen Erklärungsverss. zugrunde gelegte Prinzip der kleinsten Spannung (vgl. STEENBECK, C. 1940. II. 309) die Entladungscharakteristiken nicht zu beschreiben vermag. Nur bei sehr hohen Stromstärken, bei denen die Ionisation bereits vollständig ist, liefert dieses Prinzip brauchbare Ergebnisse. (Physica 12. 491—98. Okt. 1946. Eindhoven, Holland, N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Physical Labor. of Lighting Dep.) FUCHS. 131

Thomas M. Shaw, *Die Eliminierung der durch Elektrodenpolarisation verursachten Fehler bei Messungen der Dielektrizitätskonstanten von Elektrolyten*. Messungen der DK. von wss. Glycinlsgg. nach der Substitutionsmeth. mit Wechselstrombrücke bei Frequenzen von 10—5000 kHz mit Flüssigkeitskondensator mit veränderlichem Elektrodenabstand.

Vgl. der von FICKE u. CURTIS (C. 1937. II. 2648) u. ONCLEY (C. 1938. II. 2760) angegebenen Methoden zur Eliminierung des Einfl. der Elektrodenpolarisation. Modifizierung der letztgenannten Meth. für höhere Elektrolytkonzentrationen. Beide Methoden erweisen sich als gut brauchbar. Mit der ONCLEY-Meth. sind höhere Genauigkeiten erzielbar. Sie erfordert Messungen bei mindestens 2 Frequenzen, die außerhalb des Absorptionsbereichs liegen müssen. Die FICKE-CURTIS-Meth. benützt Messungen bei nur 1 Frequenz, aber verschied. Elektrodenabständen. (J. chem. Physics 10. 609—17. Okt. 1942. Albany, Calif., Western Regional Res. Labor.) W. MAIER. 132

**Constantin G. Bedreag**, *Die Austrittsarbeit der Elektronen aus Alkalimetallen*. Verf. weist auf die von ihm bereits veröffentlichte Unters. (Bull. Soc. Acad. Roum. 27. [1943.] 624) hin, nach der die Austrittsarbeit der Alkalimetalle (Na, K, Rb u. Cs) die Hälfte der Ionisierungspotentiale ist. Gefundene Beziehung ergibt sich theoret. aus der FERMI-Statistik der Metallelektronen, in der die Austrittsarbeit der Elektronen gleich der maximalen Energie der Elektronen im Gitter ist. Obwohl keine entsprechenden Messungen für Li vorliegen, wird es für wahrscheinlich gehalten, daß diese Beziehung nicht streng erfüllt ist, da die innere Elektronenkonfiguration eine andere ist (2s statt 2s 6p). Für die Metalle Cu, Ag u. Au ist die Beziehung weniger streng erfüllt (4,4 bzw. 7,7, 4,7 bzw. 7,5, 4,9 bzw. 9,2 eV). (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 223. 354—56. 19/8. 1946.) SACHSE. 135

**André Lallemand**, *Über die Ausschaltung des Reststroms in photoelektrischen Zellen*. Der Störpegel einer photoelektr. Zelle ist infolge des wärmebedingten Dunkelstroms nicht beliebig klein zu halten, was bes. bei Elektronenvervielfachern störend ist. Eine Verminderung des Dunkelstroms durch Abkühlung der Photokathode ist umständlich. Durch elektronenopt. Abb. einer kleinen Fläche der Photokathode, auf die das Leuchtbild konz. ist, auf die Anode, tritt nur der schwache Dunkelstrom des kleinen abgebildeten Flächenelements der Photokathode in Erscheinung. Außerdem ist der Feldstrom vom Rand der Kathode eliminiert. Angaben über den zweckmäßigsten Aufbau einer derartigen Anordnung werden gemacht u. der Anteil der diffusen Lichtstreuung an Photoschichten aus Ag-Cs ermittelt. Da dieser erheblich ist, wird vorgeschlagen, Photozellen die Form eines schwarzen Strahlers zu geben (Hohlkugel mit Einfalloch). (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 223. 856—57. 18/11. 1946.) SACHSE. 135

**Milan D. Fiske**, *Temperaturmessung, Bestimmung von Glühemissions- und Verdampfungsdaten an Tantal*. Die Austrittsarbeit  $\varphi^-$  des Elektrons,  $\varphi^+$  des positiven Ions,  $\varphi^0$  des neutralen Atoms u. die Ionisierungsspannung V stehen für Metalle in folgender Beziehung:  $\varphi^- + \varphi^+ = \varphi^0 + V$ . Vf. untersucht experimentell, ob diese Beziehung für Tantal gilt. Aus Glühemissions- u. Verdampfungsmessungen bei verschied. Temp. ergaben sich für die Austrittsarbeiten folgende Werte:  $\varphi^- = 4,19$  eV,  $\varphi^+ = 10,0$  eV u.  $\varphi^0 = 7,97$  eV. V wurde auf 7,3 eV geschätzt. Mit diesen Werten ist die Gleichung nicht befriedigt. Die Differenz von 1,1 eV liegt außerhalb der Genauigkeit. (Physic. Rev. [2] 61. 513—19. 1/15. 4. 1942. Madison, Univ. of Wisconsin, Dep. of Physics.) LINDBERG. 135

**Kinving Leung**, *Über die Messung des elektrischen Widerstandes von Gläsern*. Vf. entwickelt eine App. zur Best. des elektr. Widerstandes verschied. Glassorten bei Temp. zwischen 400 u. 1000° mittels einer Wechselstrommeßbrücke. Die Elektrolytzelle ist ausgebildet als zwei ineinandergeschobene Zylinder mit halbkugelförmigem Abschluß, so daß die Pt-Elektroden überall parallel sind; die innere ist an einem Si-Stab befestigt. Die Unters. einiger Industriegläser ergab: 1. Der Logarithmus des spez. Widerstandes ist der absol. Temp. umgekehrt proportional (im Intervall 500—800°). 2. Im gleichen Temperaturintervall ist das Potenzgesetz zwischen Viskosität u. spez. Widerstand bestätigt worden. 3. Die Polarisation ist bei dem benutzten 100 Hz-Wechselstrom nur bei Temp. bis 800° zu vernachlässigen. Oberhalb 800° sind höhere Frequenzen erforderlich. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 223. 236—37. 29/7. 1946.) REICHERT. 136

**William Band**, *Das Auftreten von Supraleitfähigkeit in einem Elektronenverband*. Inhaltlich ident. mit den C. 1946. I. 868 u. 869 referierten Arbeiten. (Physic. Rev. [2] 69. 41—42. 1/15. 1. 1946. Peiping, Yenching Univ., Dep. of Phys.) SCHEIFELE. 136

**W. E. Meyerhof und P. H. Miller jr.**, *Eine abgeänderte Kelvin-Methode zur Messung von Kontaktpotentialdifferenzen*. (Vgl. KELVIN, Philos. Mag. J. Sci. 46. [1893.] 82.) Zur Messung von Eigg. von Metalloberflächen wird eine wegen leichter Konstruktion u. geringer Abschirmschwierigkeiten für das Gebiet der Oberflächenphysik vielversprechende Änderung der KELVIN-Meth. beschrieben. Einer mit dem Gitter einer Elektrometerröhre verbundenen kleinen Platte aus dem einen Material wird rasch (20 cm/sec) bis auf eine Entfernung von 0,01 cm die 2. Metallplatte genähert. Der im Gitterableitwiderstand ( $\sim 50 \text{ M}\Omega$ ) erzeugte Stromstoß wird nach Verstärkung in einem Oscillographen sichtbar

gemacht. Die Messung der Kontaktpotentialdifferenz erfolgt durch Kompensieren der Schirmablenkung mit Hilfe eines Potentiometers. Empfindlichkeit 0,5 cm (Schirmablenkung) / mV (Potentiometeränderung)  $\times$  cm<sup>2</sup> (kleinere Prüffläche). Genauigkeit dieser Nullmeth. auf  $1/100$  V bei 2-mm<sup>2</sup>-Oberflächen. — Abb., graph. Darstellungen. (Rev. sci. Instruments 17. 15—17. Jan. 1946. Philadelphia, Pa., Univ. of Pennsylvania, Randal Morgan Labor. of Phys.)  
KÖHN. 136

**Gust. G. Bring,** *Der Einfluß der Wärmebehandlung auf die magnetischen Eigenschaften eisen- und manganhaltiger Mineralien.* Bei *Knebelit* u. *Grünerit* nimmt durch einfaches 2std. Erhitzen auf 800—900° Suszeptibilität u. Remanenz zu; beide werden verhältnismäßig stark ferromagnetisch. *Granat* u. „grünes Skarnmineral“ (teilweise umgewandelte Pyroxene) bleiben nach dem Erhitzen paramagnet., Koerzitivkraft kann nur beim Glühen auf 900° mit Kohlezusatz festgestellt werden; Granat zeigt beim Glühen auf 900° etwas erhöhte Volumensuszeptibilität. Bei einer *Dolomit*probe bewirkte Glühen auf 900° nur eine Erhöhung des Mn-Geh. infolge der CO<sub>2</sub>-Ausreibung; bei einem anderen Dolomit mit höherem Fe-Geh. (vermutlich als FeCO<sub>3</sub>) stieg die Suszeptibilität bei 700° auf ihren 3—5fachen Wert, um dann bei höherer Temp. wieder auf den ursprünglichen Wert zurückzugehen. Glühen mit Kohlezusatz führte in diesem Falle im ganzen Temperaturgebiet zu steigender Suszeptibilität, vermutlich infolge Magnetitbildung. Geglühter *Knebelit* oder *Grünerit* werden von stark magnet. Separatoren stark angezogen u. im magnet. Wechselfeld abgeschieden; bei Granat ist nach Glühen etwas stärkere Anziehung in stark magnet. Separatoren festzustellen, dagegen zeigt das Wechselfeld bei Granat u. Dolomit mit einer Feldstärke von 128 Oe keine Einwirkung. (Jernkontorets Ann. 127. 447—90. 1943.)  
R. K. MÜLLER. 137

**Antoine Colombani,** *Beobachtung und Messung von magnetischen Eigenschaften in schwachen oszillierenden Feldern.* Nach einer ausführlichen Beschreibung der App. sowie der theoret. Grundlagen des Verf. wird kurz über vorläufige Messungen an dünnen Schichten von Ni berichtet. Die Versuchsergebnisse sind tabellar. zusammengestellt. (Ann. Physique [11] 20. 335—71. Juli/Aug. 1945.)  
GOTTFRIED. 137

**Richard A. Ogg jr.,** *Physikalische Wechselwirkung von Elektronen mit flüssigen dielektrischen Medien. Die Eigenschaften von Metall-Ammoniaklösungen.* Das zugrundegelegte Modell für die Metall-Ammoniaklsg. ist das eines in Ammoniak als Lösungsm. gelösten Metallelektrolyten, wobei der negative Ionenbestandteil das bei der Dissoziation des Metalls abgespaltene Elektron ist. Dieses Elektron wird als in einer Höhlung eingefangen angenommen. Der Anziehungskraft zwischen Elektron u. dem umgebenden Medium, die zur Zusammenschumpfung der Höhlung tendiert, wirkt die Welleneig. des Elektrons entgegen, die die Ausbildung einer stehenden Welle in der Höhlung anstrebt. Die Größe der DE BROGLIE-Wellenlänge muß dann mit dem Höhlungsdurchmesser übereinstimmen. Die experimentelle Bestimmung des Potentialminimums u. des Höhlungsdurchmessers stimmt gut mit den aus der SCHRÖDINGER-Gleichung erhaltenen Werten überein. Die Behandlung des Problems von 2s-Elektronen in derselben Höhlung führt auf das zunächst paradoxe Ergebnis, daß diese Anordnung stabiler ist als die von je einem 1s-Elektron in zwei verschied. Höhlungen. Der Einfl. interion. Kräfte bei größerer Konz. wird diskutiert. (Physic. Rev. [2] 69. 668—69. 1/15. 6. 1946. Stanford Univ., Calif., Dep. of Phys.)  
O. Eckert. 138

**S. I. Weissman,** *Leitfähigkeit von Metallamminlösungen.* Von OGG (Physic. Rev. [2] 69. [1946.] 243; 544; vgl. auch vorvorst. Ref.) war beobachtet worden, daß die Leitfähigkeit einer Lsg. von Na in fl. NH<sub>3</sub>, u. zwar in dem Konzentrationsbereich, bei welchem zwei fl. Phasen auftreten, beim schnellen Einfrieren sehr stark abnimmt. Wiederholung des Vf. ergab eine Bestätigung der Unters. von OGG. Die gleichen Erscheinungen treten in dem Syst. *K-Methylamin*, jedoch nur dann auf, wenn der Lsg. etwas NH<sub>3</sub> zugesetzt wird. Wurde eine 0,005 n-Lsg. von K in Methylamin-NH<sub>3</sub> (10:1) sehr schnell von 260° K auf 90° K abgeschreckt u. dann auf 170° K gehalten, dann fiel der Widerstand von 700 Ohm bei 260° K auf 0,3 Ohm im gefrorenen Zustand. Die feste Lsg. besaß ein glänzendes, metall., blaugraues Aussehen. Beim Schmelzen bildeten sich zwei Phasen, eine blaue u. eine bronzefarbene; der Widerstand des Gemisches dicht oberhalb des Schmelzpunktes betrug 2600 Ohm. OGG (vgl. l. c.) hatte seine Beobachtungen an dem Syst. Na-NH<sub>3</sub> durch BOSE-EINSTEIN-Kondensation von Elektronenpaaren gedeutet. Während die Abnahme des Widerstandes in dem obigen Syst. bei einer Temp. unterhalb der Temp. der BOSE-EINSTEIN-Kondensation für ein ideales Gas von einer der Konz. der Lsg. entsprechenden D. eintritt, tritt die Diskontinuität im Widerstand des Syst. K-Methylamin-NH<sub>3</sub> bei einer etwas höheren Temp. ein als die entsprechende BOSE-EINSTEINsche Kondensations-temperatur. Für eine 0,05 n-Lsg. von K würde die entsprechende BOSE-EINSTEINsche

Kondensationstemp. bei ca. 90° K liegen, während die Abnahme des Widerstandes bei ca. 180° K einsetzt. (Physic. Rev. [2] 70. 571—72. 1/15. 10. 1946. St. Louis, Mo., Univ., Dep. of Chem.) GOTTFRIED. 138

E.-T. Verdier, *Die die Elektrolyse der Azidlösungen begleitende Ultraviolettstrahlung.* Bei der Elektrolyse von  $N_3$ -Lsgg. entsteht an der Anode eine theoret. Menge  $N_2$  in dem Maße, wie die OH-Ionen nicht gleichzeitig an den Entladungs-Rkk. teilnehmen. Die von sek. Rkk. begleitete Entladung der  $N_3$ -Ionen führt zu einer Emission von UV-Strahlen, die mit Photozählern meßbar ist. Das für die Unterss. verwendete Gerät, die Einflüsse der Stromintensität u. der Spannung sowie die E'gg. der erhaltenen Emissionsspektren werden beschrieben. Die Kennwerte der Spektren, die sich bei der Elektrolyse verschied. Azidlsgg. ergeben, sind in Zahlentafeln zusammengestellt. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 41. 135—46. 1944.) WESLY. 141

E.-T. Verdier, *Der Einfluß des pH-Wertes, der Temperatur und der gelösten Salze auf die die Elektrolyse der Azide begleitende ultraviolette Strahlung.* Der Einfl. des pH-Wertes wird durch ausführliche Berechnungen u. Überlegungen festgelegt. Bei sehr langsamer Änderung der Temp. kann man bei gleichbleibender Spannung die Änderung der Beziehung  $\Delta N/J$  ( $\Delta N$  = Intensität des emittierten Lichtes;  $J$  = Strom, der die Lsg. durchfließt) als Funktion der Temp. bestimmen. Die erhaltenen Werte sind in Diagrammen wiedergegeben. Das Verh. der gelösten Salze hängt von 2 Faktoren ab; der erste, der bes. bei geringen Konz. vorherrscht, entspricht einer Vergrößerung der Emission. Es ist wahrscheinlich, daß dieser Vorgang einer Änderung der Doppelschicht in der Nähe der Elektrode zuzuschreiben ist, was eine Änderung des Übertragungsfaktors der kinet. Energie nach sich ziehen würde. Der 2. Faktor, der sich um so stärker bemerkbar macht, je höher die Konz. ist u. je absorbierender das Salz wirkt, besteht in einer opt. Absorption des emittierten Lichtes durch die fl. Elektrolytschicht in der Umgebung der Anode. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 41. 192—208. 1944.) WESLY. 141

E.-T. Verdier, *Einfluß der Gasatmosphäre in der Nähe der Anode auf die die Elektrolyse von Azidlösungen begleitende ultraviolette Strahlung.* Der Einfl. verschied. Gase auf die UV-Strahlung wird in einem besonderen Gerät (Abb.) untersucht.  $N_2$ ,  $H_2$  u. NO erhöhen die Intensität der Strahlung beträchtlich; Ar u. das  $N_2O$  sind prakt. ohne Einfluß. Die Änderung der Intensität des emittierten Lichtes als Funktion des Stromes u. der Spannung wird durch eine Exponentialgleichung ausgedrückt. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 41. 228—30. 1944.) WESLY. 141

E.-T. Verdier, *Die radiochemische Ausbeute der die Elektrolyse von Azidlösungen begleitenden photogenen Reaktion.* Die von einem Strom bei der Elektrolyse von  $N_3Na$ -Lsgg. verschied. Stärke emittierte Strahlungsintensität wird unter Anwendung einer die Absorption ausdrückenden Exponentialgleichung gemessen; die erhaltenen Werte sind in Zahlentafeln zusammengestellt. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 41. 231—34. 1944.) WESLY. 141

R. K. Dratschewskaja und W. W. Stender, *Über die Depolarisation von Wasserstoff durch Sauerstoff an hoch porösen Graphitelektroden.* Vff. untersuchten bei der Elektrolyse von NaCl-Lsgg. bei 20° die Depolarisation des  $H_2$  durch  $O_2$  oder Luft. Verwendet werden Graphitelektroden von verschied. Porosität u. verschied. Widerstand. Es zeigte sich, daß die Potentiale der einzelnen Kathoden sich ohne Depolarisation nur wenig unterscheiden, sie ändern sich jedoch beim Gebrauch. Die Depolarisation erniedrigt das Potential der Kathoden um 0,7—0,8 V bei Stromdichten von ca. 100 A/m<sup>2</sup>. Bei höheren Stromdichten nimmt die Depolarisation ab, bei weniger porösen Elektroden wird die Potentialänderung bei ungefähr 400 A/m<sup>2</sup> Null, an stärker porösen erst bei ca. 800 A/m<sup>2</sup>. Reiner  $O_2$  wirkt im allg. nicht stärker depolarisierend als Luft. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 19. 1041—44. 1946.) WIEDEMANN. 142

Edgard Reynolds Smith, John Keenan Taylor und Roberta Evelyn Smith, *Über den Einfluß der Reaktion zwischen Quecksilber und Sauerstoff auf die polarographischen Stufen einiger Metalle bei kleinen Konzentrationen.* Die polarograph. Stufen einiger Metalle wie Pb, Zn, Cu, Co u. Ni werden in verd. neutralen Lsgg. bei Ggw. von Hg u. Luft mit der Zeit fortschreitend erniedrigt. Vff. erklären diesen Vorgang nicht, wie bisher üblich, mit Adsorption, sondern mit einer Rk. zwischen Hg,  $H_2O$ ,  $O_2$  u. den Metallionen, die unter Umständen das Metall in Form des Hydroxyds aus der Lsg. als Nd. ausfallen läßt nach der Gleichung:  $2Hg + H_2O + \frac{1}{2}O_2 + MCl_2 = Hg_2Cl_2 + M(OH)_2$  (M = Metall). Die Kenntnis dieser Rk. u. Vorsichtsmaßnahmen zu ihrer Verhinderung sind unerläßliche Voraussetzungen für genaue polarograph. Best. sehr kleiner Mengen von Schwermetallen. (J. Res. nat. Bur Standards 37. 151—55. Sept. 1946. Washington.) NIEMITZ. 142



V. Čupr, *Ergänzungen zu W. J. Müllers Theorie*. Das Flächenbedeckungsgesetz wird als Grenzfall abgeleitet, der sich aus der Voraussetzung konstanter Dicke des Überzugs ergibt, wobei eine Beziehung zwischen Stromintensität u. Zeit aufgestellt wird. Tiefenbedeckungsgesetz als Grenzfall, unter der Bedingung konstanter Ausdehnung des Überzugs führt zu einer Gleichung, die die Beziehung zwischen den Zeiten  $t_1$  u.  $t_2$  u. den zugehörigen Stromintensitäten  $i_1$  u.  $i_2$  wiedergibt. Im Zeitgesetz der Selbstpassivierung werden einige zahlenmäßige Unstimmigkeiten beseitigt. Für den Fall, daß zwischen der Bedeckungsschicht (dem Überzug) u. ihren Poren ein lokales Element entsteht, wird unter Erfüllung des MÜLLERSchen Flächenbedeckungsgesetzes eine Gleichung abgeleitet, die hinsichtlich ihres Inflexionspunktes diskutiert wird, dessen Lage u. Koordinaten einen Schluß auf den Verlauf der Passivierung der Elektroden gestatten. Das Tiefenbedeckungsgesetz wird für den Fall erweitert, daß zwischen der Schicht u. den Poren ein Lokalelement entsteht. (Chem. Listy Vědu Průmysl 37. 251—56. 277—81. 10/12. 1943.)

ROTTER. 142

#### A<sub>1</sub>. Thermodynamik. Thermochemie.

M. Born und H. S. Green, *Eine allgemeine kinetische Theorie der Flüssigkeiten*. I. Mitt. *Die molekularen Verteilungsfunktionen*. Es wird eine Reihe mol. Verteilungsfunktionen definiert, die der Formulierung der Grundgleichungen einer kinet. Theorie der Fl. angemessen sind. Diese Gleichungen liefern die BOLTZMANNsche Gastheorie u. einige Resultate der statist. Mechanik als Spezialfälle. Die KIRKWOODsche (J. chem. Physics 10. [1942.] 394) Ableitung der radialen Verteilungsfunktion für starre kugelförmige Moll. kann auf den Fall eines beliebigen Potentials zwischen den Moll. verallgemeinert werden. Schließlich wird angegeben, wie die Theorie zur Lsg. stat. u. dynam. Probleme des fl. Zustandes gebraucht werden kann. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 188. 10—18. 31/12. 1946. Edinburgh, Univ.)

SCHOENBECK. 147

A. Bregor und A. Shuchowitzki, *Die spezifische Wärme an der Oberfläche*. Nach der Näherungsmeth. von DEBYE wird der Einfl. der Oberfläche auf Wärmewellen in festen Körpern untersucht. Es wird gezeigt, daß eine solche Rechnung auf die Berechnung der spezif. Wärme der Oberfläche fester Körper führt. Die Messung der spezif. Wärme der Oberfläche bei niedrigen Temp. ist eine vollkommen neue Meth. zur Best. der Oberfläche streuender Körper. Vff. zeigen, daß der beträchtliche Unterschied in der spezif. Wärme von Graphit u. aktivierter Holzkohle, der von SIMON u. SWAIN gefunden wurde (Z. Physik. Chem. B, 28. [1935.] 189), mit der vorliegenden Meth. erklärt werden kann. (Acta physicochim. URSS 21. 1001—18. 1946. Moskau.)

LINDBERG. 151

P. Süe, *Bildungswärme und Atomzahl*. Mehrere Vers. zur Darst. der Bildungswärme als Funktion der Atomzahl der Elemente sind bereits ausgeführt worden; die erhaltenen Kurven erlauben jedoch nur die Voraussage einiger Werte u. die Berichtigung einiger anderer. Drückt man die auf 1 g-Atom des gebundenen Elementes bezogenen Bildungswärmen als Funktionen der Atomzahl aus, so erhält man period. Kurven in Form von Sägezähnen, deren Werte sich deutlich nach der Geraden richten. Die 4 Kurven der Halogenide sind unter sich parallel; die mittleren Differenzen der Bildungswärmen von 2 Halogeniden sind unveränderlich, gleich um welches Element es sich auch handelt. Die Bildungswärmen der Oxyde, Sulfide u. Nitride ordnen sich ebenfalls in Kurven, die denen der Halogenide ähneln. Die Differenz der auf 2 aufeinander folgende Elemente bezüglichen Bildungswärmen ist unveränderlich, weil die Werte sich nach der Geraden ordnen. Mittels eines Näherungsverf. u. der mittleren Ionisationsenergie der Valenzelektronen wird für diese beiden Ergebnisse eine Deutung gegeben. Ausgehend von 259 bekannten Werten werden 230 neue graph. ermittelt. Zwischen den Versuchs- u. den mit Hilfe der Kurven ermittelten Werten liegen folgende, in kcal ausgedrückte, mittlere Abweichungen: Oxyde 4,8; Sulfide 1,8; Nitride 3,2; Fluoride 4,7; Chloride 1,8; Bromide 3; Jodide 2,1. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 42. 45—60. 1945. Paris, Collège de France, Labor. de Chim. Nucl.)

WESLY. 155

I. G. Murgulescu, *Über die Dissoziation des Calciumcarbonats*. Vf. nimmt die thermodynam. Behandlung der therm. Dissoziation des  $\text{CaCO}_3$  unter Zugrundelegen der bekannten Formeln wieder auf u. entwickelt eine neue Gleichung für die Abhängigkeit von  $p_{\text{CO}_2}$  von der Temperatur. Die Näherungsformel von ULICH erhält dadurch die Gestalt  $\log p_{\text{CO}_2} = -42450/4,573 T + 1/4,573 [38,39 - 2,7 (0,0007 T - 0,20)]$ . Die Werte stimmen bis 110° K gut mit den experimentellen überein. (Bul. Inst. nat. Ceretări tehnol. [Bull. Inst. nat. Rech. technol. Roum.] 1. 21—36. Sept. 1946.) H. A. LEBMANN. 156

R. H. Dicke, *Die Messung thermischer Strahlung bei Mikrowellenfrequenzen*. Eine in einem gleichmäßig temperierten Hohlraum (Temp.  $T$ ) eingeschlossene Antenne, die durch eine ideal angepaßte Leitung mit einem ideal angepaßten Absorberwiderstand

verbunden ist, nimmt innerhalb ihres Frequenzbandes  $\Delta\nu$  von der Temperaturstrahlung des Hohlraumes einen der Rauschleistung ihres Widerstandes gleichen Betrag, also  $k \cdot T \cdot \Delta\nu$ , auf; man kann ihr also eine „Antennentemp.“  $T$  zuordnen. Es wird ein „Mikrowellenradiometer“ beschrieben, bei dem die von der Antenne aufgenommene Strahlung in dem anschließenden Rechteckhohlleiter mit 30 Hz moduliert u. nach geeigneter Mischung, Verstärkung u. Demodulation mit einem Gleichstrominstrument gemessen wird. Der beobachtete Eigenstörpegel des Geräts entspricht Antennentemperaturschwankungen von  $0,4^\circ$ , in guter Übereinstimmung mit dem aus Zeitkonstanten der Verstärker usw. berechneten Wert von  $0,46^\circ$ . Bei einer Bandbreite von 16 MHz ist damit eine kleinste aufgenommene Leistung von  $10^{-10}$  W nachweisbar. Die Eichung des Geräts erfolgt durch einen mit „Polyiron“ (Hochfrequenzweisen) gefüllten Hohlleiter, der an Stelle der Antenne gesetzt u. auf ca.  $60^\circ$  erhitzt wird u. nun die entsprechende Rauschleistung an den Empfänger abgibt. (Rev. sci. Instruments 17. 268—75. Juli 1946. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Radiation Labor.) W. MAIER. 158

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

Ian W. Wark, *Der Forschungsanteil Australiens zur Theorie der Flotation*. Es wird die Wirkungsweise u. Funktion der Aktivatoren, Sammler u. Drücker besprochen; Sammler sind stets bifunktionelle Stoffe. Bei *Na-Äthylxanthat* als Sammler wurde an verschied. Mineralien stets der gleiche Kontaktwinkel von  $60^\circ$  beobachtet. Dieser Winkel ändert sich je nach den Alkylgruppen des Sammlers. Es wird gezeigt, daß für die sulfid. Mineralien eine konkurrierende Adsorption zwischen den Ionen des Sammlers u. des Drückers (Cyanid, Sulfid) besteht. Eine bemerkenswerte Anwendung des Flotationsversf. wurde zur Trennung von gesunden Roggenkörnern u. mutterkornhaltigen gefunden. Es wird die Wirkungsweise der Xanthate u. der techn. Netzmittel, bes. des *Cetyltrimethylammoniumbromids*, verglichen. (Rep. Meet. Austral. New Zealand Assoc. Advancement Sci. 25. 23—51. Aug. 1946.) HENTSCHEL. 166

Eddy Mezger, *Gesetz über die Veränderung der Oberflächenspannung mit der Temperatur*. Es wird eine grundlegende Formel entwickelt für die Oberflächenspannung  $\gamma = U_0 \cdot N^{2/3} \cdot (1 - \Theta^2) / (v^{1/3} - 1)^2$ , wobei sind:  $N$  AVOGADROSche Zahl,  $v$  das von 1 g-Mol. eingenommene Vol.,  $\Theta$  red. Temp.,  $U_0$  Veränderung der inneren Energie,  $l$  Korrekationsfaktor, der aus der Formel für eine Substanz mit bekanntem  $\gamma$  bei 2 verschied. Temp. bestimmt wurde. Die Anwendung der Formel für *Bzl.*, *W.*, *Hg.*, *Methanol* u. *Essigsäure* ergibt befriedigende Ergebnisse. Die Werte für *W.* u. *Bzl.* sind tabellar. wiedergegeben. Die Ggw. der Gasphase über der freien Flüssigkeitsoberfläche kann meistens vernachlässigt werden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 222. 948—50. 15/4. 1946.) BOYE. 166

V. R. Damerell, K. Gayer und H. Laudenslager, *Wirkung von oberflächenaktiven Reagenzien auf Kieselsäuredispersionen in Xylol*. Vf. beschreibt zunächst die Reinigung der verwendeten Chemikalien u. die Herst. der Kieselsäure/Xylolsuspensionen, sowie die Meßmethoden bei diesen Systemen, an denen die Wrkg. einer Anzahl oberflächenakt. Reagenzien auf die Teilchengrößenverteilung von fein verteilter Kieselsäure in einer Xylol-Lsg. untersucht wurde. Die angewendete Sedimentationsanalyse beschrieben Vf. bereits früher (C. 1945. II. 957). Als aktivste Reagenzien wurden verschied. Salze der Sulfobernsteinsäureester, der Naphthensäuren u. Lecithin gefunden. Diese Reagenzien wirken in der Weise, daß sie die einzelnen Teilchen an der Adsorption verhindern, indem sie selbst von der Kieselsäure adsorbiert werden. Ferner wird die Wrkg. bei Variation verschied. Faktoren auf diese Systeme studiert, wie Veränderung der Rührdauer, der Konz. der oberflächenakt. Substanzen, Verss. bei absol. Trockenheit. Einige physikal. Eigg. dieser Dispersionen werden angegeben:  $D$ . der fein verteilten Kieselsäure 2,094,  $D$ . der Xylol-Lsgg. der oberflächenakt. Substanzen, die fast gleich der von reinem Xylol ist: 0,862 bei  $25^\circ$ , Oberfläche der Kieselsäure:  $118 \text{ m}^2/\text{g}$ ; durch Kataphorese wurde bestimmt, daß sie positiv geladen ist. Die Kieselsäure koaguliert beim Hinzufügen von *W.*, *A.*, *Aceton* u. *Ae.*, wie auch beim Erhitzen. (J. phys. Chem. 49. 436—42. Sept. 1945. Cleveland, O., West. Res. Univ., Dep. of Chem.) JÄGER. 166

J. P. Ssemik, *Untersuchung von Zähigkeit und Fließfähigkeit normaler (nach Pawlow) Hochfenschlacken*. Bei der Messung der Zähigkeit und Fließfähigkeit von Hochfenschlacken ist zu beachten, daß die Oberflächenschicht sich wie ein fester Körper verhält, u. alle Messungen, die diese Tatsache nicht berücksichtigen, unrichtige Werte geben. Diese Eig. ist um so ausgeprägter, je niedriger das Verhältnis  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ist. Die von Vf. mit künstlich zusammengestellten Schlacken erhaltenen Werte stimmen gut mit denen von McCaffery u. Mitarbeitern (Techn. Publ. 1931. Nr. 383) überein, während die Werte von Rulla (Theorie u. Prax. Metallurgie, 1937. Nr. 11) stark abweichen. Die Fließ-

fähigkeit wird durch die Werte von ACKERMANN sehr gut charakterisiert, während die Diagramme des Wärmeinhalts der Schlacken u. der isoviskosen Temp. sie nicht richtig wiedergeben. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1946. 1655—71. Leningrad, Polytechn. Kalinin-Inst., Pawlow-Labor.) FÖRSTER. 173

**Hans M. Cassel, Gruppenbildung und Phasenübergänge im adsorbierten Zustand.** Die gegenwärtigen Mehrschichten-Adsorptionstheorien sind im Hinblick auf die Verflüssigung adsorbierter Dämpfe unzureichend. An ebenen Oberflächen geben sich Gruppenbildung u. gegenseitige Anziehung durch die Gestalt der Adsorptionsisothermen zu erkennen, die wieder konvex werden u. die p-Achse berühren. Die Gültigkeit der VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung für unimol. Schichten u. einer entsprechenden Gleichung für die koexistierenden räumlichen Phasen voraussetzend, leitet Vf. eine Beziehung zwischen den krit. Temp. der zwei- u. der dreidimensionalen Kondensation ab von der Form  $T_2 = \frac{1}{2} T_3$  beim Vorliegen LONDONScher Dispersionskräfte. Die möglichen Diskontinuitäten im Übergang von der gasförmigen zur verflüssigten Phase werden diskutiert, die Hysteresis beim Sorptions-Desorptionsprozeß wird als Übersättigungsphänomen angesehen. Das Auftreten von Knickpunkten in den Adsorptionsisothermen an gepulverten Materialien wird erklärt durch die Wrkg. akt. Zentren. (J. phys. Chem. 48. 195—201. Juli 1944. Chicago, Ill.) NIEMITZ. 176

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

**Maurice L. Huggins, Photographische Fouriersynthese.** Vf. hatte früher (vgl. C. 1941. II. 162) eine neue Meth. zur photograph. Erzeugung von Elektronendichteprojektionen beschrieben, bei der geeignete Schablonen benutzt wurden, die nacheinander in einem Vergrößerungsapp. aufgenommen wurden, wobei die Belichtungszeiten proportional den F- bzw. F<sup>2</sup>-Werten genommen wurden. Vf. berichtet über die Herst. eines Satzes von Schablonen, die auf einer Filmrolle von 35 mm Film angebracht waren. (Nature [London] 155. 18—19. 6/1. 1945. Rochester, N. Y., Kodak Res. Labor.) GOTTFRIED. 181

**A. van de Vloed, Das Kugelmolekül, seine Eigenschaften und technische Anwendung.** Theoret. war schon seit langem bekannt, daß bestimmte physikal. Eigg. der chem. Substanzen durch den mechan. Bau ihrer Moll. weitgehend bestimmt sind. Leider war der Bau der meisten Moll. zu ungenügend bekannt, um eine genauere Ableitung dieser Eigg. zu ermöglichen. Es werden Kugelmoll., deren Bauelemente regelmäßig um einen Mittelpunkt gelagert sind, besprochen. Dank ihrer meist einfachen Struktur u. den modernen Trägheitsmomente um die größte Symmetrieachse bleiben sie noch im festen Zustand bei Temp., wo Isomere u. andere Stoffe ohne derartige Struktur schon längst fl. geworden sind. Dieser besondere durch die mechan. Eigg. des Kugelmol. bedingte feste Zustand zeigt schon einige Flüssigkeitsmerkmale, wie Isotropie, hohe Dampfspannung, große Plastizität. Auch werden die Möglichkeiten der techn. Verwendung dieser Stoffe besprochen. (Techn.-wetensch. Tijdschr. 13. 90—95. April 1944.) V. HARLEM. 182

**C. K. Wu und Chang-Tsing Yang, Die Beziehung zwischen Kraftkonstante und Atomabstand einer zweiatomigen Bindung.** Vff. benutzen für die Ableitung ihrer neuen halbempir. Beziehung zwischen Bindungskraftkonstanten  $K_e$  u. Atomabstand  $R_e$  einer zweiatomigen Bindung  $K_e = -bm(m+1)/R_e^{(m+2)} + bm/pR_e^{(m+1)}$  einen Potentialansatz in der BORN-MAYER-Form:  $V = a \cdot e^{-R/p} - b/R^m$ , wobei  $b$ ,  $p$  u.  $m$  Konstanten sind, deren Werte für verschied. zweiatomige Moll. berechnet u. tabellar. angegeben werden. Aus gegebenen Atomabständen werden in einer Tabelle die Kraftkonstanten zahlreicher zweiatomiger Bindungen mit befriedigender Genauigkeit (Fehler 5—20%) berechnet. (J. phys. Chem. 48. 295—303. Sept. 1944. Tsunyi, China, National Chekiang Univ.) A. REUTER. 182

**J. L. Kavanau, Eine Beziehung zwischen Bindungsmultiplizität und interatomarem Abstand.** Zwischen dem interatomaren Abstand  $D$  in  $A$  u. der Bindungsmultiplizität  $N$  besteht die Beziehung  $D = a + bCN$ , worin  $a$  u.  $b$  interatomare Abstände in  $A$ , bestimmt durch das spezif. Ionenpaar, u.  $C$  eine dimensionslose Konstante bedeuten. Der Wert von  $C$  ist gleich der Funktion  $(n_1 + n_2 - 1)/(n_1 + n_2 + 1)$ , worin  $n_1$  u.  $n_2$  die Hauptquantenzahlen im gebundenen Atompaar bedeuten. Bei Zugrundelegung von Einfach-, Doppel- u. Dreifachbindungen kann man  $a$  u.  $b$  eliminieren u. erhält  $(D_2 - D_3)/(D_1 - D_2) = (n_1 + n_2 - 1)/(n_1 + n_2 + 1)$ . Die Hauptquantenzahl für die Valenzelektronen in  $C$  u.  $N$  ist 2, so daß  $(n_1 + n_2 - 1)/(n_1 + n_2 + 1)$  gleich  $3/5$  für solche Atompaare ist. Unter Benutzung der bekannten Werte für die Einfach-, Doppel- u. Dreifachbindung des Kohlenstoffs erhält man die Gleichung  $D = 1,015 + D \cdot 875 (3/5)^N$ . (J. chem. Physics 12. 467. Nov. 1944. Pasadena, Calif., Inst. of Technol.) GOTTFRIED. 182

**Paul C. Sharrah**, *Atom- und Elektronenverteilung in flüssigem Stickstoff, Stickoxyd und Stickoxydul*. Nach einem Überblick über die Methoden zur Berechnung der Elektronen- bzw. Atomverteilung aus den gemessenen Intensitäten bei ein- u. mehratomigen Fl. folgen einige experimentelle Daten. Es wurde mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung, Steinsalzmonochromator u. Vakuumkammer gearbeitet. Die Registrierung erfolgte im allg. photograph. in einigen Fällen mit Zählrohr. Kühl- u. Druckvorr. für das Präp. u. Methoden zur Herst. u. Reinigung der Substanzen werden beschrieben. Die Kurven der korr. Intensitäten u. der Elektronendichteverteilung der 3 bei verschied. Temp. untersuchten Substanzen sind dargestellt. Eine Tabelle mit den Lagen der Maxima zeigt Übereinstimmung mit älteren Arbeiten. Die Kurven u. die daraus folgenden Atomabstände sowie die Zahl der nächsten Nachbarn werden diskutiert. N<sub>2</sub> u. NO besitzen im fl. Zustand eine ähnliche zweiatomige Anordnung wie in den entsprechenden Gasen. Bei N<sub>2</sub>O ist die gestreckte Form mit den Kurven verträglich, die gewinkelte nicht. (J. chem. Physics 11. 435—41. Okt. 1943. Columbia, Miss., Univ. of Missouri.)  
E. REUBER. 182

**M. Haissinsky und R. Daudel**, *Über die Strukturformeln der phosphorigen und unterphosphorigen Säure*. Die Widersprüche in bezug auf die Wertigkeit des P in den Verbh. H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> u. H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> lassen sich leicht beseitigen, wenn man nicht gemäß den Anschauungen der klass. Chemie eine Oxydation, die dem Verlust eines Elektrons oder mehrerer Elektronen entspricht, sondern eine Oxydation annimmt, die einer Neuverteilung der Elektronenwolke um das fragliche Atom gleichkommt, ohne daß damit notwendigerweise eine Wertigkeitsänderung verknüpft ist. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 973—75. Okt./Dez. 1945. Paris, Inst. du radium.)  
WESLY. 182

**Otto Bastiansen und Chr. Finbak**, *Die Struktur von Flüssigkeiten*. 5. Mitt. *Wäßrige Salzsäurelösung*. (4. vgl. C. 1944. I. 741.) Vff. haben eine FOURIER-Analyse für eine Reihe von Röntgendiagrammen von wss. HCl-Lsg. mit 37,32 g HCl in 100 g Lsg. durchgeführt. Die experimentelle  $\sigma(r)$ -Funktion hat große Ähnlichkeit mit der von W., jedoch sind alle Maxima u. Minima etwas nach größeren r-Werten verschoben. Bei Annahme gleicher Bindung der Wassermoll. untereinander wie in W. ergibt sich für den Abstand eines Cl-Atoms (1) in der Lsg. vom nächsten O-Atom (2) ein Wert von ca. 3,3 Å mit einem Winkel 1—2—3 (3 = übernächstes O-Atom) von 109°, für den Abstand 1—3 ca. 4,9 Å. Wenn für 2 O-Atome der Packungsabstand ca. 3,2 Å beträgt, ist er für ein Cl- u. ein O-Atom ca. 3,5 Å. Die Zahl der H-Bindungen zwischen O-Atomen ist offenbar je Volumeneinheit HCl-Lsg. geringer als in reinem W., ebenso die wechselseitige Ordnung zwischen den Atomen. Eine Einzelbest. der Abstände von 3,2, 3,3 u. 3,5 Å ist erst möglich, wenn die Koordinationszahl für ein von O-Atomen umgebenes Cl-Atom angegeben werden kann, was auf Grund der Wrkg. der Packungsabstände von 3,2 u. 3,5 Å noch nicht möglich ist. (Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi 3. 98—99. Okt. 1943. Oslo, Univ., Physikal. Inst., Abt. A.)  
R. K. MÜLLER. 186

**Otto Bastiansen und Chr. Finbak**, *Die Struktur von Flüssigkeiten*. 6. Mitt. *Flüssiges Schwefeldioxyd*. (5. vgl. vorst. Ref.) Die Struktur von fl. SO<sub>2</sub> wird auf Grund der Intensitätskurve nach Röntgendiagrammen an in dünnwandiges B-Li-Glas eingeschmolzenes fl. SO<sub>2</sub> untersucht. Verschied. Verf. der Auswertung der experimentell bestimmten  $\sigma(r)$ -Funktionen u. die dabei zu berücksichtigenden Fehlerquellen werden eingehend besprochen. Ein Maximum bei 1,46 Å entspricht dem Abstand S—O eines Mol., weitere Maxima bei ca. 4,53 Å u. ca. 8,47 Å sind auf Abstände von Atomen in benachbarten Moll. zurückzuführen. Die obere u. untere Grenze für den VAN DER WAALSschen Abstand zwischen einem S- u. einem O-Atom in einer Fl. würde bei 3,6 u. 3,25 Å liegen. Vff. vergleichen empir. die Atomabstände verschied. Strukturmodelle mit der experimentellen  $\sigma(r)$ -Funktion. Von diesen Modellen entspricht nur eins allen Forderungen. Außer den Atomabständen eines zentralen SO<sub>2</sub>-Mol. (Abstand: S—O 1,46 Å, O—O 2,60 Å, Winkel O—S—O 124°), das die Durchschnittsstruktur der geordneten Gruppen in fl. SO<sub>2</sub> darstellt, werden in einer Tabelle auch die Atomabstände u. Winkel für die mit dem Zentralmol. assoziierten Atome mitgeteilt. (Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi 4. 2—4. Jan. 1944. Oslo, Univ., Physikal. Inst., Abt. A.)  
R. K. MÜLLER. 186

**Kuan-Han Sun, Ruth M. Welch und Maurice L. Huggins**, *Darstellung der Dichte und der optischen Eigenschaften von ternären Glassystemen*. Vff. leiten eine Gleichung für den Zusammenhang der Summen der D. u. der opt. Eig. für die Darst. in Dreieckskoordinaten ab u. führen diese Darst. an einem Na<sub>2</sub>O—MgO—SiO<sub>2</sub> u. an einem Na<sub>2</sub>O—CaO—SiO<sub>2</sub>-Syst. durch, indem sie rechner. u. zeichner. die sich ergebenden Abhängigkeiten darstellen. Das angegebene Verf. läßt sich auch für Systeme aus vier u. fünf Komponenten durchführen. (J. Amer. ceram. Soc. 29. 59—65. 1/3. 1946.)  
KÜHNERT. 188

**J. A. Wasastjerna**, *Eine röntgenometrische Untersuchung von Kaliumbromid und Rubidiumchlorid*. Nach einem verbesserten photograph. u. ionometr. Verf. zur quanti-

tativen Unters. der Reflexion von Röntgenstrahlen durch Kristalle werden die integralen Intensitäten der Röntgenstrahlinterferenzen von Kaliumbromid u. Rubidiumchlorid gemessen. Daraus werden die Atomformfaktoren der schwingenden Gitterteilchen berechnet u. diese mit den theoret. Kurven für Ar u. Kr verglichen. Dies ermöglicht eine Berechnung der mittleren Amplituden der Wärmeschwingungen der Ionen. Schließlich werden noch die atomaren Streufaktoren für die fraglichen Ionen berechnet u. mit den theoret. Werten verglichen. (Acta Soc. Sci. fenn. [N. S. A.] 3. Nr. 6. 1—20. 1944.) GOUBEAU. 195

J. A. Wasastjerna, *Eine röntgenometrische Untersuchung von Natriumfluorid, Kaliumjodid und Cäsiumjodid.* (Vgl. vorst. Ref.) Dieselben Messungen u. Berechnungen wie in vorst. Arbeit wurden an Natriumfluorid, Kaliumjodid u. Cäsiumjodid durchgeführt. (Acta Soc. Sci. fenn. [N. S. A.] 3. Nr. 7. 1—19. 1944.) GOUBEAU. 195

J. A. Wasastjerna, *Eine röntgenometrische Untersuchung der Mischkristalle KCl-KBr und KCl-RbCl.* (Vgl. vorst. Ref.) Wie in den beiden vorhergehenden Arbeiten werden die integralen Röntgenstrahlinterferenzen an 50 mol-%ig. Mischkristallen von KCl-KBr u. KCl-RbCl gemessen u. daraus die Mittelwerte der Quadrate der Verschiebungen der Ionen aus ihren theoret. Lagen im Gitter berechnet. Der Vgl. mit den entsprechenden Ergebnissen an KCl, KBr u. RbCl zeigt, daß in den Mischkristallen die Verschiebungen der Ionen aus ihren theoret. Gitterlagen nicht restlos durch Wärmeschwingungen erklärt werden kann. Die tatsächlichen Gleichgewichtslagen in den Mischkristallen entsprechen demnach nicht den theoret. Gitterpunkten in Übereinstimmung mit einer früher vom Vf. aufgestellten Hypothese über die Struktur fester Lsgg. (vgl. C. 1939, II. 3244). (Acta Soc. Sci. fenn. [N. S. A.] 3. Nr. 8. 1—17. 1944.) GOUBEAU. 195

E. A. Owen und E. A. O'Donnell Roberts, *Die Löslichkeit einiger Metalle in Gold.* Mittels röntgenograph. Unterr. wurde die Löslichkeit von Be, Al, Zn, Ga, Ge, As, Cd, In, Sn, Sb, Pb u. Bi in Au bestimmt. Gitterparameter-Zusammensetzungscurven wurden angelegt für die  $\alpha$ -Phase-Legierungen jeden Syst., in welchem das gelöste Element einen Löslichkeitsbereich besitzt. Der Einfl. verschiedener Faktoren auf die maximale Löslichkeit wird kurz besprochen. — Schriftumsangaben. (J. Inst. Metals 71, 213—54. 1945. Bangor, Univ., Coll. of North Wales.) HABEL. 197

W. Richardson, H. Vance White und Bertha H. Weaver, *Röntgenuntersuchung des allmählichen Weicherwerdens einer Blei-Zinn-Legierung.* Gewisse Blei-Zinn-Legierungen werden beim Altern weicher statt härter. Untersucht wurde eine Legierung mit 19% Sn u. 81% Pb, die, in eine kalte Form gegossen u. in W. abgeschreckt, in 8—10 Tagen eine Abnahme der Härte von 12 auf weniger als 7 Brinell zeigte. Das Röntgendiagramm der frisch gegossenen Legierung gleicht dem des reinen Pb, abgesehen von einer geringen Verschiebung aller Ringe; das Sn ist also im Pb in fester Lsg. vorhanden. Ein Diagramm, das einen Tag später aufgenommen wurde, zeigt die stärksten der für das Sn charakterist. Linien, die mit der Zeit mehr u. mehr hervortreten. Die Deutung, daß Sn aus der Lsg. gefällt wird, wurde gestützt durch die Beobachtung, daß die elektr. Leitfähigkeit der Probe im selben Maße zunimmt, wie ihre Härte abnimmt. (Physic. Rev. [2] 61, 728. 1/15. 6. 1942. Virginia Polytechn. Inst.) FAESSLER. 197

A. S. Nowick und E. S. Machlin, *Platzwechseltheorie des Kriechens von Metallen.* Eine Gleichung für die stetige Kriechbewegung von reinen polykrystallinen Metallen wird aus der EYRINKSchen Platzwechseltheorie hergeleitet. Die Verringerung der potentiellen Energiebarriere wird dargestellt in Termen von Stoffkonstanten u. einer Rückstellkraft („back-stress“). Letztere hängt ab von dem Spannungsfeld u. der Verteilung der Platzwechsel im Werkstoff. Die Kriechgleichung stimmt gut mit den Experimentaldaten überein. (Physic. Rev. [2] 70, 104. 1/15. 7. 1946.) UMSTÄTTER. 197

### A<sub>7</sub>. Gleichgewichte. Kinetik.

Roger Varin, *Reaktionen und sogenannte Redoxsysteme.* Kurzer Überblick über das Wesen der Redoxsysteme. (Ann. Guébbard-Séverine 22, 25. 1946.)

CELLEN-KELLER. 221

J. E. Verschaffelt, *Über die Beständigkeit des chemischen Gleichgewichtes.* Für die in einem Gemenge mehrerer Bestandteile von mol. Mengen, zwischen denen eine einfache mol. Umsetzung stattfindet, für die in einem idealen, gasförmigen Gemisch, sowie für die bei konstanter Temp. u. schwankendem Druck u. Vol. herrschenden Gleichgewichte werden mathemat. Ausdrucksformen abgeleitet. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique [5] 31, 252—58. 1945.) WESLY. 221

A. J. C. Wilson, *Binäre Gleichgewichte.* Abgesehen von der allg. bekannten Phasenregel, wird die Anwendbarkeit thermodynam. Methoden auf die Behandlung von Gleich-

gewichten mit Skepsis betrachtet. Vom Vf. wird versucht, auf verschied. Erkenntnisse bei bin. Gleichgewichten anwendbare thermodynam. Ableitungen aufzuzeigen. Bei eutekt. u. peritekt. Umsetzungen neigen die Phasengrenzen sich gegen die Temperaturhorizontale an ihrem Berührungspunkt. Bei einer polymorphen Umwandlung sind die Grenzen beider Phasenfelder am Berührungspunkt horizontal. Findet eine Umwandlung in einer der reinen Komponenten statt, so differieren die Anfangsgefälle der Phasengrenzen, die sich bei der Übergangstemp. treffen, um  $L/RT^2$ , wobei L die latente Wärme u. T die absol. Temp. des Überganges ist u. R die Gaskonstante. (J. Inst. Metals 70, 543—56. Nov. 1944. Cambridge, Cavendish Laboratory.)

GOY. 221

C. J. Danby, J. G. Davoud, D. H. Everett, C. N. Hinshelwood und R. M. Lodge, *Kinetik der Adsorption von Gasen aus einem Luftstrom durch körnige Reagenzien*. Ableitung von Gleichungen zur Beschreibung des betrachteten Vorganges unter der Annahme, daß das Gas mit dem festen Stoff reagiert bzw. von ihm irreversibel adsorbiert wird (vgl. auch WICKE, C. 1939. II. 345). Für die Adsorption von Gasen an einer Reihe Aktivkohleproben, die teilweise mit Reagenzien getränkt sind, wird die Konz. hinter der Adsorptionsschicht als Funktion der Zeit, der Schichtlänge, der Strömungsgeschwindigkeit u. der Anfangskonz. sowie die Verteilung des Gases oder Reaktionsprod. in der Säule u. der Einfl. der Korngröße des Adsorbens bestimmt u. mit den theoret. Voraussagen verglichen. Verwendete Gase:  $H_2S$ ,  $H_3As$ ,  $CCl_4$ ,  $NH_3$ ,  $HCN$ , *Chlorpikrin*. Die Geschwindigkeitskonstanten k für die Rkk. zwischen Gas u. Adsorbens u. die Anzahl N der akt. Zentren des Adsorbens pro  $cm^3$  werden aus den abgeleiteten Formeln ermittelt; beide Größen sind voneinander unabhängig. k wird mit Ausnahme der beiden Gase  $H_2S$  u.  $H_3As$ , die unter den Versuchsbedingungen an der Kohle irreversibel oxydiert werden, durch die Diffusion bestimmt, wie seine Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit u. bes. seine Proportionalität mit den Diffusionskoeff. der Gase in Luft zeigt. Für die chem. reagierenden Gase ist k prakt. unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit u. kleiner, als auf Grund des Diffusionskoeff. u. der Geschwindigkeit bei den anderen Gasen zu erwarten wäre; in diesem Falle ist also die chem. Rk. an der Oberfläche selbst geschwindigkeitsbestimmend. N ist für alle Gase von der Größenordnung  $10^{21}$ . Da die Aktivkohlen ca.  $3 \cdot 10^{22}$  C-Atome/ $cm^3$  enthalten, ist somit ein hoher Bruchteil der C-Atome zugänglich. Mit wachsendem Korndurchmesser d nimmt N für alle untersuchten Systeme in fast gleicher Weise proportional  $1-0,26d$  ab. Der Koeff. 0,26 stellt ein Maß dafür dar, in welcher Weise zusätzliche Poren bei Verringerung der Korngröße zugänglich werden, jedoch kann für ihn keine einfache geometr. Interpretation gegeben werden. Für eine gegebene Kohle variiert der Grenzwert von N für  $d = 0$  mit der Natur des Gases. Für diejenigen Gase, die lediglich adsorbiert werden, steigt der Grenzwert mit dem Molgewicht in einer von der speziellen Kohleprobe unabhängigen Weise. (J. chem. Soc. [London] 1946. 918—34. Okt. Oxford, Univ., Phys. Chem. Labor.)

REITZ. 225

## B. Anorganische Chemie.

Harold S. Booth und Sol Rehmar, *Ammoniumtetrafluorborat*.  $2 NH_4HF_2 + H_3BO_3 = NH_4BF_4 + 3 H_2O + NH_3$ . Darst. in wss. Lsg.:  $100 cm^3$  W. werden in einem Pt.-, Hartgummi- oder Kunststoffgefäß mit 33 g  $NH_4HF_2$  u. 13 g  $H_3BO_3$  versetzt. Man rührt kräftig u. dampft ab. Beim Abkühlen bilden sich lange, nadelförmige Krystalle, deren Ausbeute von der Vollständigkeit der Verdampfung der Lsg. abhängt. — Darst. in der Schmelze: 93 g  $NH_4HF_2$  u. 40 g  $H_3BO_3$  werden in einem eisernen Gefäß geschmolzen. Man zerkleinert die abgekühlte Schmelze, löst sie in ca.  $100 cm^3$  heißem W. u. läßt das Salz auskrystallisieren. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Das Salz sublimiert bei starkem Erhitzen: in  $100 cm^3$  W. von  $16^0$  ( $100^0$ ) lösen sich 25 (97) g. (Inorg. Syntheses 2, 23—24. 1946.)

WESLY. 258

Roger Caillat, *Beitrag zur Untersuchung des Siliciumfluorids und der Fluosilicate*. Das Verf. zur Darst. von reinem  $SiF_4$  nach  $4 HF + SiO_2 = SiF_4 + 2 H_2O$  wird verbessert. Aus  $SiF_4$  u.  $HNO_3$ ,  $N_2O_5$  oder  $N_2O_4$  bildet sich keine Verbindung.  $SiF_4$  reagiert mit dem Konstitutionswasser von  $H_3BO_3$ ,  $HBO_2$  u.  $H_2B_4O_7$  nach  $3 SiF_4 + 2 H_2O = SiO_2 + 2 H_2SiF_6$ .  $SiF_4$  reagiert nicht mit  $B_2O_3$ .  $SiF_4$  bindet das von  $H_2SO_4$  (D. < 1,53) nicht aufgenommene Wasser. Mit W. setzt sich  $SiF_4$  um nach  $3 SiF_4 + 3 H_2O = 2 H_2SiF_6 + H_2SiO_3$ . Beim Erhitzen von Alkalifluorborat in einem Glasrohr auf Rotglut entsteht  $SiF_4$ ; dabei bildet sich zunächst  $BF_3$ . Zur Unters. der Dissoziation der Fluosilicate wird ein Verf. angewandt, dessen Grundzüge von CENTNERSZWER u. ANDRUSSOV (Z. physik. Chem. 111. [1924.] 79) stammen. Die Bedingungen zur Unters. von Systemen mit gleichbleibendem Druck, die 2 unabhängige Phasen, eine gasförmige u. 2 feste, von denen die eine durch Auflsg. in der 2. verschwindet, enthält, werden nachgeprüft. Das stat. Verf. ist unter gewissen Bedingungen auf dieses Syst. anwendbar; das ist aber nicht der Fall,

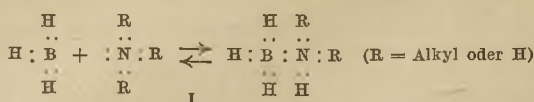
wenn eine der festen Phasen einen bei der Versuchstemp. beträchtlichen Dampfdruck aufweist. Hier ist das von Vf. angegebene Verf. brauchbar. Das Gleichgewicht  $\text{Na}_2\text{SiF}_6 \rightleftharpoons \text{SiF}_4 + 2\text{NaF}$  wird stat. u. dynam. untersucht. Die Zersetzungsschwelle von  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  wird unter verschied.  $\text{N}_2$ -Drucken bestimmt. Die Gewichtsabnahme von  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  u.  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  wird als Funktion der Temp. ermittelt. Die Systeme  $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{--SiF}_4\text{--NaF}$ ,  $\text{Cs}_2\text{SiF}_6\text{--SiF}_4\text{--CsF}$  u.  $\text{Rb}_2\text{SiF}_6\text{--SiF}_4\text{--RbF}$  werden dynam. untersucht (Diagramme u. Zahlentafeln). CsF ist ein wirksamer Kristallisationsanreger; eine Spur CsF-Dampf bewirkt bei 800° die Kristallisation von glasier  $\text{SiO}_2$  zu *Cristobalit*. (Ann. Chimie [11] 20. 367—420. Juli/Aug. 1945. Paris, Sorbonne, Labor. Hackspill.) WESLY. 261

Walter C. Schumb, *Disiliconhexabromid (Hexabromdisilan)*.  $2\text{CaSi}_x + (3x + 2)\text{Br}_2 = 2\text{CaBr}_2 + x\text{Si}_2\text{Br}_6$ . 250 oder 300 g Ca—Si-Legierung werden im Pyrexrohr auf 180—200° erhitzt u.  $\text{O}_2$  eingeleitet. Nach Ansammlung von genügend  $\text{Si}_2\text{Br}_6$  in der Vorlage wird diese abgeschmolzen u. das rohe  $\text{Si}_2\text{Br}_6$  in einer geeigneten Kolonne unter vermindertem Druck fraktioniert. Die ersten Fraktionen enthalten  $\text{Br}_2$  u.  $\text{SiBr}_4$ ; unter 15—20 mm Druck dest. eine beträchtliche Menge  $\text{Si}_2\text{Br}_6$  bei 130—140°, die in Ampullen eingeschmolzen wird. Die blaßgelbe Verb. läßt sich durch erneute Dest. oder Sublimation in rein weißen Platten oder Prismen erhalten. Die Ausbeute beträgt 80% auf  $\text{Br}_2$  u. 60% auf die Ca—Si-Legierung bezogen.  $\text{Si}_2\text{Br}_6$ , F. 95°, Kp. 265°, ist lösl. in  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$ , Bzl.,  $\text{SiCl}_4$  u.  $\text{SiBr}_4$ . An feuchter Luft hydrolysiert es zu unlösl.  $(\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_4)_x$  u. bildet mit Lsgg. von  $\text{NH}_3$  oder starken Basen unter Entwicklung von  $\text{H}_2$  Kieselsäure oder Silicate. (Inorg. Syntheses 2. 98—102. 1946.) WESLY. 261

Robert A. Hatch, *Phasengleichgewicht in dem System  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$* . In dem Syst.  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  werden von 85—22%  $\text{SiO}_2$  die Liquidus- u. Soliduslinien bestimmt. 4 Verbb. werden festgestellt:  $\text{SiO}_2$ ;  $\beta$ -*Spodumen* ( $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$ ) Hochtemperaturform, F. 1423° (ohne Zers.);  $\beta$ -*Eukryptit* ( $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ), F. 1397° (unter Zers.); u. *Li-Aluminat* ( $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ), F. über 1600°. Verbb. der Zus. des *Petalits* (1 : 1 : 8) oder des *Li-Orthoklasses* (1 : 1 : 6) sind über der Soliduslinie nicht beständig; *Petalit* zers. sich bei ca. 950° oder darunter. Bis 64,6%  $\text{SiO}_2$  herab ( $\beta$ -*Spodumen*) ist das Syst. bin. mit einem eutekt. Punkt bei 84,5%  $\text{SiO}_2$  (1356°) zwischen den Feldern von  $\text{SiO}_2$  u.  $\beta$ -*Spodumen*- $\text{SiO}_2$ -Mischkristallen. Zwischen  $\beta$ -*Spodumen* u.  $\beta$ -*Eukryptit* (64,6—47,7%  $\text{SiO}_2$ ) sind 2 Gebiete fester Lsgg., die durch einen peritekt. Punkt (57,3%  $\text{SiO}_2$ , 1408°) getrennt sind. Dies Gebiet ist nahe dem F. bin., bei Temp. von 10—80° unter der Soliduslinie ist es aber tern.; die festen Lsgg. zers. sich zum Teil unter Ausscheidung von wenig *Mullit* oder  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Vf. vermutet, daß hier ähnliche Verhältnisse wie beim Syst.  $\text{MgO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$  vorliegen u. daß das Mullitfeld im Syst.  $\text{Li}_2\text{O}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$  an die Linie  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$  direkt angrenzt oder sie schneidet. Unterhalb 47,7%  $\text{SiO}_2$  ist das Syst. tern. mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Ausscheidung. Verss.,  $\alpha$ -*Spodumen* hydrothermal bei Drucken unter 100 at. u. 400—500° herzustellen, schlugen fehl. Aus Glas entsprechender Zus. kryst. immer  $\beta$ -*Spodumen* aus. (Amer. Mineralogist 28. 471—96. Sept./Okt. 1943. Ann Arbor, Univ. of Michigan.) W. FABER. 294

S. Zerfoss und B. A. Utter, *Bemerkungen über die Reaktionen von Alkali mit Kaolin und Metakaolin*. Zettlitzer Kaolin wurde in Ggw. von etwas Alkali ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KOH}$  u.  $\text{NaOH}$ ) im Pt-Schiffchen bei verschied. Temp. zwischen 200 u. 1000° erhitzt u. auf einen erfolgten Austausch von OH- gegen Alkali-Ion im Kaolinitgitter mit dem empfindlichen Tüpfelreagens Dimethylglyoxim-Ni nach FEIGL geprüft. An ungebranntem Kaolin werden die Alkali-Ionen adsorbiert u. geben starke Rk. auf freie Basen. Beim Erhitzen auf 200° fällt die Rk. schwächer als mit der Ausgangsprobe aus; dies steht in Übereinstimmung mit Befunden von BÜSSEM u. DAWIHL, wonach ein Teil der Alkali-Ionen OH-Ionen im Kaolinitgitter vertreten kann. Ein bei 400° ausgeführter Vers. zeigt, daß diese Bindung nicht beständig ist, die Hydrolyseprobe ist ebenso deutlich wie bei dem ungebranntem Kaolin. Im Existenzgebiet des Metakaolins (oberhalb 400°) konnte auf diesem indirekten Wege das Vorliegen einer Alkali-Metakaolin-Verb. mit langsamer u. schwacher Hydrolyse nachgewiesen werden. Bei noch höherer Temp., wo Metakaolin in  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  u.  $\text{SiO}_2$  zerfällt, tritt dann wieder freies Alkali auf. (J. Amer. ceram. Soc. 29. 205—07. 1/8. 1946. Pennsylvania State Coll.) HENTSCHEL. 294

Egon Wiberg, *Über die Wasserstoffverbindungen der dritten Elementgruppe des Periodensystems*. Die Darst. erfolgt durch Einw. von  $\text{H}_2$  in der elektr. Glimmentladung auf flüchtige Verbb. ( $\text{BCl}_3$ ,  $\text{BBr}_3$ ,  $\text{CH}_3$ -Verbb. des Al u. Ga). Der H-Austausch geschieht schrittweise unter Bldg. zahlreicher Zwischenprodd., die von den reinen Hydriden abgetrennt werden. Die monomeren, prim. Prodd. sind als solche nicht faßbar, da sie sofort polymerisieren.  $\text{AlH}_3$  zeigt die stärkste Polymerisationsneigung. Bei Einw. von Verbb. mit freien Elektronenpaaren auf  $(\text{BH}_2)_2$  lagern sich diese, unter Ergänzung der unvollständigen Elektronenschale einer  $\text{BH}_3$ -Gruppe (Borin) zu einer Edelgasschale (I) an:



Da die Anlagerungsfreudigkeit von der 7. zur 5. Gruppe (vom Cl zum N) zunimmt, sind einige  $\text{CH}_2$ -Additionsverb. beständig u. lassen sich isolieren, wie z. B.  $\text{BH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$

(weiß, F. 94°). Sind statt der Alkylgruppen H-Atome vorhanden, besteht Neigung zu H-Abspaltung, die bis zur Bldg. von  $\text{BBr}_3$ ,  $\text{B}(\text{OH})_3$  u.  $\text{B}(\text{NH}_2)_3$  führt. Je nach den bei den Rkk. herrschenden Molverhältnissen entstehen verschied. Zwischenprodukte. Alle diese Verb. sind Analoga organ. Verb., in denen je 2 C-Atome durch ein B- u. ein N-Atom ersetzt sind. Der Struktur analogie entsprechen auch analoge Eig., bes. hinsichtlich der Polymerisationsfähigkeit. Für die anorgan. Äthylene u. Acetylene wird eine Reihe derartiger Polymerisations-Rkk. beschrieben. Strukturchem. Betrachtungen über Bindungsart der assoziierten B-, Al- u. a-Wasserstoffverb. geben Aufschlüsse über Zus. u. Molekülgröße. (Ber. dtsh. chem. Ges. 77. 75—92. 1944. 21/2. 1945.) FREE. 294

**W. C. Johnson und Caleb A. Haskew, Galliumtrichlorid.** Die Darst. erfolgt durch Einw. von HCl auf Ga. — Über 1—2 g Ga, erhalten durch Elektrolyse einer alkal. Ga-Salzlsg., wird bei 200° trockne HCl geleitet, wobei Galliumtrichlorid,  $\text{GaCl}_3$ , an der Wand des Glasrohres sublimiert. Weißes kryst. Salz, F. 76°; außerordentlich hygroskop., leicht hydrolysierbar durch Alkalien. (Inorg. Syntheses 1. 26—27. 1939.) TROFIMOW. 295

**Laurence S. Foster, Gallium(III)-hexafluorperchlorat.** 10 g Ga werden in einem ERLENMEYER-Kolben mit 150 cm<sup>3</sup> 72% ig.  $\text{HClO}_4$  versetzt. Man kocht bis zur Lsg. des Ga, wozu 1 Stde. genügt. Sobald die Lsg. unter ihren Kp. (200°) abgekühlt wird, scheiden sich Krystalle von  $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$  aus. Man saugt das Salz bei Zimmertemp. auf einer Glasritze ab u. drückt es mit einem Glasstab oder Porzellanspatel trocken. Eine Berührung der dem Salz anhaftenden konz.  $\text{HClO}_4$  mit organ. Stoffen (Filterpapier, Hornspatel usw.) muß vermieden werden. Die Säure wird durch Erhitzen des Salzes auf 125° im Vakuum entfernt. Die Ausbeute beträgt 60 g. Das Salz ist sehr hygroskop., sehr leicht lösl. in W., lösl. in A. u. Eisessig. Große, oktaedr. Krystalle erhält man durch Verdampfen einer Lsg. des Salzes in Ggw. eines großen  $\text{HClO}_4$ -Überschusses über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Vakuum. Ist die Lsg. frei von  $\text{HClO}_4$ , so erhält man hygroskop. monokline Krystalle, die 9,5  $\text{H}_2\text{O}$  enthalten u. beim Erhitzen über 80° in  $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$  übergehen. Dieses zers. sich bei gewöhnlichem Druck u. 175° sowie im Vakuum bei 155° zu gasförmigen Stoffen u. bas. Perchloraten unbestimmter Zusammensetzung. (Inorg. Syntheses 2. 26—29. 1946.) WESLY. 295

**Therald Moeller, Beobachtungen an Seltenen Erden.** 5. Mitt. Hydrolyseuntersuchungen an den Sulfaten des Yttriums und einiger Seltener Erden. (Vgl. C. 1945. II. 617.) Verb. folgender Elemente wurden untersucht: Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Yb. Es wurde das  $\text{pH}$  der wss. Lsgg. der Sulfate bei 25° in Abhängigkeit von der Konz. untersucht u. die Hydrolysenkonstanten berechnet unter der Annahme, daß als erste Hydrolysenprodd.  $\text{ROH}^{++}$  u.  $\text{H}^+$  auftreten. Ferner wurden die bas. Dissoziationskonstanten für die Ionen  $\text{ROH}^{++}$  bestimmt. Die Hydrolyse wächst mit abnehmendem Kationenradius. Bei gleicher Konz. ist Yttriumsulfat stärker hydrolysiert als die Sulfate der Seltenen Erden. (J. physic. Chem. 50. 242—50. Mai 1946. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.)

WERNER ALBRECHT. 303

**Felix Trombe und Marc Foët, Beständigkeitsgebiet und Eigenschaften der verschiedenen allotropen Zustände des metallischen Cers.** Die Unters. erstrecken sich auf dilatometr., magnet. u. Leitfähigkeitsmessungen. Reines Ce scheint im  $\alpha$ -,  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Zustand vorzuliegen. Nimmt man einen  $\delta$ -Zustand über 450° an, so ist der  $\gamma$ -Zustand von 150—450° beständig. Er bleibt bei niedrigerer Temp. bis zur Umwandlung in den  $\alpha$ -Zustand bestehen, wenn man die Zone der Bldg. von  $\beta$ -Kristallkeimen (zwischen 150° u. Zimmertemp.) rasch durchschreitet. Der  $\beta$ -Zustand, der sich bei sehr langsamer Abkühlung ausbildet, ist bei Zimmertemp. völlig beständig. Eine  $\beta$ -Keime enthaltende Probe scheint sich von —15° an auf Kosten des  $\gamma$ -Zustandes rasch anzureichern. Der einmal gebildete  $\beta$ -Zustand bleibt selbst im Beständigkeitsgebiet des  $\alpha$ -Zustandes bei niedriger Temp. bestehen. Dieser bildet sich bei fallender Temp. nahe dem Kp. des fl.  $\text{N}_2$ ; es ist nicht sicher, daß die  $\gamma$ - $\alpha$ -Umlagerung bei dieser Temp. beendet ist. Die Umlagerungen bei fallenden u. steigenden Temp.  $\gamma\alpha$  u.  $\alpha\gamma$  von  $\gamma$  in  $\beta$  zeigen, daß alle diese allotropen Zustände in weiten Temperaturgebieten nebeneinander bestehen können. Der eine Zustand bildet sich ohne bes. therm. Effekt auf Kosten des anderen. Die Kristallstrukturen der beiden Zustände  $\beta$  u.  $\gamma$  für Zimmertemp. sind bekannt; für die Zustände  $\alpha$  u.  $\delta$  sind sie noch zu bestimmen. Die für das hexagonale u. das kub. Ce von verschied. Forschern berechneten Dichten werden mit den von Vff. für die Zustände  $\beta$  u.  $\gamma$  gefundenen Dichten verglichen. Es scheint, daß das hexagonale Ce der Form  $\beta$ , das kub. Ce der Form  $\gamma$  entspricht. (Ann.



Chimie [11] 19. 417—45. Okt./Dez. 1944. Paris, Inst. de Chimie, Labor. des Hautes Températures et des Terres rares.) WESLY. 304

L. S. Foster, J. W. Drenan und A. F. Williston, *Germanium(IV)-chlorid*.  $\text{GeO}_2 + 4 \text{HCl} \rightleftharpoons \text{GeCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ : In einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben wird eine Mischung von 5 g  $\text{GeO}_2$  mit 125 cm<sup>3</sup> 6,5 n HCl, durch die ein HCl-Strom von anfangs 600—1000 cm<sup>3</sup>/Min., später 300 cm<sup>3</sup>/Min. geleitet wird, 60—75 Min. gekocht. Die Mischung von HCl u. gebildetem  $\text{GeCl}_4$  geht durch den Rückflußkühler, einen mit  $\text{CaCl}_2$  u. Glaswolle gefülltem Trockenturm in ein mit festem  $\text{CO}_2$  u. Isopropylalkohol gekühltes Sammelrohr, auf dessen Wandungen sich das  $\text{GeCl}_4$  abscheidet. Dieses wird von anhaftendem HCl durch Stehenlassen über  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  befreit, in einem trockenen Gerät dest. u. in einer mit Paraffin versiegelten Flasche aufbewahrt. Die Ausbeute beträgt 5,15 cm<sup>3</sup>.  $\text{GeCl}_4$  ist eine Fl.,  $D_{20}^{20} = 1,879$ ; Kp. 83,1°; F. —49,5°. Das Salz raucht an der Luft, hydrolysiert in W., ist lösl. in Bzl. u. Ae. (Inorg. Syntheses 2. 109—12. 1946.) WESLY. 326

E. A. Flood, L. S. Foster und E. W. Pietrusza, *Germanium(II)-jodid*.  $\text{GeS} + 2 \text{HJ} = \text{GeJ}_2 + \text{H}_2\text{S}$ : 10 g zerriebenes GeS werden mit 80 cm<sup>3</sup> frisch hergestellter 57% ig. HJ (D. 1,7) in einem mit einem Glaswollstopfen verschlossenen Kolben unter gelegentlichem Umschwenken auf einem Wasserbad auf 100° erhitzt. Nach 15—20 Min. trennt man den Rückstand von der noch heißen überstehenden Fl. durch Glaswolle, kühlt das Filtrat auf nicht unter 10° ab, worauf sich die glänzenden orangefarbenen Kristalle von  $\text{GeJ}_2$  rasch abscheiden, die man nach 30 Min. durch einen Glasfiliertiegel filtert. Das Filtrat wird mit dem GeS-Rückstand erneut der oben beschriebenen Behandlung unterworfen. Nach 3—4maliger Wiederholung hat sich das GeS größtenteils zu  $\text{GeJ}_2$  umgesetzt. Dieses wird zur Vertreibung von anhaftendem HJ u. entstandenem  $\text{GeJ}_4$  2 Stdn. im Vakuum in einem dampfbeheizten Rohr getrocknet u. in versiegelten Gefäßen aufbewahrt. Die Ausbeute beträgt 19 g.  $\text{GeJ}_2$  bildet goldbraune bis orangefarbene hexagonale Kristalle, ist in trockenem Zustande beständig, in Bzl. wenig lösl., kann aus HJ umkryst. werden. (Inorg. Syntheses 2. 106—09. 1946.) WESLY. 326

Laurence S. Foster und Amasa F. Williston, *Germanium(IV)-jodid*.  $\text{GeO}_2 + 4 \text{HJ} = \text{GeJ}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ : 5 g  $\text{GeO}_2$  werden in einem durch einen  $\text{CO}_2$ -Strom von Luft befreiten Kolben mit 28 cm<sup>3</sup> 10% ig. HJ 10 Min. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Dann dest. man das W. ab, bis das im Kolben befindliche Salz fast trocken ist. Dieses wird durch einen Glasfiliertiegel abgesaugt, von der anhaftenden HCl befreit, an der Luft oder auf einem Dampfbad getrocknet u. im Vakuum sublimiert oder, besser, aus Chlf. umkrystallisiert. Das  $\text{GeJ}_4$  enthält meist eine kleine Menge von unverändertem  $\text{GeO}_2$ . Die Ausbeute an reinem  $\text{GeJ}_4$  beträgt 20 g. Es bildet rötlichorangefarbene Kristalle des kub. Syst., F. 146°. Es zers. sich oberhalb 440° u. ist lösl. in  $\text{CS}_2$ , Bzl.,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Chlf., hydrolysiert in W. u. bildet eine farblose saure Lösung. (Inorg. Syntheses 2. 112—14. 1946.) WESLY. 326

Laurence S. Foster, *Germanium(II)-sulfid (gefällt)*. A) Red. von  $\text{GeO}_2$ :  $\text{GeO}_2 + 4 \text{NaOH} = \text{Na}_4\text{GeO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ .  $\text{Na}_4\text{GeO}_4 + 8 \text{HCl} = \text{GeCl}_4 + 4 \text{NaCl} + 4 \text{H}_2\text{O}$ .  $\text{GeCl}_4 + \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{GeCl}_2 + \text{H}_3\text{PO}_3 + 2 \text{HCl}$ .  $\text{GeCl}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{GeS} + 2 \text{HCl}$ . 5 g  $\text{GeO}_2$  werden mit W. befeuchtet u. mit 25 cm<sup>3</sup> 10 n NaOH 30 Min. leicht erhitzt. Man versetzt die abgekühlte Lsg. mit 6 n HCl, bis der Nd. von  $\text{Ge}(\text{OH})_4$  sich wieder löst, darauf mit 50 cm<sup>3</sup> konz. HCl, 25 g einer 50% ig.  $\text{H}_3\text{PO}_2$ -Lsg. u. erhitzt die Lsg. 2—4 Stdn. auf dem Dampfbad. Die red. eisgekühlte Lsg. wird mit konz.  $\text{NH}_3$  neutralisiert, bis ein bleibender Nd. von rahmfarbigem  $\text{Ge}(\text{OH})_2$  auftritt u. 1 Stde. mit  $\text{H}_2\text{S}$  versetzt. Man wäscht den rötlichbraunen Nd. mit HCl enthaltendem dest. W. aus u. trocknet ihn im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Die Ausbeute ist quantitativ. B) Red. von  $\text{GeS}_2$ :  $\text{GeS}_2 + \text{H}_3\text{PO}_2 + 2 \text{HCl} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{GeCl}_2 + \text{H}_3\text{PO}_3 + 2 \text{H}_2\text{S}$ .  $\text{GeCl}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{GeS} + 2 \text{HCl}$ . 5 g  $\text{GeS}_2$  werden in 200 cm<sup>3</sup> 6 n HCl aufgeschlämmt, mit 50 cm<sup>3</sup> einer 50% ig.  $\text{H}_3\text{PO}_2$ -Lsg. versetzt u. unter gelegentlichem Rühren 2 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt. Die eisgekühlte Lsg. wird, wie oben angegeben, weiter behandelt. Die Ausbeute ist quantitativ. In trockenem Zustand ist GeS luftbeständig. (Inorg. Syntheses 2. 102—05. 1946.) WESLY. 326

M. Bachelet, *Methode zur Anreicherung des Protactiniums aus fluorwasserstoffsaurer Lösung an Trägersubstanzen wie Titan, Zirkonium oder Tantal*. Durch fraktionierte Fällung mit  $\text{NH}_3$  aus fluorwasserstoffsauren Lsgg., die Ti, Zr oder Ta neben Spuren von Pa (ca. 10<sup>4</sup>: 1) enthalten, ergibt sich, daß das Pa weniger hydrolysierbar ist als Ti u. Ta, jedoch stärker als Zr. Das Pa fällt also erst aus, nachdem Ti u. Ta aus der Lsg. entfernt sind. Bei der fraktionierten Kristallisation der Doppelfluoride des K mit Ti, Ta oder Zr geht das Pa in das Kristallgitter des  $\text{K}_2\text{TiF}_6$ , während es bei den entsprechenden Salzen des Zr u. Ta sich in den Mutterlauge ansammelt. Bei den entsprechenden Doppelfluoriden mit  $\text{NH}_4^+$  befindet sich das Pa immer in den Mutterlauge. Für die Anreicherung des Pa

sind also die  $\text{NH}_4$ -Doppelfluoride den entsprechenden K-Salzen vorzuziehen. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 43, 106—09. März/April 1946. Paris, Inst. du Radium.)

WERNER ALBRECHT. 333

Jean Byé, *Beitrag zur Untersuchung der Molybdate*. Das für die Alkalimolybdate aufgestellte Prinzip des einzigen Gleichgewichtes wird auf verschied. Mo-Säuren ausgedehnt. Durch kryoskop., konduktometr. u. potentiometr. Unters. der Umwandlung von neutralem Na-Molybdat in die Säure wird gezeigt, daß dieser Vorgang in hinreichend verd. Lsg. über para-Molybdat zu Tetramolybdat führt. Die potentiometr. Unters. zeigt, daß sich zwischen dem neutralen u. dem para-Molybdat kein Ion als Zwischenstufe bildet. In konzentrierter Lsg. erscheinen Ionen, die einer Hexamolybdänsäure zugeschrieben werden. Die Isotherme bei 24° des tern. Syst.  $\text{MoO}_3\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$  wird untersucht. Es ergibt sich die Anwesenheit der beständigen, festen Phasen: neutrales, wasserfreies u. -haltiges Molybdat, Dimolybdat, Trimolybdat, Tetramolybdat u. von Prodd., die wahrscheinlich eine Reihe von Mischkristallen von Hexamolybdaten darstellen. Die metastabilen festen Phasen sind: gelbes Dihydrat, weißes Monohydrat, Molybdänsäureanhydrid u. para-Molybdat von DELAFONTAINE. (Arch. Sci. physiques natur. Genève 23, [1865.] 15). Durch Fällung der Molybdate mit  $\text{Pb}^{2+}$  entsteht nur neutrales Pb-Molybdat; die Fällung mit einem  $\text{Ba}^{2+}$ -Überschuß in der Kälte führt nur zu neutralem u. Trimolybdat. Die Zus. der Verb.  $\text{MoO}_3, 2\text{HCl}, 2,25 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  wird aufgeklärt. Das neutrale Molybdat des Glykols  $\text{MoO}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  wird dargestellt. (Ann. Chimie [11] 20, 463—550. Sept./Okt. 1945. Algier, Fac. des Sci., Labor. de Chimie Générale.)

WESLY. 336

D. Bézier, *Elektrochemische Untersuchung des Eisen(III)-ions und einiger seiner Komplexe*. Das Oxydations-Red.-Potential des Syst.  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  wird nur dann durch die klass. Formel wiedergegeben, wenn die Konz. der beiden Ionen über  $10^{-5}$  g/Liter liegen.  $\text{Fe(III)}$ -Salzlgg., die weniger als  $10^{-5}$  g/Liter  $\text{Fe(II)}$ -Ionen enthalten, weisen das Oxydations-Red.-Potential auf:  $E = E_1 + 0,06 \log \text{Fe}^{3+}$ ;  $E_1 = 1,00$  V. Es ist unabhängig von der scheinbaren Konz. der  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen u. wird Grenzpotential der  $\text{Fe(III)}$ -Lsgg. genannt. Der  $\text{pH}$ -Wert der beginnenden  $\text{Fe(OH)}_3$ -Fällung wird als Funktion der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionenkonz. für Werte zwischen  $10^{-1}$  u.  $10^{-4}$  g/Liter  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen bestimmt. Die Fällung geht mit großer Annäherung im Sinne der Gleichung  $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_3$  vor sich, ohne daß die Lsg. irgendwann nennenswerte Mengen von Ionen einer Zwischen-Rk.  $\text{Fe(OH)}_2^{2+}$  u.  $\text{Fe(OH)}_2^+$  enthielt. Das Löslichkeitsprod. des  $\text{Fe(OH)}_3$  wird zu  $10^{-37}$  im Mittel berechnet. Das Ion  $\text{Fe}^{3+}$  bildet keine Komplexe mit den Ionen  $\text{ClO}_4^-$  u.  $\text{NO}_3^-$ . Die mit den Ionen  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SCN}^-$  u.  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  gebildeten Komplexe werden untersucht. Die Beständigkeit jedes dieser Komplexe wird gekennzeichnet durch den  $\text{pH}$ -Wert der  $\text{Fe(OH)}_3$ -Fällung u. das Verhältnis der Konz. der freien  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen zur Konz. des Gesamt- $\text{Fe(III)}$ -Eisens. Im Gegensatz zu den genannten Komplexen muß  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$  als vollständig beständig betrachtet werden; es liegen keine im Gleichgewicht mit  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$  stehenden  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen vor. Wahrscheinlich gilt für  $\text{Fe(CN)}_6^{4-}$  dasselbe. Die Oxydations-Red.-Potentiale prakt. einer  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$ - u.  $\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ -Lsgg. werden gemessen; es handelt sich um Grenzpotentiale wie im Falle des  $\text{Fe}^{3+}$ -Ions. Die Erhöhung des Oxydations-Red.-Potentials des Syst.  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$  in saurer Lsg. wird untersucht; sie kann nicht vollständig durch die Kleinheit der 4. Stufe der  $\text{H}_4[\text{Fe(CN)}_6]$  erklärt werden. Die Dissoziationskonstante dieser Stufe wird zu  $5 \cdot 10^{-4}$  bestimmt. (Ann. Chimie [11] 20, 161—213. März/April 1945.)

WESLY. 354

Heinrich Remy und Franz Meyer, *Über Doppelchloride des Nickels*. Es wurden Verb. des  $\text{NiCl}_2$  mit Cs-, Rb-,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , sowie mit Mono-, Di-, Tri-, Tetramethylammoniumchlorid, Äthyl-, Propyl- u. Butylammoniumchlorid untersucht. Dabei stellten Vff. fest, daß das  $\text{NiCl}_2$  bei der Bldg. von Doppelchloriden den Typ  $\text{MCl}$ ,  $\text{NiCl}_2$  bevorzugt. Die kristallwasser- bzw. kristallalkoholfrei abgeschiedenen Doppelsalze sind orangerot. Die wasser- bzw. alkoholhaltigen rein gelb. Die meisten wasserfreien Verb. gaben beim Schmelzen einen Farbumschlag nach tiefblau, beim Erstarren kehrte jedoch die orangerote Farbe zurück. Die Eigg. der einzelnen Doppelchloride werden ausführlich angegeben. (Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 679—86. 1944. Hamburg, Univ., Chem. Staatsinst.)

E. JAHN. 356

W. L. Gilliland und A. A. Blanchard, *Nickeltetracarbonyl*.  $\text{Ni} + 4 \text{CO} = \text{Ni(CO)}_4$ . Zur Darst. dient eine besondere Vorr. (Abb.), die der großen Giftigkeit des  $\text{Ni(CO)}_4$  Rechnung trägt. Das Ni muß für die Synth. sehr akt. sein, was durch die Ggw. von wenig Hg erreicht wird. Über eine in einem Glasrohr befindliche Mischung von  $\text{Ni(HCOO)}_2$  u. 1% seines Gewichtes an HgO leitet man bei einer Temp. von 190—200° durch glühendes Cu oder Pt von  $\text{O}_2$  u. durch  $\text{P}_2\text{O}_5$  von W. befreiten  $\text{H}_2$ . Nach Abkühlung auf Zimmertemp. bringt man das Rohr unter einem Abzug in senkrechte Stellung, wobei man die Vorlage des Rohres in ein Kühlbad aus A. u. festem  $\text{CO}_2$  taucht u. leitet CO ein, dessen Überschuß durch ein an der Vorlage befindliches Hg-Absperrventil entweicht, einer Flamme zugeleitet u. in

dieser verbrannt wird. Das im Rohr gebildete fl.  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  erstarrt in der Vorlage u. wird nach Wegnahme des Kühlbades in einer  $\text{CO}$ -Atmosphäre in eine Ampulle gegossen, die, nachdem ihr unterer Teil in ein Kühlbad getaucht worden ist, zugeschmolzen wird.  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  ist eine farblose Fl., F.  $-25^\circ$ . Ihr Dampfdruck beträgt 261 mm bei  $15^\circ$ . Bei  $50^\circ$  beginnt es sich unter Entw. von  $\text{CO}$  zu zersetzen. Es entzündet sich oft nach einiger Zeit an der Luft. An heißen Oberflächen zers. sich sein Dampf unter Bldg. von  $\text{Ru}_2$ :  $\text{Ni}(\text{CO})_4 = \text{Ni} + 2\text{C} + 2\text{CO}_2$ , in den meisten organ. Lösungsmitteln, aber nicht in  $\text{W}$ . löslich, setzt sich mit  $\text{W}$ . oder wss. Lsgg. von Säuren oder Alkalien nicht um. (Inorg. Syntheses 2. 234—37. 1946.)

WESLY. 356

Kai Julius Pedersen, *Komplexbildung zwischen Kupfer(II)- und Acetationen. VI.* bestimmt auf elektrometr. Wege die  $\text{H}$ -Ionenkonz. in Lsgg., die  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ , Essigsäure u. Natriumacetat enthalten. Die Konz. von Acetat wird aus  $[\text{H}^+]$  u. der Dissoziationskonstante der Essigsäure berechnet. Die Massenwirkungskonstanten der Gleichgewichte  $\text{Cu}^{2+} + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})^+$  u.  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  werden bestimmt. Es werden empir. Ausdrücke für die Massenwirkungskonstanten  $K_1$  u.  $K_2$  dieser Gleichgewichte nach der DEBYE-HÜCKELschen Theorie angegeben; die Konstante  $K_3$  des Gleichgewichts  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + (\text{CH}_3\text{COO})^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  wird geschätzt, um den Einfl. von Triacetatkomplexen festzustellen. Die Massenwirkungskonstante von Essigsäure wird aus Messungen der  $\text{H}$ -Ionenkonz. von Lsgg., die  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  an Stelle von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  enthalten, bestimmt. An  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , Essigsäure u.  $\text{Na}$ -Acetat enthaltenden Lsgg. werden spektralphotometr. Messungen ausgeführt. Obgleich diese keine unabhängige Best. der Massenwirkungskonstanten ermöglichen, stimmen sie mit den elektrometr. Bestimmungen überein, soweit ein Vgl. möglich ist. Sie deuten weiterhin auf die Bldg. der beiden Komplexe  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  u.  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ , sowie mehrkerniger Komplexe in konzentrierteren Lsgg. hin. (Kgl. danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. 22. Nr. 1—25. 21/3. 1945. Kopenhagen, Royal Veterinary and Agric. Coll., Chem. Labor.)

WEIGEL. 358

Jannik Bjerrum, *Untersuchungen über die Bildung von Acidokomplexen. 1. Mitt. Optische Untersuchungen an Kupferchlorid bei Gegenwart anderer Chloride.* Auf Grund von Extinktionsmessungen an Lsgg. von  $\text{CuCl}_2$  mit u. ohne Anwesenheit anderer Chloride wurden folgende Ergebnisse gewonnen: in Lsgg. von  $\text{CuCl}_2$  treten nur Komplexe mit einem zentralen  $\text{Cu}$ -Atom auf, u. das Syst. zeigt in Übereinstimmung mit der charakterist. Koordinationszahl 4 eine n. Formationskurve (für die durchschnittliche Zahl der pro Metallatom beanspruchten Liganden). Trotz geringer Komplexbldg. gelingt es, bes. in konz. Lsgg., den Anteil der verschied. Komplexe in Abhängigkeit von der Chloridkonz. halbquantitativ auszudrücken. Obwohl sich keine genauen Werte für das Komplexbildungsvermögen angeben lassen, dürfte etwa folgende Größenordnungsfolge für die einzelnen Dissoziationskonstanten gelten:  $k_1 \leq 1$ ;  $k_2 \sim 0,1-0,4$ ;  $k_3 \sim 0,02-0,06$ ;  $k_4 \sim 0,003-0,01$ . Im blauen Licht ist der Tetrachlorokomplex der einzige eine meßbare Absorption zeigende  $\text{Cu}$ -Komplex u. bei genügend hoher Konz. an freiem  $[\text{Cl}^-]$  ( $>1n$ ) läßt sich die Konz. des Tetrakomplexes durch  $[\text{CuCl}_4^{2-}] = C_{\text{Cu}} \varepsilon_{436}/\varepsilon^0_{436}$  ausdrücken; dabei bezeichnet  $C_{\text{Cu}}$  die gesamte  $\text{Cu}$ -Konz.,  $\varepsilon_{436}$  den Extinktionskoeff. bei der blauen  $\text{Hg}$ -Linie u.  $\varepsilon^0_{436}$  den Grenzkoeff. für hohe  $\text{Cl}^-$ -Konzentrationen. Die Absorption des Tetrachlorokomplexes hängt in bestimmtem Grade von der Salzkonz. u. dem betreffenden Chlorid ab;  $\log \varepsilon^0_{436}$  schwankt für die benutzten Chloride zwischen 2,742 u. 2,50. Die Formationskurve des Syst. wurde nach 2 Methoden berechnet: 1. Mittels des vom Vf. aufgestellten opt. Prinzips; dies beruht auf der Annahme, daß Lsgg. mit dem gleichen Extinktionskoeff. auch die gleiche Verteilung der Komplexe aufweisen, unabhängig von der Gesamtkonz. an Metallion u. Liganden in der Lösung. 2. Auf Grund der erweiterten Formel von BODLÄNDER u. unter Benutzung der Kenntnis über die Konzentrationsänderung des Tetrachlorokomplexes. Zur Berechnung der Formationsfunktion  $\bar{n}$  in Cu-armen, aber chloridreichen Lsgg. wurde nebenst. Formel benutzt. Für das Cupricchloridsyst. besitzt B

$$\frac{d \log \varepsilon_{436}}{d [\text{Cl}^-]} = \left( \frac{0,4343}{[\text{Cl}^-]} + B \right)^{(4-\bar{n})}$$

bei den einzelnen Zusatzelektrolyten die Werte: 0,20 ( $\text{HCl}$ ), 0,23 ( $\text{LiCl}$ ), 0,18 ( $\text{MgCl}_2$ ) u. 0,21 corr. 0,18 ( $\text{CaCl}_2$ ). In reinen konz.  $\text{CuCl}_2$ -Lsgg. ist die Zerfallskonstante des Dichlorokomplexes zu den benachbarten Komplexen u. weiter zu dem Aquocupri- u. Tetrachlorokomplex in gewissem Grade von der  $\text{Cu}$ -Konz. abhängig; dabei ist der Zerfall der Zwischenkomplexe erheblich größer als in gemischten Elektrolytlsgg. mit geringem  $\text{Cu}$ -Gehalt. (Kgl. danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. 22. Nr. 18. 1—43. 1946.)

HENTSCHEL. 358

T. H. James, *Änderung des Reaktionsmechanismus mit den Oberflächenbedingungen bei der Reduktion von Silbersalzen durch Hydroxylamin.* Die Rk. von Hydroxylamin mit  $\text{AgBr}$  bzw.  $\text{AgCNS}$  wird bei  $20,03 \pm 0,03^\circ$  untersucht. Das Bromid reagiert unter Bldg.

von  $N_2$  u.  $H_2O$  im pH-Bereich 10,2—10,8. Das Thiocyanat gibt hingegen im Extremfall nur 30—25%  $N_2$  u. 70—75% Stickoxydul ( $N_2O$ ); doch variiert dieses Mengenverhältnis stark mit den Oberflächenbedingungen: Mit der spezif. Oberfläche des Präcipitates als solcher, die mit wachsender Alterung abnimmt u. mittels Adsorption von 3.3'-Diäthyl-9-methylthiocarbocyanin bestimmt wurde. (Die nach 66 Stdn. Alterung durchgeführte Rk. ergibt 62,5%  $N_2O$  gegenüber 41% nach 0,25 Stunden.) Adsorption von Gelatine ergibt ein Maximum der  $N_2O$ -Ausbeute bei 0,2—0,4 mg (je nach pH) bei gealterten Präcipitaten; mehr Gelatine vermindert den  $N_2O$ -Anteil. Beim Maximalwert zeigt die Geschwindigkeitskurve einen deutlichen Knick bei allg. mit wachsendem Gelatine-Geh. abnehmender Tendenz. Adsorption von Pinacyanol vor Einw. des Hydroxylamins wirkt ähnlich. Unter Berücksichtigung weiterer Verss., die mit einem Überschuß an Bromid-Ion bzw. Thiocyanat-Ion durchgeführt wurden, ergibt sich das Nebeneinanderbestehen einer durch Silberkeime katalysierten Rk., die zu  $N_2$  u.  $H_2O$  führt u. schon durch geringfügige adsorbierte Mengen von Gelatine u. a. behindert wird, u. einer nicht katalysierten Rk., deren typ. Prod.  $N_2O$  ist. (J. chem. Physics 10. 464—468. Juli 1942. Rochester, N. Y., Eastman Kodak Co., Kodak Res. Labors.)

AHRENS. 359

Erika Schmitz, Einfluß des Kationen- und Anionenradius auf die Bildung von Anlagerungskomplexen, untersucht an den Systemen Alkalimetavanadat-Alkalihalogenid und über die Entstehung von Vanadico-Vanadaten im System  $NaF \cdot V_2O_5$ . (115 gez. Bl. m. eingekl. graph. Darst.) 4°. (Maschinenschrift.) Bonn, Math.-naturwiss. F., Diss. v. 4/6. 45.

### C. Mineralogische und geologische Chemie.

Albert J. Kauffman jr., *Faseriger Sepiolith vom Yavapai County, Arizona*. Vf. beschreibt einen Sepiolith aus einer Kontaktzone eine halbe Meile südlich des Santa Maria River, gleich westlich des Yavapai County. Das Material ist weiß, gediegen u. kompakt mit blättriger Struktur. Die Oberfläche ist glatt mit einem stumpfen Luster. Im Dünnschliff, bei gekreuzten Nicols, ist die faserige Struktur gut erkennbar. Die Fasern zeigen eine wellenförmige Auslöschung, gewöhnlich parallel zur Länge, Doppelbrechung gering, (—),  $2V = ca. 40—60^\circ$ ,  $\alpha = 1,490 (\pm 0,003)$ ,  $\gamma = 1,505 (\pm 0,003)$ . Die chem. Analyse ergab folgende Daten:  $SiO_2 = 54,83\%$ ,  $Al_2O_3 = 0,28\%$ ,  $Fe_2O_3 = 0,45\%$ ,  $CaO = 0,55\%$ ,  $MgO = 24,51\%$ ,  $Na_2O = 0,35\%$ ,  $K_2O = 0,03\%$ ,  $H_2O(-) = 8,18\%$ ,  $H_2O(+)$  = 10,74%, insgesamt = 99,92%. Tabellen bringen Vgl. mit anderen bisher festgestellten opt. u. chem. Daten. Die sich aus der chem. Analyse ergebende Formel ist  $2MgO \cdot 3SiO_2 \cdot 4H_2O$  in Übereinstimmung mit der von anderen Autoren. Die Natur des Gitters beim Sepiolith des Yavapai County läßt auf Grund von Pulveraufnahmen einen hohen Grad an Kristallinität erkennen, was für die faserige Varietät dieses Minerals wahrscheinlich charakterist. ist. Es scheint, daß die gut kristallisierten Proben von Sepiolith, wenn sie frei von Unreinheiten sind, geringere Licht- u. Doppelbrechung haben, außerdem gut definierbare Kristallstruktur, während bei einer Zunahme an „amorphem“ Material die Brechungsindices höher werden u. das Röntgenbild weniger klar in Erscheinung tritt. Vf. schlägt daher vor, auch weiterhin den Ausdruck „Parasepiolith“ für die gut kristallisierte Form dieses wasserhaltigen Magnesiumsilicates zu gebrauchen. — Eine vollständige Bibliographie über Sepiolith ist eingeschlossen. (Amer. Mineralogist 28. 512—20. Sept./Okt. 1943. New York. Columbia Univ.)

RÖSING. 380

W. R. Gummer und S. V. Burr, *Nephelinisierte Paragneise im Schüller-Bancroft-Gebiet, Ontario*. Umfangreiche geol. Kartierungen u. Bohrungen im Nephelingegebiet bei Bancroft, Ontario, wurden auf der Suche nach Al-Rohstoffen ausgeführt. Die petrograph. Beschreibung der Gesteine ist sehr knapp; mehrere Geländephotos lassen ihre migmatit. Textur erkennen. Einige neue, aber unvollständige chem. Analysen werden mitgeteilt.  $\frac{1}{3}$  der Arbeit ist theoret. Diskussionen über die Entstehung der Nephelingeesteine gewidmet. Durch „Nephelinisierung“ werden unreine kalkige Sedimente mittels granit. Lsgg. in Nephelin-Albit-Gesteine umgewandelt. Auch die Nephelinpegmatite erscheinen als Verdrängungen ohne Bldg. eines wirklichen Nephelin-Syenit-Magmas. (J. Geology 54. 137—68. März 1946.)

SCHÜLLER. 384

Melvin A. Nobles, *Mineralogische Zusammensetzung und Eigenschaften typischer Tone aus Texas*. Auf Grund chem., röntgenograph. u. therm. Unterss. an typ., zum Teil durch Elektrolyse gereinigten Tonproben aus Texas lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Die 4 als Kaolin bezeichneten Tonproben enthalten als Hauptmineral *Kaolinit* neben Spuren von *Quarz*. Der weiße, plast. Ton aus Leakey enthält neben *Kaolinit* u. Quarz etwas *Montmorillonit*, u. die rot u. weiß gefleckte Probe von Davis Mountain enthält Spuren von *Calcit* außer *Kaolinit* u. Quarz. Weißer Kaolin von Davis Mountain enthält den größten Prozentsatz an *Kaolinit* unter allen geprüften Tonsorten, aber wahrschein-

lich 2—3% Quarz. Alle Tone enthalten entweder *Halloysit* oder *Kaolinit* als Hauptbestandteil. Nur die aus *Seguin* u. *Brownwood* bilden eine Ausnahme, bei ihnen ist *Illit* der Hauptbestandteil. *Montmorillonit* bildet den wichtigsten Mineralbestandteil der beiden vulkan. Aschen, unter denen die von *Falls City* den größten Prozentsatz enthält. Die Asche von *Gonzales* enthält noch röntgenograph. deutlich nachweisbare Spuren von *Kaolinit*. Nach steigender spezif. Oberfläche geordnet ist die Reihenfolge *Seguin*, *Brownwood-Schiefer*, „*Elgin black*“, „*Acme black*“ u. *Troup*. Eine direkte Beziehung zwischen Teilchengröße u. Verh. im Plastographen konnte für diese Tone nicht gefunden werden, hohe Plastizitätswerte werden durch schwarze organ. Beimengungen bedingt. (J. Amer. ceram. Soc. 29. 138—42. 1/5. 1946. Austin, Tex., Univ.) HENTSCHEL. 384

**Leroy T. Patton**, *Tremolit führende Kalke des Capitangebietes, Neumexiko*. Das Vork. von *Tremolit* aus perm. Kalken des östlichen Capitangebietes wird kurz geschildert. Aus dem Rückstand nach Behandlung mit HCl wurden bis zu 5,21 Gewichts-% *Tremolit* in feinen Nadeln gewonnen, die dem Gestein eine graublauere Farbe verleihen. Vfl. vermutet, daß *Tremolit* mit der Intrusion von Gängen entstanden ist. (J. sediment. Petrology 10. 137. Dez. 1940.) SCHÜLLER. 384

**Jean Verhooogen**, *Statistik der Goldverteilung in einer diluvialen Lagerstätte*. Vfl. untersucht krit. die Ergebnisse einer Au-Gehaltsbest. durch Analysen beliebiger Proben u. Bldg. des arithmet. Mittels. Er zeigt, daß die Betrachtung der Verteilung des Au als Funktion der relativen Häufigkeit der gefundenen Gehh. von prakt. Wichtigkeit für die Prospektion u. Abschätzung goldhaltiger Lagerstätten ist. Dabei ist zu beachten, daß die wirkliche Verteilung nicht symm. zum arithmet. Mittel zu sein braucht, sondern daß man in bestimmten Fällen eine *POISSONS*che Kurve erhält. (Ann. Soc. géol. Belgique, Bull. 70. B 81—87. Okt./Dez. 1946.) HILLER. 384

**Tetuzi Asayama**, *Über den Radiumgehalt der japanischen Ergußgesteine*. Von 20 Proben vulkan. Gesteine aus Westjapan wurde der Radiumgeh. nach der Schmelzmeth. bestimmt. Die Erfahrung wird bestätigt, daß mit Zunahme des SiO<sub>2</sub>-Geh. auch Ra zunimmt. Höchste Werte finden sich auffälligerweise in glasreichem *Obsidian* u. *Andesit* (bis  $3,36 \cdot 10^{-12}$  g/g). Im *Dazit* wurden 1,30, im *Zweipyroxenandesit* 0,75—0,12 bestimmt. Bei einer zeitlichen Reihenfolge von *Basalt* zu *Leucitit* steigt der mittlere Ra-Geh. von 0,13 auf 1,65 ( $10^{-12}$  g/g). Eine Vermehrung tritt wahrscheinlich mit wachsendem Kali- oder *Biotit*geh. ein (*BARTH*, *EVANS* u. *WILLIAMS*). (Jap. J. Astronomy Geophys. Trans. Abstr. 18. 143—48. 1941.) SCHÜLLER. 385

**Kurt Buch**, *Biochemische Stoffumsetzungen in der Ostsee*. An verschied. Beobachtungspunkten der Ostsee werden in Tiefen bis zu 200 m Wasserproben entnommen u. Temp., Salzgeh., pH, CO<sub>2</sub>-Überschuß, O<sub>2</sub>-Überschuß u. CO<sub>2</sub>-Partialdruck (in 0,0001 at) bestimmt. Der O<sub>2</sub>-Verbrauch in der Tiefe ist größer als die CO<sub>2</sub>-Produktion. Auch bzgl. des Salzgeh. bildet das Tiefenwasser (von 80—90 m abwärts) einen mächtigen, scharf abgegrenzten Block ohne wesentliche Veränderlichkeit von außen oder von oben her, in dem sich alles abgestorbene organ. Material sammelt, um im Absinken durch Bakterientätigkeit oxydiert zu werden; dabei überwiegen stark organ. Substanzen mit *Kohlenhydratzus.*; insgesamt beträgt der C-Geh. in *Kohlenhydrat* als *Trockensubstanz* berechnet  $2,3$  g/cm<sup>3</sup>. Eine Produktion von gleicher Größenordnung, auf die Fläche bezogen, wie auf dem Festland findet sich im Meer, wo *Nährsalze*, P u. N aus der Tiefe nach einer Oberfläche gepreßt werden, wo sich Licht in genügender Menge findet. (Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja 52. 229—38. 1944. [Orig.: schwed.]) R. K. MÜLLER. 393

P. Terpstra, *Leerboek der geometrische Kristallographie*. Groningen-Batavia: P. Noordhoff N. V. f. 9,45.

## D. Organische Chemie.

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

**Harold W. Washburn** und **Clifford E. Berry**, *Die Wirkungen hoher Initialenergien auf Massenspektren*. Nach *COGGESHALL* (C. 1946. I. 1814) erscheint die Auswahl am 2. Spalt des Massenspektrometers als Ergebnis der ursprünglichen therm. oder Dissoziationsenergien. Diese Tatsachen benutzen Vfl. zur Messung kleiner Dissoziationsenergien. In einer Tabelle werden die Initialenergien einiger Ionen von *n-Butan* mitgeteilt. (Physic. Rev. [2] 70. 559. 1/15. 10. 1946. Pasadena, Consolidated Engng. Corp.) STELL. D 100

**I. Berenblum** und **R. Schoental**, *Fluoreszenzspektrographie als ein Hilfsmittel bei der Identifizierung von Verbindungen*. Untersucht wurden in vorliegender Arbeit die *Fluoreszenzspektren* einer Gruppe von polycycl. KW-stoffen, isomeren Substitutionsprodd. u. damit verwandten Verb., mit dem Zweck, zu prüfen, ob mit Hilfe der Spektren eine

Identifizierung von Verbb. möglich ist. Obwohl durch viele Faktoren beeinflusst, konnten doch reproduzierbare charakterist. Spektren für gewisse Gruppen von Verbb. erhalten werden. Unter den in der Unters. angewandten Versuchsbedingungen zeigten die Spektren von *Anthracen* u. seinen Methylderivv. vier einzelne breite Banden, von denen die zweite Bande die stärkste Intensität besaß. *3.4-Benzopyren* u. seine Derivv. zeigten sehr schmale Banden, von denen die erste die größte Intensität zeigte. Die Spektren von *1.2-Benzanthracen* u. seinen Derivv. ähneln denen des *3.4-Benzopyrens*, diejenigen des *Chrysens* u. seinen Derivv. denen des *Anthracens*, jedoch mit schwachen Banden in den Zwischengebieten. Einführung von Methyl-, Oxy-, Methoxy-, Acetoxy-, Chlor- u. anderen Substituenten bewirkt eine Verschiebung der Banden nach längeren Wellenlängen zu, wobei jedoch der allg. Charakter des Spektr. der Grundsubstanz weitgehend erhalten bleibt. Bei *Anthracen* bewirkte Substitution durch  $\text{CH}_3$ -Gruppen in den  $\beta$ -Stellungen eine geringere Verschiebung als in den  $\alpha$ -Stellungen. Ähnlich waren bei den 2.3.6.7-substituierten *Dibenzfluorenen* die Banden am nächsten den kürzeren Wellenlängen, während die der 3.4.5.6-substituierten weiter entfernt liegen. Auch bei den *Chrysen*-Derivv. bedingt die Methoxysubstitution in verschied. Stellungen eine verschied. Verschiebung der Banden. Desgleichen zeigen isomere *Monomethoxybenzopyrene* Verschiedenheiten in den Lagen der Banden. Verschied. Substituenten in derselben Stellung des Mol. bedingen verschieden starke Verschiebung der Banden; so bewirkt in der 1.2-Benzanthracenreihe Substitution der Acetoxygruppe eine geringere Verschiebung als die Oxy- oder Methoxygruppe. *Mono-, Di- u. Trichlorbenzopyrene* ergaben eine progressive Verschiebung mit steigender Substitution. Betreffs der Intensität der Fluoreszenz wurden die folgenden Beobachtungen gemacht: 1. Am intensivsten waren *3.4-Benzopyren* u. *1.2-Benzopyren*; 2. bei *20-Methylcholanthren*, *1.2-Benzanthracen* u. *Pyren* die 2000 bis mehr als die 6000fache Konz. zur Erreichung der gleichen Intensität. Die Intensitäten von 5- u. 8-Methoxy-3.4-benzopyren waren etwa die gleichen wie die des *3.4-Benzopyrens*. Bei schwächer fluoreszierenden KW-stoffen erhöhte die Einführung der Methoxygruppe die Intensität. 4'-Acetoxy- u. 9.10-Dimethoxy-1.2-benzanthracen waren nur wenig stärker fluoreszierend als der Grund-KW-stoff, während die 4'-Oxy- u. 4'-Methoxyderivv. 4—5mal intensiver erschienen. Die Beobachtung, daß 1.2-Dimethoxychrysen etwa 20mal stärker fluorescierte als *Chrysen*, trotz Ähnlichkeit ihrer Spektren, zeigt, daß mit ihrer Hilfe eine quantitative Identifizierung möglich ist. Abschließend kann gesagt werden, daß Unterschiede in den Fluoreszenzspektren zwischen einer unbekanntem u. einer Bezugsubstanz als Beweis der Nichtidentität benutzt werden können. Ähnlichkeit im Spektr. bildet, wenn auch kein absol. Identitätsbeweis möglich ist, eine wertvolle Ergänzung anderer Methoden. (J. chem. Soc. [London] 1946. 1017—18. Nov. Oxford, Univ., Res. Centre of British Empire, Cancer Campaign, u. Sir William Dunn School of Pathology.)

GOTTFRIED. D 118

Ph. Traynard, *Photometrie beim Raman-Effekt. — Anwendung zur quantitativen Analyse.* Einleitend werden die experimentellen Schwierigkeiten u. die angewandte Methodik des Photometrierens von RAMAN-Spektren besprochen. Die Intensitätsmessungen an Mischungen verschied. Konz. von *Benzol-Cyclohexan*, *Benzol-Tetrachlorkohlenstoff*, *Propylalkohol-Allylalkohol*, *Allylalkohol-Wasser* u. *Aceton-Chloroform* lehren, daß die „Streufähigkeit“ eines Mol. bei einer bestimmten Frequenz keine Konstante ist, sondern von der Menge u. Art des Gemischpartners abhängt. Die beobachteten Abweichungen werden zu Rückschlüssen auf die Bldg. von Molekülassoziaten benutzt. Die in der quantitativen Analyse bedingten Fehler werden kurz diskutiert. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 981—85. Okt./Dez. 1945. Paris, École norm. super., Labor. de Chim.)

GOUBEAU. D 120

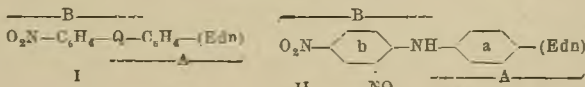
Gertrud Nordheim und H. Sponer, *Bestimmung der Chlorschwingungen in Dichlorbenzolen aus Intensitäten und Polarisationsgraden ihrer Raman-Linien.* Für *o-, m- u. p-Dichlorbenzol* werden Intensitäten u. Depolarisationsfaktoren der verschied. Chlorschwingungen theoret. untersucht. Es wird dabei angenommen, daß die Polarisierbarkeitsänderungen in erster Linie durch Verschiebungen der Chloratome bedingt sind u. daß die Beiträge der Einzelatome sich additiv verhalten. Desgleichen lassen sich Aussagen über die Intensitäten aller Arten von Chlorschwingungen erhalten. Für die symm. Valenzschwingungen ergeben sich sehr niedrige Depolarisationsfaktoren, während alle erlaubten Deformationsschwingungen sich als vollständig depolarisiert errechnen. Die theoret. Ergebnisse werden im Hinblick auf die Experimente diskutiert, u. es ergibt sich auf Grund der Berechnungen die Möglichkeit, die Linien bestimmten Schwingungen zuzuordnen. (J. chem. Physics 11. 253—62. Juni 1943 u. Physic. Rev. [2] 63. 220. März 1943. Durham, N. C., Duke Univ., Dep. of Physics.)

GOUBEAU. D 120

W. A. Ismailski und A. M. Ssimonow, *Resonanz und Farbe von Diphenylaminderivaten.*

1. Mitt. *Konjugierte, durch Elektronen abgebendes N-Atom verbundene Systeme.* (Zugleich 23. Mitt. über Wechselwirkung zwischen nicht konjugierten Systemen.) Vom Standpunkt der Resonanztheorie werden die Systeme von Diphenylamin u. Deriv. u. die Rolle des N-Atoms, das 2 konjugierte Systeme, z. B. 2 Benzolkern, verbindet, besprochen. Das N-Atom der Gruppen NH oder NR ist nicht imstande, ein Elektron aus dem einen konjugierten Syst. an das andere weiterzugeben. Die 2  $\pi$ -Elektronen des freien Dubletts des N-Atoms sind den 2  $\pi$ -Elektronen einer Vinylengruppe nicht äquivalent. Infolgedessen ist die Bldg. polarer Resonanzstrukturen unter Weitergeben eines Elektrons aus einem konjugierten Syst. in das andere durch einen elektromeren Vorgang unmöglich. Die Diphenylaminderiv. müssen als Moll. mit einem komplizierten Resonanzsyst., dem die Wechselwrkg. zweier Resonanzsysteme aufeinander zu Grunde liegt, angesehen werden; dabei hat jedes Syst. seine ihm eigene polare Struktur, dem Charakter u. der Stellung der Substituenten entsprechend. Ein Substituent in einem Syst. beeinflusst das 2. Syst. nicht durch Resonanz, sondern durch Induktion. Dieser Einfl. wirkt sich je nach dem Grade der Polarisierbarkeit des 2. Syst. verschied. stark aus. Zur Bestätigung dieser Überlegungen wurden die Absorptionsspektren von Anilin u. Diphenylamin einerseits u. Styrol u. Stilben andererseits verglichen. Die aus dem Untersuchungsmaterial abzuleitende Regel, daß die Absorption um so weiter nach längeren Wellen verschoben ist, je länger die  $\pi$ -Elektronenkette ist, die vollständig an der Bldg. polarer Resonanzstrukturen beteiligt ist, läßt den Schluß zu, daß die Angliederung eines Benzolrings an Anilin oder an Styrol nicht den gleichen Effekt haben wird. Beim Übergang von Styrol zu Stilben muß sich infolge der Verlängerung der polaren Resonanzstruktur eine bathochrome Verschiebung beobachten lassen, dagegen sollte sich beim Übergang von Anilin zu Diphenylamin das Absorptionsmaximum nicht verschieben. Die Absorptionen dieser Verb. im UV bestätigen dies. — Es wird statt „auxochrom“ der Ausdruck „donor“ („elektronodonor“) vorgeschlagen, um den elektronenspendenden Charakter einer solchen Gruppe hervorzuheben. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 16. (78.) 1659—66. 1946. Moskau, Städt. Pädag. Potemkin-Inst., Labor. für organ. Chemie.) OEHRN. D 122

A. M. Ssimonow und W. A. Ismailski, *Resonanz und Farbe von Diphenylaminderivaten.* 2. Mitt. *Über die Farbe von 2,4-Dinitrodiphenylaminderivaten.* (Zugleich 24. Mitt. über Wechselwirkung zwischen nicht konjugierten Systemen.) (1. bzw. 23. vgl. vorst. Ref.) Vff. diskutieren weiter die Färbungen von Verb. mit nicht konjugierten chromophoren Systemen, die als komplizierte „donorenoide“ u. komplizierte elektronophile Systeme bezeichnet werden. „Donorenoide“ Systeme sind chromophore Systeme, die aus einem Donor u. acycl. oder cycl. enoiden Systemen bestehen (ISMAILSKI, Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 13. [1943.] 685). Diese Bezeichnung erscheint zweckmäßiger als die von ROBINSON vorgeschlagene Bezeichnung „heteroenoide“ Systeme. Es sind Verb. des Schemas (Eph)-K-Q-K-(Edn) zur Unters. gelangt. Am vollständigsten sind diejenigen Verb. des allg. Schemas I untersucht worden, bei denen K den Benzolkern u.



(Eph) die  $NO_2$ -Gruppe bedeutet. In vorliegender Arbeit werden am Beispiel der Deriv. von 2,4-Dinitrodiphenylamin diejenigen Verb. dieses Typus besprochen, bei denen die verbindende Gruppe Q die Aminogruppe darstellt, welche die Trennung des Mol. in 2 Systeme, gemäß II, bewirkt. (Eph) bedeutet elektronophile, (Edn) elektronodonore, Q eine verbindende Gruppe, die keine Doppelbindungen enthält; A donorenoides, B elektronophiles Syst.; die Fortsetzung der Klammer in dem Schema durch eine punktierte Linie soll darauf hinweisen, daß die NH-Gruppe beiden Systemen zuzurechnen ist. Es wird der bathochrome Einfl. von zusätzlichen Donorgruppen (Edn) in p- u. o-Stellung zu NH im Ring bestätigt. In m-Stellung ist hypsochromer Einfl. zusätzlicher (Edn)-Gruppen nachgewiesen. Der Einfl. verschied. Donorgruppen erfolgt in der gleichen Reihenfolge, in der die Einw. in konjugierter Stellung zum elektronophilen Chromophor ( $NO_2$ ) stattfindet. Die Färbungen sind als eine Folge des Bestehens von 2 Resonanzsystemen anzusprechen, einer elektronophilen Gruppe ( $O_2N$ )<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-NH-(B) u. einer elektronodonoren -NH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(Edn)(A). Obwohl das N-Atom zu beiden Systemen gehört, so trennt es das Mol. in 2 konjugierte Systeme. Die Bldg. eines gesamten elektromeren Syst. wird durch das N-Atom verhindert. Die Einführung von Phenyl im 2,4-Dinitranilin (2,4-Dinitrodiphenylamin) hat bathochromen Einfl. u. ist durch Gewichtserhöhung der polaren Struktur (Resultat der Polarisation des Phenyls u. gegenseitiger Induktion) zu erklären. Bathochrome Wrkg. von Donorgruppen in p-Stellung zu NH im Ring a in III ist Folge der Verstärkung der negativen Ladung am C-Atom des Ringes a, das dem N-Atom benachbart ist, u. einer Resonanzverschiebung

in Richtung der bipolaren Struktur. Beide Systeme B u. A sind im Zustande gegenseitiger Induktion, wie es die Strukturformel III als eine der möglichen zum Ausdruck bringt. Die früheren Feststellungen (vgl. C. 1937. I. 851, 1928, 4633; 1938.

I. 3764 u. 1940. I. 2780.) über zweidonore Systeme wurden bestätigt. Im Falle der 1,4-Stellung der Donore wird der bathochrome Effekt verstärkt (vgl. hierzu HERTEL, C. 1941, I. 2372, u. BURAWOY, Ber. dtseh. Chem. Ges. 63. [1930.] 3166; 64. [1931.] 142; 65. [1932.] 94). Die bei den Kristallen mitunter auftretende Chromoisomerie hängt nach Ansicht der Vff. mit einem zwischen den einzelnen Moll. wirkenden Einfl. der peripheren ( $\pm$ ) Gruppen zusammen, ein Einfl., der in verschied. Weise zur Geltung kommen kann. Neu wurden eine Anzahl von *Derivv. von 2,4-Dinitrodiphenylamin* (im folgenden mit D abgekürzt) hergestellt, deren F. u. Farbe angegeben ist: *3'-Benzyloxy-D*, grellgelb, F. 113,5—115°; eine gelborangefarbene Form von *3'-Methoxy-D*, F. 129—130°; *3'-Acetamido-D*, gelborange, F. 207—207,5°; *3'-Oxy-D*, rötlich-orange, F. 175—175,5°; *3'-Acetamido-4'-benzyloxy-D*, rötlich-orange, F. 220—220,5°; *2'-Äthoxy-2'-methyl-D*, intensiv rot, F. 194°; *4'-Benzyloxy-D*, intensiv rot, F. 142—143°; *2'-Benzyloxy-D*, intensiv rot, F. 149—149,5°; *2',5'-Dimethoxy-D*, dunkelrot, F. 186—187°. (*Журнал Общей Химии* [J. allg. Chem.] 16. (78.) 1667—79. 1946.)

OEHBN. D 122

Gerald Oster und John G. Kirkwood, *Der Einfluß behinderter molekularer Rotation auf die Dielektrizitätskonstanten von Wasser, Alkoholen und anderen polaren Flüssigkeiten*. Auf der Grundlage der ONSAGER-KIRKWOODschen Theorie der dielekt. Polarisation polarer Fl. (ONSAGER, C. 1937. I. 25; KIRKWOOD, C. 1940. I. 833) wird die DK. einiger Fl. unter Benutzung folgender empir. Daten berechnet: Molvol., lokale Struktur der Fl. nach Röntgenunters., Mol.-Struktur aus spektroskop. Daten, mol. Polarisierbarkeit, Dipolmoment des freien Moleküls. Ergebnisse (gemessene DK. in Klammer): W. bei 25°: 78,2 (78,5); bei 83°: 67,5 (59,9); Methanol 20°: 29,2 (32,8); Äthanol 20°: 21,3 (24,6); n-Propanol 20°: 17,3 (19,5); n-Butanol 20°: 14,6 (18,0); n-Pentanol 20°: 12,8 (15,8). An Hand 10 weiterer polarer Fl. wird gezeigt, daß der „Korrelationsparameter  $g''$ “ der obigen Theorie ein sehr geeignetes Maß für die Rotationsbehinderung der Dipolmoll. in einer Fl. ist. Bei allen „normalen“ Fl. ist  $g$  nahe bei 1, bei den „assoziierenden“ Fl. wesentlich größer als 1. (*J. chem. Physics* 11. 175—78. April 1943. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Baker Labor.)

W. MAIER. D 132

Terrell L. Hill, *Der elektrostatische Einfluß auf die gehemmte Rotation in einigen Ionen und Dipolarionen in Lösung*. 1. Mitt. Aus experimentell bestimmten DKK. u. Strukturparametern kann die wirkliche DK. für einige Substanzen errechnet werden. Das läßt in jedem Fall eine Schätzung des elektrost. Einflusses zu. Untersucht wurden: *Oxalsäure*, *Äthylendiamin*, *Glycin*,  $\alpha$ -*Alanin*, *Leucin*,  $\alpha$ -*Aminobuttersäure* u. *Dithionsäure*. Die gefundenen Werte von 40—130 cal/mol. sind gegenüber anderen Ursachen für die gehemmte Rotation zu vernachlässigen. Die Potentialfunktion, die die Rotation verhindert, ist angenähert  $V(\Theta) = \text{const} + \frac{1}{2} V_0 \cos 3\Theta$ .  $V_0$  ist 3,4 kcal/mol. Die elektrost. Potentialenergie ist gegen diesen Wert unbedeutend. (*J. chem. Physics* 11. 545—51. Dez. 1943. Cleveland, O., Western Reserve Univ., Morley Chem. Labor.)

Terrell L. Hill, *Der elektrostatische Einfluß auf die gehemmte Rotation in einigen Ionen und Dipolarionen in Lösung*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Weitere Unters. an Substanzen mit einem zusätzlichen Rotationswinkel (*1,3-Propylendiamin*, *Malonsäure*,  $\beta$ -*Alanin*, *Pyrophosphorsäure*) ergeben die bisherige Feststellung, daß der elektrost. Einfl. auf die Rotationsbehinderung gegenüber anderen ohne Bedeutung ist. (*J. chem. Physics* 11. 552—57. Dez. 1943. Cleveland, O., Western Reserve Univ., Morley Chem. Labor.)

J. FISCHER. D 132

R. Duckert, P. Kohler und P. Wenger, *Konduktometrische Untersuchungen der Säuren  $RO_2H_3$* . 2. Mitt. *Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit der Gemische aus phosphoriger Säure und einigen organischen Polyoxyverbindungen*. (1. vgl. C. 1943. II. 896.) Eine Messung der elektr. Leitfähigkeit von  $H_3PO_3$  im Gemisch mit *Milchsäure*, *Brenztraubensäure*,

*Glucose*, *Acetessigsäure*, *Brenzcatechin* u. *Pyrogallol* liefert folgende Ergebnisse: Bei Zusatz der organ. Oxyverb. zur  $H_3PO_3$ -Lsg. wird die Leitfähigkeit durchweg in ähnlicher Weise herabgesetzt; die bis zu ca. 30% herabgesetzte Leitfähigkeit der reinen Säure verläuft in grober Annäherung mit der Konz. an organ. Verb. proportional. Es wird angenommen, daß sich dabei lockere monocycl. Komplexe obenst. Art bilden. (*Helv. Chim. Acta* 26. 2026—30. 15/10. 1943. Genf, Univ.)

HENTSCHEL. D 138

Paul Rumpf, *Elektrochemie der komplexen Carbeniumsalze*. 6. Mitt. *Einführung in die Untersuchung der Carbonylgruppe*. (5. vgl. C. 1947. 1265.) Im Rahmen einer Gesamtbetrachtung der Elektrochemie der komplexen Carbeniumsalze werden die Aldehyde u. Ketone besprochen, deren elektrochem. Verh. als amphotere Ionen durch zwischenmol.



Kräfte, die ihre Ursache in der Nähe der Pole u. einer Mesomerie haben, bestimmt wird. An Hand verschied. Beispiele wird mittels Gleichgewichtsunters. der Einfl. benachbarter Atome auf die funktionelle Gruppe gezeigt. Der „Zwischenwirkungsfaktor“ wird definiert als das Verhältnis der „pseudo-bas.“ Dissoziationskonstanten des Anions zu der der ungeladenen Verb. u. zeigt also den Einfl. der Ionisation der bas. Funktion (bzw. der sauren) auf die Dissoziation der anderen Funktion im amphoteren Mol. an. Am Beispiel der Aldehydhydrate wird gezeigt, daß Aldehyde um so mehr hydratisiert sind, je kleiner dieser Faktor ist. An Beispielen des Essigesters u. des Formaldehyds wird eine Auslegung der Hypothese von EBBERT unter diesen Gesichtspunkten gegeben sowie ein Vers. gemacht, den komplexen Mechanismus der im alkal. Medium stattfindenden  $\beta$ -Oxycarboxylierungs-Rk. zu erklären. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 13. 546—54. Sept./Okt. 1946. Paris, Inst. de Chimie.) NIEMITZ. D 139

**John A. Davison**, *Der Molekularzustand von Phenolen in Benzollösung*. Es wurde ein App. zur Best. des Gefrierpunktes verd. Lsgg. (0,002—0,1 mol.) entwickelt. Die Gefrierpunkte von Triphenylmethanlsgg. in Bzl. (I) werden bestimmt u. die kryoskop. Konstante von I zu 5,088—0,0548  $\Delta T$  ermittelt. Die Mol.-Gew.-Best. von Phenol (II) in I (0,004 mol.) ergab annähernd das zweifache Mol.-Gew., woraus auf Bldg. fester Lsgg. von II in I geschlossen werden kann. Der Verteilungskoeff. von II zwischen fester u. fl. Phase wurde zu 0,41 berechnet. Kryoskop. Bestimmungen an Lsgg. von Nitrobenzol (III) in I zeigten nahezu ideales Verh. derselben ( $\pm 2\%$ ) unter 0,1 Molarität. III bildet mit I keine festen Lösungen. Die Gefrierpunktsbest. von Lsgg. von o- u. p-Kresol, m- u. p-Nitrophenol u. 2,4-Dinitrophenol (IV) zeigte Abweichungen vom idealen Verh., die in der obigen Reihenfolge zunehmen, mit Ausnahme von IV, welches infolge von Chelatbildg. nur geringe Abweichungen gibt. Für die Bldg. von Dimeren wurden Gleichgewichtskonstanten berechnet. (J. Amer. chem. Soc. 67. 228—33. Febr. 1945. Passaic, N. J., Univ. of Pennsylvania, Dep. of Chem. and Chem. Eng.) K. MAIER. D 147

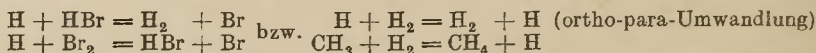
**James A. Beattie** und **Walter H. Stockmayer**, *Der zweite Virialkoeffizient von Gasmischungen*. Bei der Auswertung früherer Kompressibilitätsmessungen an Methan u. n-Butan sowie an drei Mischungen dieser Gase (vgl. C. 1942. II. 2568) haben Vff. jetzt den 2. Virialkoeff. für die untersuchten Systeme bestimmt. Bei den Mischungen berechnet sich nach der Gleichung  $B_m = x_1^2 B_{11} + 2 x_1 x_2 B_{12} + x_2^2 B_{22}$  ( $B_{11}$ ,  $B_{22}$  2. Virialkoeffizienten der reinen Gase,  $B_m$  der Mischung,  $x_1$  u.  $x_2$  Molenbrüche) die Wechselwirkungskonstante  $B_{12}$ , deren Temperaturabhängigkeit tabellar. angegeben ist. Vff. vergleichen diese experimentell gefundenen Werte von  $B_{12}$  mit errechneten Werten, die teils aus der BEATTIE-BRIDGEMANSCHEN Zustandsgleichung, teils aus dem statist. Ausdruck für B unter Benutzung des LENNARD-JONES-POTENTIALS bestimmt wurden. Die dabei benötigten Parameter für Gasgemischungen wurden als geometr. oder arithmet. Mittel der Werte für reine Gase gewonnen oder auch durch LORENTZ-KOMBINATION errechnet. Die beste Übereinstimmung mit dem Experiment ergab die statist. Berechnung mit dem mittleren Stoßradius  $\sigma_{12} = (\sigma_{11} + \sigma_{22})/2$  u. der mittleren charakterist. Temp.  $\Theta_{12} = \sqrt{\Theta_{11} \cdot \Theta_{22}}$  sowie eine ähnliche Kombination der Konstanten bei der BEATTIE-BRIDGEMANSCHEN Zustandsgleichung. (J. chem. Physics 10. 473—76. Juli 1942. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) KRESSE. D 148

**Walter H. Stockmayer** und **James A. Beattie**, *Bestimmung von Lennard-Jones-Parametern aus dem 2. Virialkoeffizienten, Tabelle der Werte für den 2. Virialkoeffizienten*. Vff. geben tabellar. die Werte für den Ausdruck  $B/\beta$  ( $B = 2$ . Virialkoeff.,  $\beta = 2\pi N \sigma^3/3$  mit  $N =$  LOSCHMIDTSCHER Zahl u.  $\sigma =$  Stoßradius in cm) in Abhängigkeit von  $\Theta/T$  ( $\Theta =$  charakterist. Temp.) für Gase im Temperaturbereich zwischen der krit. u. der BOYLE-Temp. an. Die Werte wurden aus der statist. Gleichung für B unter Benutzung des Ausdrucks für das LENNARD-JONES-POTENTIAL errechnet. Zwei Näherungsgleichungen für  $B/\beta$  u. ihre Genauigkeit sind angegeben, die eine schnelle geometr. Best. von  $\beta$  u.  $\Theta$  aus Versuchsdaten gestatten. Anwendung dieser Gleichungen auf Methan u. Butan ergab befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment. (J. chem. Physics 10. 476—77. Juli 1942.) KRESSE. D 148

**Lester Guttman** und **Kenneth S. Pitzer**, *trans-Buten-(2). Die Wärmekapazität, Schmelz- und Verdampfungswärmen und Dampfdruck. Die Entropie und Schwellen gegen innere Rotation*. Gemessen wurden von trans-Buten-(2) (I) die Dampfdrucke von 201,703° K bis 274,142° K u. die Wärmekapazitäten von festem u. fl. I in dem Temperaturbereich von 14,56° K bis 271,03° K. Der F. wurde bestimmt zu 167,61  $\pm$  0,05° K, der Kp. zu 274,04  $\pm$  0,05° K. Die Schmelzwärme beträgt 2331,9  $\pm$  2 cal/Mol, die Verdampfungswärme beim Kp. 5439  $\pm$  15 cal/Mol. Die Entropie des idealen Gases beim Kp. beträgt 69,12  $\pm$  0,3 cal/Grad Mol. Da trans-Buten-(2) symm. ist, ist seine Entropie aus Tieftemperaturcalorimetrie u. dem dritten Gesetz der Thermodynamik infolge regelloser Orientierung in dem

Kristall frei von Unsicherheiten. Aus den Ergebnissen folgt eine Potentialschwelle von ca. 2000 cal/Mol für die Methylgruppenrotation. (J. Amer. chem. Soc. 67. 324—27. Febr. 1945. Berkeley, Calif., Univ., Chem. Labor.)  
GOTTFRIED. D 155

Holger C. Andersen und G. B. Kistiakowsky, *Die Aktivierungsenergie der Reaktion*  $\text{CH}_3 + \text{HBr} = \text{CH}_4 + \text{Br}$  *und die Stärke der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung in Methan.* Mischungen aus HBr,  $\text{CH}_3\text{J}$  u. Jod werden der kurzwelligen Strahlung eines Hg-Hochdruckbrenners ausgesetzt u. dann das entstandene  $\text{CH}_4$  sowie  $\text{H}_2$  quantitativ festgestellt. Im Vorvers. wurde bei der Photolyse von  $\text{CH}_3\text{J}$  allein eine sehr geringe Quantenausbeute für die  $\text{CH}_3\text{J}$ -Zers. bzw.  $\text{CH}_4$ -Bldg. aus den entstandenen  $\text{CH}_3$ -Radikalen nach  $\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{J} = \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{J}$  gefunden (0,025 u. 0,021 bzw. 0,05), was auf eine rasche Rekombination nach den rückläufigen Rkk.  $\text{CH}_3 + \text{J} = \text{CH}_3\text{J}$  bzw. (a)  $\text{CH}_3 + \text{J}_2 = \text{CH}_3\text{J} + \text{J}$  (oder  $\text{CH}_3 + \text{J} + \text{M} = \text{CH}_3\text{J} + \text{M}$ ) hindeutet. Diese Rkk. treten auch im Gesamtsyst. auf, treten hier aber in Konkurrenz mit (b)  $\text{CH}_3 + \text{HBr} = \text{CH}_4 + \text{Br}$ . Die nebenher verlaufende Photolyse  $\text{HBr} + h\nu = \text{H} + \text{Br}$  stört wenig, da sofort nach  $\text{H} + \text{RX} = \text{R} + \text{HX}$  lediglich zusätzliche  $\text{CH}_3$ -Radikale gebildet werden. Die quantitative Auswertung des Verhältnisses von Methanbildungsgeschwindigkeit (b) zu Methyljodidbildungsgeschwindigkeit (a) als Funktion der Ausgangskonz. führt zur Auswertung des entsp. ehenden Quotienten  $A_b \cdot e^{-E_b/RT} : A_a \cdot e^{-E_a/RT}$ . Da  $E_a$  anderweitig zu  $0,5 \pm 0,5$  kcal ermittelt ist u. sich  $A_b : A_a$  aus den analogen Gleichungspaaren



unter der Annahme der Gleichheit des Verhältnisses der ster. Faktoren abschätzen läßt, folgt für die Aktivierungsenergie  $E_b$  ein Wert von  $1,5 \pm 1$  kcal. Da die Aktivierungsenergie der Gegen-Rk. von VAN AARTSDALEN zu 17,8 kcal gefunden wurde, folgt für die Gesamtreaktionswärme  $\text{CH}_4 + \text{Br} = \text{CH}_3 + \text{HBr} - (17,8 - 1,5)$  kcal, u. mit  $\text{HBr} = \text{H} + \text{Br} - 85,8$  kcal, für die C—H-Bindung im Methan  $\text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{H} - 102 \pm 1$  kcal. (J. chem. Physics 11. 6—10. Jan. 1943. Cambridge, Mass., Harvard-Univ., Dep. of Chem.)

AHRENS. D 156

H. L. Cupples, *Koeffizienten des Ausbreitungsgleichgewichts von „amphipathischen“ organischen Flüssigkeiten auf Wasser.* Vf. befaßt sich in vorliegender u. einer früheren Arbeit (vgl. C. 1945. I. 753) mit zwei Arbeiten von HEYMANN u. YOFFE (vgl. J. physic. Chem. 47. [1943.] 409; 49. [1945.] 239) über die Koeffizienten des Ausbreitungsgleichgewichts von amphipath. Fl. auf Wasser. HEYMANN u. YOFFE nehmen eine Trennungsfäche zwischen dem orientierten u. nichtorientierten Teil der organ. Phase an, die für die Adhäsionsarbeit Öl/W. maßgebend sein soll. Diese Fläche läuft oberhalb des orientierten Filmes in der Ölphase; daher, argumentiert Vf., liegt sie außerhalb des Einfl. der Wassermoll. in der Wasserphase. Der von HEYMANN u. YOFFE geforderte Trennungsmechanismus ist nicht gleichbedeutend mit der Umkehrung des Vorganges, die zwei Phasen in Kontakt zu bringen; daher kann keine Zunahme der freien Energie angenommen werden. Die Veränderungen der freien Orientierungsenergie machen nur Teilbeträge der Kohäsions- u. Adhäsionsarbeiten aus (ca. 20%); allein mit diesen geringeren Anteilen befassen sich HEYMANN u. YOFFE, während über die größeren Anteile, nämlich die Trennungsarbeit allein bzw. Trennungsarbeit u. Orientierungsarbeit, nichts ausgesagt wird. (J. physic. Chem. 50. 283. Mai 1946.)

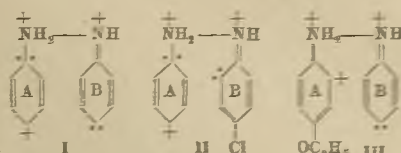
TIEDEMANN. D 166

Jean Régnier und Suzanne Bazin, *Durchtritt verschiedener Salze des p-Aminobenzoyldiäthylaminoäthanol durch eine indifferente Membran (Cellophan). Bestimmung des Anions und Kations.* In Fortsetzung früherer Unters. über die Dialyse anorgan. Salze des p-Aminobenzoyldiäthylaminoäthanol wird neben dem Chlorid dieser Base das Citrat u. Isobutytrat geprüft. Die getrennte analyt. Best. von Kation u. Anion nach 8std. Dialyse ergibt, daß das Anion trotz der negativen Ladung der Cellophanmembran dieselbe in gleichem Betrage wie das Kation passiert. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 139. 1061—62. Dez. 1945.)

HENTSCHEL. D 170

D. Ll. Hammick und S. F. Mason, *Stereochemie der Benzidinumlagerung.* Die stereochem. Erfordernisse durch intramol. Verlauf der Benzidinumlagerung werden geprüft. Die Vorschläge von HUGHES u. INGOLD (C. 1942. II. 873) sowie von ROBINSON (C. 1942. I. 2514) verwerfen Vf. vor allem deshalb, weil die vorgeschlagenen hypothet. mesomeren Übergangszustände der Hydrazoverbb. ein Mehrfaches des (p-p')-C—C-Abstandes erfordern, als er der neu zu knüpfenden C—C-Einfachbindung (1,54 Å) entspricht. Der große Abstand ermöglicht weder das von ROBINSON postulierte Errichten einer partiellen C—C-Bindung unmittelbar vor der eigentlichen Umlagerung, noch gewährleistet er deren intramol. Verlauf. Diese Bedingungen erfüllt das hier vorgeschlagene mesomere Syst. besser. Es bildet sich wie bei ROBINSON erst durch Protonenanlagerung aus, als meist

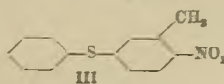
beteiligte Form wird I angenommen (p-p'-Abstand = 2,71 Å). Substituenten R, die nicht als Anionen sich abzuspalten vermögen, können die Basizität des eigenen Ringes entweder erniedrigen oder erhöhen. Im ersten Falle [R = Cl, Br, J, OAc, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] geht das Proton an das N des unsubstituierten Ringes A. Hier lassen die relativ geringen p-o'-Abstände (theoret. 1,51 Å)



der am Übergang meist beteiligten Form II die Bldg. von Diphenylinen zu. Im zweiten Falle (R = OCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), bei Erhöhung der Basizität des substituierten Ringes, lagert sich das Proton an das N des gleichen Ringes A an. Dann ist, hauptsächlich infolge des sehr großen o-p'-Abstandes im Übergangszustand der mesomeren Form III (3,70 Å), nur die Bldg. von Semidinolen möglich. Daß bei unsubstituierten Hydrazobenzolen die Bldg. von o-Benzidin gar nicht u. die von Diphenylin nur in geringem Umfang erfolgt, liegt offensichtlich nicht an zu geringen o-o'- bzw. p-o'-Abständen. Der Grund dazu ist vermutlich im höheren Energieinhalt der entsprechenden o-chinoiden gegenüber den p-chinoiden Übergangsformen zu suchen. In eben der gleichen Weise wird das Auftreten von 2.2'-Diaminodinanaphthyl neben der 4.4'-Verb. durch die gegenüber den benzochinoiden Formen kleinere Energiedifferenz zwischen den o- u. p-naphthochinoiden Formen erklärt, außerdem aber durch eine größere 1.2-Polarisation. (J. chem. Soc. [London] 1946. 638—41. Juli. Oxford, Univ., Dyson Perrins Labor.) GÜNTHER WOLFF. D 184

K. W. Gardiner, M. J. Buerger und L. B. Smith, *Die Hydratnatur der Seife*. Zur Unters. der Hydratnatur verschied. krist. Seifenformen benutzen Vff. die therm. Entwässerungskurven in Verbindung mit Röntgenbeugungsaufnahmen. Die — durch Vgl. mit CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O gesicherte — Entwässerungskurve für *Ca-Palmitat* zeigt, daß dieses Salz ein Monohydrat ist u. das W. in einer Stufe verliert bei gleichzeitiger Änderung im Röntgenogramm. Die  $\alpha$ -Form des sauren *Na-Stearats* (1:1) ist bei Raumtemp. nicht hydratisiert, u. es tritt auch beim Erhitzen bis zu 105° keine Änderung im Pulverdiagramm auf. Die neutrale  $\alpha$ -Phase von *Na-Stearat* konnte bestätigt u. gezeigt werden, daß die  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlung nach THIESSEN u. STAUFF mit dem Verlust von  $\frac{2}{3}$  H<sub>2</sub>O pro Mol Seife einhergeht, während bei der vollständigen Entwässerung ein weiteres  $\frac{1}{3}$  H<sub>2</sub>O abgegeben wird. Als charakterist. Beispiel für das Verh. bei der Entwässerung einer größeren Zahl von Phasen, die bei (durch Rühren u. Kneten) bearbeiteten Seifen-W.-Systemen auftreten, werden die Entwässerungskurven für *z-Na-Caprinat*,  *$\mu$ -Na-Myristat* u.  *$\delta$ -Na-Palmitat* mitgeteilt. Diesen Phasen entsprechen definierte Hydrate mit  $\frac{1}{4}$  bzw.  $\frac{2}{3}$  u.  $\frac{1}{2}$  Mol W. pro Mol Seife. Bei der Unters. des Entwässerungsverh. einiger weiterer „bearbeiteter“ Seifenphasen ergab sich für  *$\epsilon$ -Na-Palmitat*  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O,  *$\zeta$ -Na-Palmitat*  $\frac{2}{3}$  H<sub>2</sub>O u.  *$\eta$ -Na-Oleat*  $\frac{1}{4}$  H<sub>2</sub>O. Phasen, die als teilweise Entwässerungsprod. anderer Phasen zu denen sind, dürften folgende Zus. zukommen:  *$\delta$ -Na-Palmitat*  $\frac{1}{6}$  H<sub>2</sub>O,  *$\epsilon$ I-Na-Palmitat*  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O u.  *$\beta$ ( $\zeta$ )I-Na-Palmitat*  $\frac{1}{3}$  H<sub>2</sub>O. Somit sind alle Phasen neutraler Na-Seifen, die im mittleren Gebiet des Phasendiagramms für das Syst. W.-Seife liegen, als definierte Hydrate anzusehen. (J. phys. Chem. 49. 417—28. Sept. 1945. Cambridge, Mass., Inst. of Technol. u. Lever Brothers Co., Res. Dep.) HENTSCHEL. D 190

J. Toussaint, *Kristallographische Untersuchungen an aromatischen Sulfiden*. Kristallograph., opt. u. röntgenograph. untersucht wurden *p-Tolylmesitylsulfid* (I), CH<sub>3</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · S · C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> · (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> *p-Nitrodiphenylsulfid* (II), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · S · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · NO<sub>2</sub> u. *Phenyl-o-nitrotolylsulfid* (III). Ergebnisse: I farblose Nadeln aus A. + Ae.; die goniometrische Vermessung ergab rhomb. Symmetrie mit dem Achsenverhältnis a : b : c = 0,8751 : 1 : 0,2534. Die Brechungsindizes wurden für mehrere Wellenlängen gemessen; für  $\gamma$  578 ist  $\alpha = 1,624$ ,  $\beta = 1,655$ ,  $\gamma = 1,699$ . Die Elementarzelle hat die Dimensionen a = 20,24 ± 0,05 Å; b = 23,13 ± 0,05 Å; c = 5,86 ± 0,01 Å. Raumgruppe ist D<sub>2h</sub><sup>2</sup>-P cab; z = 8. — II: Schwachgelbe monokline Kristalle aus A. + Ae.; Achsenverhältnis a : b : c = 0,4823 : 1 : 0,5163,  $\beta = 94^{\circ}4'$ . Für  $\lambda$  578 sind die Brechungsindizes  $\alpha = 1,576$ ,  $\beta = 1,790$ ,  $\gamma = 1,8835$ . Die Elementarzelle hat die Dimensionen a = 8,03 ± 0,05 Å; b = 16,71 ± 0,05 Å; c = 8,5 ± 0,05 Å. Raumgruppe ist C<sub>2h</sub>-P2<sub>1</sub>/a; z = 4. — III: Hellgelbe Kristalle monokliner Symmetrie aus A. + Äthyläther. Die goniometrische Vermessung ergab das Achsenverhältnis a : b : c = 1,859 : 1 : 0,846;  $\beta = 93^{\circ}8'$ . Für  $\lambda$  578 m $\mu$  wurden die folgenden Brechungsindizes gemessen:  $\alpha = 1,642$ ;  $\gamma = 1,889$ . Opt. Achsenwinkel 2V = 50° ± 4°. Die Elementarzelle hat die Dimensionen a = 7,81 ± 0,02 Å; b = 9,17 ± 0,05 Å; c = 17,00 ± 0,05 Å. Mögliche Raumgruppen sind C<sub>2h</sub><sup>2</sup>-Pc; C<sub>2h</sub><sup>2</sup>-P<sub>2</sub>/c u. C<sub>2h</sub><sup>2</sup>-P<sub>2</sub>/c; z = 4. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 12. 452—62. Juni 1943. Liège, Univ., Inst. de Phys., Labor. des Rayons X.) GOTTFRIED. D 195



V. E. Brameld und M. T. Clark, *Die Löslichkeit des Acetylens in Aceton*. Nach Beschreibung der bisherigen Ergebnisse über die Löslichkeit von  $C_2H_2$  in Aceton sowie Beschreibung des benutzten Meßverf. u. der verwendeten App. wird die (techn. zweckmäßiger) auf mg  $C_2H_2$ /g Aceton bezogene Löslichkeit im Temperaturbereich von  $-30^\circ$  bis  $+35^\circ$  mitgeteilt. Innerhalb dieser Temperaturgrenzen läßt sich diese Löslichkeit  $S_w$  in Abhängigkeit von der (absol.) Temp. mit hinreichender Genauigkeit durch die Gleichung  $S_w = 13100/(T-185,3) - 81,3$  wiedergeben. Der Partialdruck des  $C_2H_2$  über der Lsg. wurde dabei stets auf 1,0 at gehalten. Bei konstanter Temp. u. Drucken zwischen 0,742 u. 1,164 at ist die Löslichkeit direkt proportional dem Partialdruck des  $C_2H_2$  in der Gasphase. (J. Soc. chem. Ind. 65. 58—61. Febr. 1946. Cricklewood, London, Brit. Oxygen Co. Ltd.)

HENTSCHEL. D 224

B. de Darwent und C. A. Winkler, *Die mit Hg photosensibilisierten Reaktionen von Isobutan*. Vff. untersuchten den Reaktionsverlauf bei Bestrahlung mit einer Hg-Lampe bei 80, 150 u. 250<sup>0</sup> u. unter verschied. Arbeitsdrucken. Als Reaktionsprodd. wurden fast ausschließlich  $H_2$ , Octane, Dodecane u. höhere Paraffine festgestellt. Von Octanen wurden nur 2,5-Dimethylhexan, 2,2,4-Trimethylpentan u. 2,2,3,3-Tetramethylbutan erhalten, die durch partielle Fraktionierung mit einer Halbmikrokolonne getrennt wurden. Leichtere KW-stoffe als Octan u. Methan konnten nur in kleinen Mengen nachgewiesen werden. Daraus schließen Vff., daß in der Primär-Rk. ausschließlich Radikalbildg. erfolgt nach: (1)  $iso-C_4H_{10} + Hg(6^3P_1) = C_4H_9 + HgH$ . (2)  $HgH = H + Hg(6^1S_0)$ , was auch mit den entsprechenden Rkk. bei niederen Paraffinen übereinstimmt. Vff. nehmen an, daß im Anfangsstadium das nach (2) gebildete H-Atom reagieren kann nach: (3)  $H + iso-C_4H_{10} = C_4H_9 + H_2$ . Im späteren Reaktionsverlauf kann die Rk. (4)  $H_2 + Hg(6^3P_1) = H + HgH$  an Bedeutung gewinnen u. gegebenenfalls die Hauptquelle für H-Atome werden. Die Octanbildg. wird auf Rekombination von Butylradikalen zurückgeführt. Für die Entstehung von Dodecanen wird das Zusammenwirken von Butyl- u. Octylradikalen angenommen. Für letztere ist eine Bldg. analog den Butylradikalen möglich oder nach:  $C_4H_9 + C_8H_{18} = C_2H_{10} + C_6H_{17}$  (vgl. SMITH u. TAYLOR, C. 1939. II. 2319). Der Geh. an Methan ist das Prod. von Spaltungs-Rkk., bei denen Methylradikale u. H-Atome gebildet werden, die sich dann in Ggw. eines 3. Bestandteiles zu Methan vereinigen:  $H + CH_3 + M = CH_4 + M$ . Der Arbeitsdruck der KW-stoffe hat bei den untersuchten Temp. auf die Reaktionsgeschwindigkeit u. die Natur der Prodd. keinen Einfluß. Mit steigender Temp. nimmt die Bldg. von Hexamethyläthan zu; der Geh. an Dodecanen sinkt. Zwischen 80 u. 150<sup>0</sup> wächst die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temp., darüber aber nicht mehr. Hingegen wird die stöchiometr. Zus. der entstehenden Prodd. beeinflußt. Der Geh. an Methan nimmt zu mit steigender Temp. über 150<sup>0</sup>, während bei  $H_2$  u. Dodecanen die gleiche Temperaturveränderung eine Abnahme hervorruft. (J. phys. chem. 49. 150—64. März 1945. Montreal, Canada, McGill Univ.) E. JAHN. D 226

Edward B. Maxted, *Untersuchungen über die Entgiftung von Katalysatorgiften*. 2. Mitt. *Die Verwendung verschiedener Oxydationsmittel für die Entgiftung von Cystein*. (Vgl. auch C. 1941. II. 1936.) Der verwendete Pt-Katalysator wird mit einer zur prakt. völligen Unterdrückung der Aktivität gerade ausreichenden Menge Cystein ( $10^{-5}$  Mol auf 0,075 g Pt-Schwarz) vergiftet. Für die entgiftende Wrkg. verschied. Oxydationsmittel wird die Crotonsäurehydrierung in 50% ig. Eisessigslg. bei 27<sup>0</sup> als Test-Rk. verwendet. Nach Zusatz des jeweiligen Oxydationsmittels zur Versuchslsg. wird auf 100<sup>0</sup> erwärmt, um den Überschuß desselben zu zerstören; anschließend wird die Hydrierung der Crotonsäure durchgeführt. Die entgiftende Wrkg. wird in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge des Oxydationsmittels untersucht; die Zugaben bewegen sich zwischen  $10^{-4}$  u.  $10^{-2}$  Mol. Die besten Ergebnisse werden mit Perphosphorsäure ( $P_2O_5 + H_2O_2$ ) in Ggw. von überschüssigem  $H_2O_2$  erhalten. Ähnlich wirkt  $HNO_3$ , dessen Überschuß aber nicht durch Kochen entfernt werden kann. Die Wrkg. wird in beiden Fällen erhöht, wenn der Zusatz des Reagens (bzw. des  $H_2O_2$  im Falle der Persäure) stufenweise erfolgt, u. nur auf diese Weise kann 100% ig. Entgiftung erreicht werden. Auch die Wrkg. von  $H_2O_2$  allein, das in 1 Stufe nur wenig wirksam ist, kann durch stufenweise Zugabe erheblich verstärkt werden, wobei jedoch nur ca. 75% ig. Entgiftung erreicht wird. Bei Perschwefelsäure ( $K_2S_2O_8 + überschüssiges H_2O_2$ ) ist die Entgiftung ebenfalls nicht vollständig; stufenweise Zugabe scheint in diesem Falle ohne Vorteil zu sein, bei höheren Konz. wird auch die Crotonsäure angegriffen, was bei den anderen Oxydationsmitteln unter den angewandten Bedingungen nicht merklich der Fall ist. (J. chem. Soc. [London] 1945. 763—66. Nov. Bristol, Univ.)

REITZ. D 227

Edward B. Maxted und Arthur Marsden, *Untersuchung über die Entgiftung von Katalysatorgiften*. 3. Mitt. *Die Entgiftung von Cystein mit metallischen Persäuren*. (2. vgl. vorst. Ref.) Fortsetzung der in der 2. Mitt. beschriebenen Verss. mit metall. Persäuren, die aus geeigneten Salzen mit  $H_2O_2$  in der Reaktionslsg. hergestellt werden. Völlige

Wiederherst. der Katalysatoraktivität wird in Ggw. von überschüssigem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erreicht durch kleine Mengen Perwolframat, Permolybdat oder Pervanadat, die der angewandten Giftmenge ca. äquimol. sind (ca. 0,75·10<sup>-5</sup> g-Atom Metall bei 0,5·10<sup>-5</sup> Mol Cystein). Pertitanat u. Peruranat sind nur wenig wirksam; bei höheren Ti-Salzgehh. bildet sich ein sichtbarer Nd. (wahrscheinlich freie Titan- oder Pertitansäure), der die Aktivität des Pt-Katalysators herabsetzt. Während die genannten Oxydationsmittel in der angewandten geringen Konz. die Doppelbindung der Crotonsäure nicht angreifen, ist die Verwendung von Perchromat wegen Angriffs der Crotonsäure nicht möglich. (J. chem. Soc. [London] 1945. 766—68. Nov.)

REITZ. D 227

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

**Kenneth N. Campbell** und **Barbara K. Campbell**, *Die Addition von Wasserstoff an mehrfache Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen*. Zusammenfassung der bis zum 1. 1. 1942 veröffentlichten Arbeiten auf diesem Gebiet. Im einzelnen werden besprochen: Anlagerung von H<sub>2</sub> an *Olefine, Acetylene, Polyene, arom. KW-stoffe* u. an ungesätt. *Carbonylverb.* durch Red. (mit Na in A. oder in fl. NH<sub>3</sub>, Na-Zn- oder Al-Amalgam, Zn oder Sn in saurem, neutralem oder bas. Medium, Vanadium-, Chrom- u. Titanchloriden), durch elektrolyt. Verf. (an Kathoden mit hoher bzw. niedriger Überspannung) oder durch katalyt. Hydrierung. — 366 Literaturangaben. (Chem. Reviews 31. 77—175. Aug. 1942. Notre Dame, Ind., Univ.)

KRESSE. 450

**James A. Norton**, *Die Diensynthese nach Diels-Alder*. Zusammenstellung der bisher veröffentlichten Arbeiten über die Addition der verschieden. Dienophile an *offenkettige Diene* u. *Polyene, homocycl. Diene, Sterine, Terpene, mehrkernige arom. KW-stoffe, arom. KW-stoffe* mit ungesätt. Seitenketten, *Diensäuren, heterocycl. Diene (Thiophen, Furan, Pyrrol, Imidazol, Indol, Carbazol, Pyridin u. ihre Derivv.)*, *Hydrazine, Azibutanon u. Phenylazid*. Besprochen werden ferner die Unterss. über das besondere Verh. der *Allene* u. *Ketene*, die Dimerisations-Rkk., die „reverse Diensynth.“ (therm. Spaltung von Cyclohexenderivv. in Olefine u. Diene), den Mechanismus u. die Stereochemie der Rk., die Best. von Dienen durch „Dienanalyse“ u. verschied. präparative Anwendungen. — 427 Literaturangaben. (Chem. Reviews 31. 319—523. Okt. 1942. Niagara Falls, N. Y., E. I. du Pont de Nemours & Co., Chem. Res. Div., Electrochem. Dep.)

KRESSE. 450

**Peter A. S. Smith**, *Die Curtiusche Abbaureaktion*. Vf. diskutiert den Mechanismus u. gibt eine allg. Anleitung zur Methodik der CURTIUSSchen Abbau-Rk. mit Angabe sämtlicher bis einschl. 1945 nach der Meth. von CURTIUS durchgeführten Synthesen. — 54 ganzseitige Tabellen u. 455 Literaturangaben. (Org. Reactions 3. 337—449. 1946. Michigan, Univ.)

ZIMMER. 450

**Adolf Müller** und **Wenzel Vane**, *Bildung von ω,ω'-Oxidoalkanen und ω,ω'-Dibromdialkyläthern aus diprimären Glykolen und Bromwasserstoff*. Bei der Einw. von HBr auf diprim. Glykole HO·[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>·OH bei 100—200° entstehen neben den ω,ω'-Dibromalkanen Br[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>Br auch *Oxidoalkane* (cycl. Oxyde) [CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>>O u. *Dibromdialkyläther* Br[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>·O·[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>Br durch intra- bzw. intermol. Wasserabspaltung. Vf. untersuchen den Anteil dieser Nebenprodd. in der Butan-, Hexan-, Heptan- u. Nonanreihe bei verschied. Temperaturen. Während die Bldg. von *Oxidoalkan* nur bei niedriger Kettengliederzahl auftritt u. dort durch Erhöhung der Reaktionstemperatur begünstigt wird, ist der Anteil der *Dibromdialkyläther*, bes. in der Hexan- u. Heptanreihe, recht erheblich (~10—20%).

Versuche: *Tetrahydrofuran* dest. beim Einleiten von HBr in Butandiol-(1.4) bei 135° laufend ab; Kp. 66,1°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,8874, n<sup>20</sup><sub>4</sub> 1,4072, (Mol.-Ref.) M<sub>D</sub> 20,01. — *Dibromdibutyläther*, C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>OBr<sub>2</sub>, hinterbleibt nach Abdest. des Dibrombutans als blaßbräunliches Öl, Kp.<sub>1</sub> 97—97,6°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 1,520, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5013, M<sub>D</sub> 55,86. — *1,6-Oxidohexan* (I), bei der Einw. von HBr auf Hexandiol-(1.6) bei 150° in geringer Menge neben *1,6-Dibromhexan* (Kp.<sub>3,5</sub> 101—101,2°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 1,6041, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5069, M<sub>D</sub> 45,26) u. II, Kp. 119—120°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,9036, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4393, M<sub>D</sub><sup>20</sup> 29,17. — *6,6'-Dibromdihexyläther* (II), C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>OBr<sub>2</sub>, Kp.<sub>1</sub> 133°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 1,3235, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4895, M<sub>D</sub> 75,11. — *6,6'-Diphenoxydihexyläther*, C<sub>24</sub>H<sub>44</sub>O<sub>3</sub>, durch Kochen von II mit überschüssigem Na-Phenolat in A., aus Methanol Kristalle, F. 43°. — *Dihexyläther*-(6,6')-dicarbonensäure, C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>, durch Kochen von II mit KCN in wss. A. u. Verseifung des rohen Dinitrils mit KOH in 50%ig. A., aus Bzl. u. CCl<sub>4</sub> Kristalle, F. 103°. — *Dibromdiheptyläther* (III), C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>OBr<sub>2</sub>, beim Einleiten von HBr (u. N<sub>2</sub>) in Heptandiol-(1.7) bei 200° neben *1,7-Dibromheptan* (Kp.<sub>11</sub> 123°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 1,5306, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5043, M<sub>D</sub> 49,86) u. sehr wenig *1,7-Oxidoheptan* (unrein, Kp. 131—142°), Öl, Kp.<sub>1,5</sub> 165—166°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 1,2729, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4887, M<sub>D</sub> 84,35. — *7,7'-Diphenoxydiheptyläther*, C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>3</sub>, aus III u. Na-Phenolat in A., aus A. Kristalle, F. 51,5°. — *Diheptyläther*-(7,7')-dicarbonensäure, C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>, Darst. analog dem Deriv. von II, aus Bzl. u. CCl<sub>4</sub> Kristalle, F. 85,5°. — *9,9'-Dibromdinonyläther*, C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>OBr<sub>2</sub>, beim Einleiten von HBr in Nonandiol-(1.9) bei 130° neben *Dibromnonan*

(Kp., 92,7—92,8°), Kristalle, F. 24,5—25°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,1854, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4812, M<sub>D</sub> 102,86. (Ber. dtsh. chem. Ges. 77. 669—75. 1944. Wien, Univ., Chem. Labor.) HENKEL 560

**Georges Bernard und Jean Colonge**, *Herstellung und Untersuchung der Eigenschaften von echten α-ditertären Acetylenglykolen*. (Vgl. C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 216. [1943.] 202 u. C. 1944. I. 347.) Vff. arbeiten für die Gewinnung von α-ditert.-Acetylenglykolen (I) eine allg. Meth. aus, indem sie, von einem Keton ausgehend, über einen tert. Acetylenalkohol (II) u. ein α-Oxyketon (III) zu I gelangen: R<sub>1</sub>·CO·R<sub>2</sub> + NaNH<sub>2</sub> + CH≡CH → R<sub>1</sub>·R<sub>2</sub>C(OH)·C≡CH → R<sub>1</sub>·R<sub>2</sub>C(OH)·CO·CH<sub>3</sub> + NaNH<sub>2</sub> + CH≡CH → R<sub>1</sub>·R<sub>2</sub>C(OH)·C(OH)(CH<sub>3</sub>)C≡CH. Zur Herst. der Dialkyläthynylcarbinole (II) wurde mit einigen Modifikationen die Meth. von LOCQUIN u. SUNG WUSENG (Bull. Soc. chim. France, Mém. [4] 35. [1924.] 599) mit NaNH<sub>2</sub> angewandt. Die Rk. der III mit NaNH<sub>2</sub> geht in zwei Stufen vor sich: Während die OH-Gruppe in der Kälte sehr rasch reagiert, geht die Umsetzung der CO-Gruppe auch in der Wärme nur sehr langsam vor sich. Es ist daher oft notwendig, lange zu erhitzen, um die entsprechende NH<sub>3</sub>-Abspaltung zu erreichen. Bei manchen III wird jedoch trotz geringer NH<sub>3</sub>-Abspaltung gute I-Ausbeute gefunden (Tabelle). Um diese Anomalie zu klären, wurde die ster. Hinderung der III bestimmt, indem die Oxidierungsgeschwindigkeiten bei 0° nach PETRENKO-KRITSCHENKO (Ber. dtsh. chem. Ges. 39. [1906.] 1452) gemessen wurden (Diagramm). Sie fallen in der Reihenfolge V, VI, VII, IX, VIII. Eine Erklärung der Anomalie wird nicht gegeben. Die I sind bei gewöhnlicher Temp. zum Teil farblose sirupöse Fl., die an Licht u. Luft gelb werden, oder krist. Körper ohne Geruch u. mit brennendem Geschmack. Die Verss., die dreifache Bindung der I in Ggw. von Hg-Salzen zu hydratieren, mißlingen unter Red. der Mercurisalze u. Oxydation der Dirole zu α-Diketonen. Bei Behandlung der I nach MOUREU u. DELANGE (1901) mit alkoh. KOH-Lsg. tritt keine Spaltung in Acetylen u. α-Oxyketone ein. AgNO<sub>3</sub>, das mit Acetylenen unlösl. Verb. gibt, bildet mit I, vermutlich wegen der Ggw. zweier Alkoholfunktionen, in Übereinstimmung mit anderen Autoren mehr oder weniger lösl. Verbindungen. Partielle katalyt. Hydrierung der Dreifachbindung zur Doppelbindung gelingt mit RANEY-Ni u. wird an einem Temperaturmaximum erkannt, da diese Rk. stärker exotherm ist wie die Hydrierung der Doppelbindung zur gesätt. Verbindung. Sie wird in wss. oder wss.-alkoh. Lsg. mit 80—90% Ausbeute durchgeführt; die gesätt. Verb. werden in 85% ig. Ausbeute durch Hydrierung mit der theoret. Menge H<sub>2</sub> erhalten. Die Hydrierung verläuft hier viel langsamer, ohne daß jedoch Red. der tert. OH-Gruppe beobachtet wird.

**Versuche:** Behandlung der nicht kondensierbaren Ketone [Diäthylketon, Butyron, Pinakol, Isobutyron (IV)] mit NaNH<sub>2</sub>: 41 g NaNH<sub>2</sub> werden in Ae. (bei IV in Bzl.) unter energ. Kochen mit 1 Mol Keton versetzt (2,5—5 Std.), wobei das entweichende NH<sub>3</sub> zur Feststellung des Endpunktes der Umsetzung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bestimmt wird. Kondensierbare Ketone (Aceton, Methyläthylketon) werden hingegen bei Temp. von 0° bis —50° der gleichen Operation unterworfen. Hierauf wird jeweils in die erhaltene Lsg. der N-Verb. bei einem Druck von 1—1,2 at u. bei 0° bis —10° Acetylen eingeleitet (ca. 2 Std.); auf diese Weise wurden folgende II erhalten: 3-Methylbutin-(1)-ol-(3), (Ausbeute) 14%; 3-Methylpentin-(1)-ol-(3), 59%; 3-Äthylpentin-(1)-ol-(3), 87%; 3,4,4-Trimethylpentin-(1)-ol-(3), 76,5%; 3-Propylhexin-(1)-ol-(3), 78%; 4-Methyl-3-isopropylpentin-(1)-ol-(3), 73,5%. — Die III werden aus II unter Verwendung des Reagens von DENIGES (LOCQUIN, l. c.) erhalten, wenn auf 1 g-Mol II nur 300 cm<sup>3</sup> des Reagens (unter Kochen) verwendet werden. Es wurden folgende III hergestellt: 3-Methylbutanol-(3)-on-(2) (V), 65%; 3-Methylpentanol-(3)-on-(2) (VI), 77%; 3-Äthylpentanol-(3)-on-(2) (VII), 87,5%; 3,4,4-Trimethylpentanol-(3)-on-(2) (VIII), 80%; 3-Propylhexanol-(3)-on-(2) (IX), 88%. — Vorsteh. Oxyketone ergaben durch NaNH<sub>2</sub>-Behandlung u. Acetylen folgende Alkindole: 3,4-Dimethylpentin-(1)-diol-(3,4), C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, sirupöse, in W. sehr leicht lösl. Fl., Kp.<sub>20</sub> 91—92°, D.<sub>4</sub><sup>13</sup> 1,009, n<sub>D</sub><sup>13</sup> 1,6650, Mol.-Refr. ([M]) 34,05. — 3,4-Dimethylhexin-(1)-diol-(3,4), C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, Fl., Kp.<sub>24</sub> 108°, D.<sub>4</sub><sup>15</sup> 0,997, n<sub>D</sub><sup>15</sup> 1,4683, [M] 39,30. — 3-Methyl-4-äthylhexin-(1)-diol-(3,4), C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, feste Substanz, in W. sehr wenig lösl., F. 52°, Kp.<sub>17</sub> 106—108° (die folgenden Messungen in unterkühlter Fl.) D.<sub>4</sub><sup>13</sup> 0,992, n<sub>D</sub><sup>13</sup> 1,4717, [M] 43,87. — 3,4,5,5-Tetramethylhexin-(1)-diol-(3,4), C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, in W. unlösl. Fl., Kp.<sub>15</sub> 104—107°, D.<sub>4</sub><sup>13</sup> 0,908, n<sub>D</sub><sup>13</sup> 1,4748, [M] 49,26. — 3-Methyl-4-propylheptin-(1)-diol-(3,4), C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, aus PAe., F. 60°, Kp.<sub>12</sub> 119°. — 3,4-Dimethylhexen-(1)-diol-(3,4), C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, durch Hydrierung von 28,4 g des entsprechenden Acetylenglykols in 150 cm<sup>3</sup> W. in Ggw. von 10 g RANEY-Ni (1 Std. 20 Min.), sirupöse Fl., Kp.<sub>16</sub> 92—94°, D.<sub>4</sub><sup>13</sup> 0,971, n<sub>D</sub><sup>13</sup> 1,4652, [M] 41,01. — 3,4-Dimethylhexandiol-(3,4), C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, aus der vorigen Verb., Kristalle, F. 44°, Kp.<sub>11</sub> 92,5°, ident. mit jenem aus Methyläthylketon durch Reduktion. — 3-Methyl-4-äthylhexen-(1)-diol-(3,4), C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, sirupöse Fl., Kp.<sub>11</sub> 96—98°, D.<sub>4</sub><sup>14</sup> 0,964, n<sub>D</sub><sup>14</sup> 1,4678, [M] 45,48. — 3-Methyl-4-äthylhexandiol-(3,4), C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, sirupöse Fl., Kp.<sub>13</sub> 104—105°, D.<sub>4</sub><sup>11</sup> 0,961, n<sub>D</sub><sup>11</sup> 1,4620, [M] 45,76. — 3-Methyl-4-propylhepten-(1)-diol-(3,4), C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, sirupöse Fl.,

Kp.<sub>15</sub> 127—129°, D.<sup>14</sup><sub>4</sub> 0,942, n<sub>D</sub><sup>14</sup> 1,4671, [M] 54,79. — 3-Methyl-4-propylheptandiol-(3.4), C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, sirupöse Fl., Kp.<sub>15</sub> 122—123°, D.<sup>14</sup><sub>4</sub> 0,933, n<sub>D</sub><sup>14</sup> 1,4610, [M] 55,27. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 347—55. April/Juni 1945. Lyon, Fac. des Sci., École de Chim. Industrielle.) ROTTER. 570

Georges Bernard und Jean Colonge, Versuch zur Herstellung von  $\alpha$ -Glykolketonen- (Vgl. vorst. Ref.) Um die Frage zu klären, ob die reduzierende Wrkg. auf Mercurisalzlgg., die bei den  $\alpha$ -ditert. Acetylglykolen beobachtet wurde, auf die beiden tert. OH-Gruppen oder auf deren Stellung zurückzuführen sei, stellen Vff. Äther von prim.-tert.  $\alpha$ -Glykolen des Typs I her, in dem sie  $\alpha$ -Ketoäther des Typs II mit NaNH<sub>2</sub> in die Na-Verb. u. dann mit Acetylen umsetzen: CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>·CO·R (II) + NaNH<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> → CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>·C(OH)(R)·C≡CH (I). Es wird gefunden, daß 4-Methoxy-3-äthylbutin-(1-ol-(3)) (III) unter Einw. von DENIGÈS-Reagens in n. Weise 1 Mol W. addiert u. dabei 4-Methoxy-5-äthylbutanol-(3-on-(2)) (IV) liefert. — Die II werden durch Behandlung von Nitriläthern mit Organo-Mg-Verbb. erhalten. Die Überführung in die Na-Verb. gelingt einfach, auch lagert sich Acetylen mit guten Ausbeuten an, wenn Drucke über 1 at u. Reaktionszeiten bis 24 Std. angewandt werden. Die Hydratation erfordert eine größere als die übliche Menge an DENIGÈS-Reagens; wegen ihrer guten Wasserlöslichkeit ist die Extraktion der Ketoalkohol-äther sehr schwierig. Mit Hilfe von HBr gelingt die Freimachung der prim. Alkoholgruppe in IV unter Bldg. von 3-Äthylbutandiol-(3.4)-on-(2) (V). Von diesem Keton V aus scheint die Herst. von prim.-ditert. Glycerinen möglich zu sein.

Versuche: Methoxyacetonitril, durch leichtes Erwärmen äquimol. Mengen von Monochloridmethyläther u. CuCN, Kp. 119—121°; (Ausbeute) 78%. — 1-Methoxybutanon-(2), aus C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr (41 g Mg, 196 g C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br in 930 cm<sup>3</sup> Ae.) durch tropfenweise Zugabe von 93 g Methoxyacetonitril in 125 cm<sup>3</sup> Ae. u. nachheriges Erhitzen über 3 Std., Kp. 133 bis 136°; 80%. — 4-Methoxy-3-äthylbutin-(1-ol-(3)) (III), C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, aus 102 g des vorigen Ketons in 100 cm<sup>3</sup> Ae. u. 41 g NaNH<sub>2</sub> in 400 cm<sup>3</sup> Ae., sowie nachheriges Erhitzen über 3 Std., bis 95% NH<sub>3</sub> entwichen sind; hierauf wird Acetylen unter 1,3 at zwischen —15° u. 0° eingeleitet u. 24 Std. belassen, Fl., Kp.<sub>16</sub> 70—71°, Kp.<sub>750</sub> 165°, D.<sup>15</sup><sub>4</sub> 0,960, n<sub>D</sub><sup>15</sup> 1,4455, Mol.-Refr. ([M]) 35,50; 84%. — 4-Methoxy-3-äthylbuten-(1-ol-(3)), C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, durch Hydrierung der vorigen Verb. mit RANEY-Ni, Fl., Kp.<sub>750</sub> 154°, D.<sup>15</sup><sub>4</sub> 0,912, n<sub>D</sub><sup>15</sup> 1,4310, [M] 36,90; 70%. — 1-Methoxy-2-äthylbutanol-(2), C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, durch Hydrierung der vorletzten Verb. mit RANEY-Ni, Fl., Kp.<sub>750</sub> 155°, D.<sup>15</sup><sub>4</sub> 0,906, n<sub>D</sub><sup>15</sup> 1,4258, [M] 37,31; 80%. — 4-Methoxy-3-äthylbutanol-(3-on-(2)) (IV), C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, aus 115 g III u. 650 cm<sup>3</sup> DENIGÈS-Reagens unter Kochen u. Röhren, Fl., Kp.<sub>13</sub> 52°, Kp.<sub>750</sub> 181—182°, D.<sup>14</sup><sub>4</sub> 1,008, n<sub>D</sub><sup>14</sup> 1,4324, [M] 37,58; 87%; Semicarbazon, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus Äthylacetat Kristalle, F. 143°; 25%. — 1-Methoxy-2-äthylbutandiol-(2.3), C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, durch Hydrierung der vorigen Verb. in W. mit RANEY-Ni, sirupöse Fl., Kp.<sub>17</sub> 96°, D.<sup>14</sup><sub>4</sub> 1,021, n<sub>D</sub><sup>17</sup> 1,4480, [M] 38,80; 88%. — Alle Verbb. sind gut bis sehr gut in W. löslich. — Einw. von HBr auf IV bei 0° u. 3tägiges Stehenlassen führt zu 3-Äthylbutandiol-(3.4)-on-(2) (V), C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, aus Methanol-W. Kristalle, F. 58°, dessen Konst. jedoch noch zu beweisen ist. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 356—58. April/Juni 1945.) ROTTER. 570

O. C. Dermer und Jack King, N-Benzylamide als Derivate zur Identifizierung der Acylgruppe in Estern. Zahlreiche Carbonsäuren u. ihre Ester lassen sich bequem als kristalline N-Benzylamide charakterisieren. Bes. geeignet ist das Verf. für Oxy-, Alkoxy- u. mehrbas. Säuren. Im allg. wird 1 cm<sup>3</sup> (oder 1 g) des Esters oder der Säure mit 3 cm<sup>3</sup> Benzylamin 1 Std. in Ggw. von 0,1 g NH<sub>4</sub>Cl unter Rückfluß gekocht. Dann wird mit W., anschließend mit Ligroin ausgewaschen u. aus wss. Aceton oder A. umkristallisiert. Bei Estern höherer Alkohole ist vor der Aminolyse die leicht erfolgende Umesterung mit Methanol erforderlich. — Neben vielen bekannten Verbb. wurden die N-Benzylamide folgender Säuren dargestellt: Adipinsäure, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 188—189°. — p-Aminobenzoesäure, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>, F. 89—90°. — Anthranilsäure, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>, F. 124—125°. —  $\beta$ -Benzylaminopropionsäure, Hydrochlorid, C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>2</sub>Cl, F. 236—237°. — n-Butylmalonsäure, C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 148—149°. — Zimtsäure, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>ON, F. 225—226° (aus  $\beta$ , $\beta'$ -Dichlordiäthyläther). — Citronensäure, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 169—170°. — Diäthylsessigsäure, C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>ON, F. 76—77°. — Diäthylmalonsäure, C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 137,5—138,5°. — Diglykolsäure, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, 124—124,5° (W.). — Äthylmalonsäure, C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 137—138°. — Fumarsäure, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 203,5—205°. — Furan-2-acrylsäure, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, F. 145—146°. — Glutarsäure, C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 169,5—170°. — Glykolsäure, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, F. 103—104°. — m-Oxybenzoesäure, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, F. 141—142,5°. — o-Jodbenzoesäure, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>ONJ, F. 109 bis 110°. — Isovaleriansäure, C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>ON, F. 53—54°. — Maleinsäure, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 149 bis 150°. — dl-Methyläthylsessigsäure, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>ON, F. 47,5—48,5°. — Myrsinsäure, C<sub>21</sub>H<sub>33</sub>ON, F. 89—90°. — Naphthalensäure (N-Benzylnaphthalimid), C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, F. 196, bis 197,5°. — p-Nitrophenylsessigsäure, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 185—186°. — Phenoxyessigsäure

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, F. 84,5—86°. — *Phenyläthylmalonsäure*, C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 167—168°. — *N-Phenylglycin*, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>, F. 113—114°. — *Phenylbernsteinsäure*, C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 189—190°. — *Pimelinsäure*, C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 153—154°. — *Sebacinsäure*, C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 166—167,5°. — *Terephthalsäure*, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 264—266°. — *m-Toluylsäure*, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>ON, F. 74,5—75,5°. (J. org. Chemistry 8. 168—73. März 1943. Stillwater, Oklahoma Agricultural and Mechanical Coll., Dep. of Chem.)

HENKEL 800

**Chessie E. Rehberg**, *n-Butylacrylat*. Die Darst. erfolgt aus Methylacrylat u. *n*-Butylalkohol. — 371 g *n*-Butylalkohol u. 861 g Methylacrylat werden mit 20 g Hydrochinon u. 10 g *p*-Toluolsulfonsäure zum Sieden erhitzt. Nach Abdest. des azeotropen Methanol-Methylacrylat-Gemisches wird *n-Butylacrylat* bei 10—20 mm dest., Kp.<sub>10</sub> 39°, Kp.<sub>101-102</sub> 84 bis 86°, Kp.<sub>760</sub> ca. 145°; Ausbeute 500—600 g. (Org. Syntheses 26. 18—21. 1946.)

TROFIMOW 810

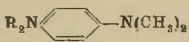
**Theodore D. Perrine**, *Di-n-butyl-n-propylamin*. *Di-n-butyl-n-propylamin* wurde erhalten a) durch Hydrolyse von  $\gamma$ -Di-*n*-butylaminopropyl-MgCl mit wss. HCl, b) durch Rk. von 2 Mol Di-*n*-butylamin mit 1 Mol *n*-Propyljodid im Rohr bei 120° (4 Std.); Kp.<sub>754</sub> 193°, Kp.<sub>8</sub> 73—75°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,7622, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4248. *Pikrat*, aus A. oder Ae., F. 115,8 bis 116,2°. (J. Amer. chem. Soc. 66. 312. Febr. 1944. Bethesda, Md., National Inst. of Health.)

HENSEL 910

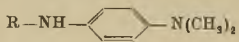
**Harry C. Murfitt und John C. Roberts**, *Die Reaktion zwischen Aminen und ungesättigten Verbindungen, die ein Halogen an einem der Äthylen-C-Atome enthalten*. 3. Mitt. *Einfluß einer  $\alpha$ -geminalen Dimethylgruppe*. (2. vgl. C. 1938. II. 1398.) Wie andere Verb. vom Typ RCH=CX·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> reagiert auch  $\alpha$ -Bromacrylsäureäthylester (I) mit stark bas. sek. Aminen unter gleichzeitiger Substitution u. Addition zu  $\alpha,\beta$ -Diaminopropionsäureestern, die zum Konstitutionsbeweis auch aus  $\alpha,\beta$ -Dibrompropionsäureester (II) synthetisiert werden. Bei  $\alpha$ -Brom- $\beta,\beta$ -dimethylacrylsäureäthylester (III) dagegen erfolgt bei der gleichen Rk. nur Substitution, die entsprechenden Diamine sind nur als Verunreinigungen nachzuweisen. Erklärt wird diese verminderte Reaktionsfähigkeit von III durch die Elektronendonorrwk. der geminalen Dimethylgruppe, die die Elektronendichte am  $\beta$ -C-Atom erhöht u. so die Rk. mit nucleophilen Reagenzien hindert. In Übereinstimmung damit steht die gesteigerte Reaktivität von III bei elektrophiler Addition, z. B. bei der Bromanlagerung. —  $\alpha$ -Bromacrylsäureäthylester (I), C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Br, Kp.<sub>15</sub> 63,5 bis 64°, aus dem Ag-Salz der Säure mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br; polymerisiert leicht. —  $\alpha,\beta$ -Dibrompropionsäureäthylester (II), Kp.<sub>757</sub> 215—218°, aus der Säure mit alkoh. HCl. —  $\alpha,\beta$ -Bis-[dimethylamino]-propionsäureäthylester, C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Kp.<sub>14</sub> 95—96°, aus II mit 4 Mol alkoh. NH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. oder aus I mit 3 Mol NH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg.; *Pikrat*, aus A. gelbe Prismen, F. 122—123° (Zers.); *Hexachloroplatinat*, orangefarbene Würfel, F. 190° (Zers.). —  $\alpha,\beta$ -Dipiperidinopropionsäureäthylester, C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Kp.<sub>13</sub> 175—176,5°, analog der vorst. Verb. aus I oder II bei 0° mit Piperidin in A.; bildet kein krist. *Pikrat*. —  $\alpha$ -Brom- $\beta,\beta$ -dimethylacrylsäureäthylester (III), C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Br, Kp.<sub>13</sub> 88—89°, aus  $\beta,\beta$ -Dimethylacrylsäureäthylester u. Br<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub> ( $\rightarrow$   $\alpha,\beta$ -Dibromisovaleriansäureäthylester, Kp.<sub>18</sub> 112—114°) u. Behandlung des Prod. mit Na in Alkohol. —  $\alpha$ -Piperidino- $\beta,\beta$ -dimethylacrylsäureäthylester, Kp.<sub>17</sub> 121—123° (unrein), aus III u. Piperidin in A.; *Hexachloroplatinat*, 2C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, orange Platten aus A., F. 183° (Zers.). —  $\alpha$ -Dimethylamino- $\beta,\beta$ -dimethylacrylsäureäthylester, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>18</sub> 76—78° (unrein), aus III u. alkoh. NH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; bildet ein hyroskop. *Hydrochlorid*. (J. chem. Soc. [London] 1944. 371—73. Aug. Nottingham, Univ., Coll.)

KRESSE 950

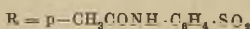
**S. Pickholz**, *Die Darstellung von 4-Aminophenylsulfonen*. 2. Mitt. *Die Reaktion zwischen 4-Acetamidobenzolsulfonsäure und aromatischen Nitroverbindungen*. (1. vgl. C. 1946. I. 1224.) Die Rkk. zwischen 4-Acetamidobenzolsulfonsäure (I) u. *p*-Nitrosodimethylanilin (II) bzw. *p*-Nitrosophenol (III) (Molverhältnis 2:1) werden genau untersucht. Bei der Umsetzung von I mit II entstehen — im Gegensatz zu der Anschauung von HINSBERG (vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 27. [1894.] 3259 sowie 29. [1896.] 2029) — vier verschied. Verb., u. zwar als Hauptprodd. 4-[Bis-(4'-acetamidobenzolsulfonyl)-amino]-*N,N*-dimethylanilin (IV) u. 2'-Dimethylamino-4-acetamido-5'-[4''-acetamidobenzolsulfonamido]-diphenylsulfon (V). Neben weiteren



IV



V



Umsetzungen der erhaltenen Prodd. wird ein Schema der Rk. von I mit II erörtert. — Die Rk. von I mit III liefert nur ein Prod., nämlich das Salz (bzw. die Molekülverb.) der 4-Acetamidobenzolsulfonsäure (VI) mit 5'-Amino-2'-oxy-4-acetamidodiphenylsulfon (VII).

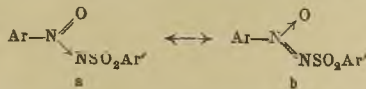
**Versuche:** 4-[4'-Acetamidobenzolsulfonamido]-*N,N*-dimethylanilin (VIII), C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S. Zugabe einer Suspension von I in A. + W. zu dem in verd. HCl gelösten Hydrochlorid von II bei 35—45°. Zusetzen von W. u. NH<sub>4</sub>OH bis zum p<sub>H</sub> 4—4,5 ergibt einen aus IV u. V bestehenden Nd.; nach Absaugen Alkalisieren des Filtrats mit NH<sub>4</sub>OH u.

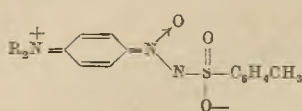


Digerieren des dabei erhaltenen Nd. mit A.; der Rückstand ergibt aus A. cremefarbene Kristalle, F. 193—195; VIII wird auch durch Einw. von 4-Acetamidobenzolsulfonylchlorid (IX) auf II in Pyridin erhalten. — 4-[Bis-(4'-acetamidobenzolsulfonyl)-amino]-N,N-dimethylanilin (IV), C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, a) Einw. von I auf das Hydrochlorid von II in W. u. (nach 4 Std.) Zusatz von Na-Acetat ergibt einen Nd., der nach Trocknung 1 Std. mit 10% ig. NaOH verrührt wird; der Rückstand wird mit A. ausgekocht u. ergibt aus Aceton + A. (1:2) Nadeln, F. 214—216° (Zers.); b) durch Einw. von IX auf VIII in 5% ig. NaOH + Aceton, F. 213—215°. — 4-[4'-Aminobenzolsulfonamido]-N,N-dimethylanilin (X), C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, a) durch Kochen von VIII mit 10% ig. HCl; b) durch 2std. Kochen von IV mit A. + 16% ig. HCl, nach Abtrennen der Sulfanilsäure Neutralisieren mit NH<sub>4</sub>OH u. Verrühren des Rückstandes mit 1,5% ig. NaOH, dann Neutralisation mit Essigsäure, aus 90% ig. A. Nadeln, F. 227—229°. — 2'-Dimethylamino-4-acetamido-5'-[4'-acetamidobenzolsulfonamido]-diphenylsulfon (V), C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, durch Ansäuern der alk. Mutterlaugen von IV mit verd. Essigsäure, aus A. Nadeln, F. 245—247°. — 4-Amino-2'-dimethylamino-5'-[4'-aminobenzolsulfonamido]-diphenylsulfon (XI), C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, a) durch Desacylierung von V, b) durch Einw. von I auf X in verd. HCl bei 50—60°, Zugabe von 10% FeCl<sub>3</sub> u. Entfernung des Nd., Neutralisieren des klaren Filtrats mit Na-Acetat u. Kochen des Ausgefällten mit A. + 10% ig. HCl, aus A. Nadeln, F. 195—198°. — 4,5'-Diamino-2'-dimethylaminodiphenylsulfon, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S, durch Erhitzen von XI mit 50% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 140—150° (1 Std.), nach Verdünnen mit W. Neutralisieren mit NaOH, aus A. Kristalle, F. 208—210°. — 5'-Dimethylamino-4-acetamido-2'-[4'-acetamidobenzolsulfonamido]-diphenylsulfon, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, durch Einw. von IX auf 2'-Amino-5'-dimethylamino-4-acetamidodiphenylsulfon (vgl. l. Mitt. l. c.) in Pyridin, aus 80% ig. A. schwach gelbe Nadeln, F. 234—235°. — 4-Amino-5'-dimethylamino-2'-[4'-aminobenzolsulfonamido]-diphenylsulfon, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, durch Desacylierung der vorst. Verb., aus Aceton + W. cremefarbene Kristalle, F. 218—220°. — 4-Amino-2,5(?)-bis-[4'-acetamidophenylsulfonyl]-N,N-dimethylanilin, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, a) durch Zugabe einer wss.-alkoh. Lsg. von I zu in 10% ig. HCl gelöstem 2'-Amino-5'-dimethylamino-4-acetamidodiphenylsulfon, dann langsames Zutropfen von 10% ig. FeCl<sub>3</sub>-Lsg. u. Kochen des Nd. mit A.; b) aus p-Amino-dimethylanilin, I u. FeCl<sub>3</sub>-Lsg. im Molverhältnis 1:2:4, aus 90% ig. A. gelbliche Nadeln, F. 276—278°. — 4-Amino-2,5(?)-bis-[4'-aminophenylsulfonyl]-N,N-dimethylanilin, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, a) durch Hydrolyse der vorst. Verb. mit 10% ig. HCl; b) vgl. Darst. von X [unter b]; ein beim Verrühren mit NaOH verbleibender kleiner Rückstand wird aus Aceton krist., gelblich-grüne Kristalle, F. 263—264°. Legg. in Aceton oder A. zeigen starke gelblich-grüne Fluorescenz. — Salz der 4-Acetamidobenzolsulfonsäure mit 5'-Amino-2'-oxy-4-acetamidodiphenylsulfon, C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, durch Zugabe von I zu einer Suspension von III in W., nach 1std. Erwärmen auf 85—90° Filtrieren u. Abkühlenlassen, aus W. Nadeln, F. 206—208° (Zers.). — 5'-Amino-2'-oxy-4-acetamidodiphenylsulfon (VII), durch Lösen der vorst. Verb. in NaOH u. Neutralisieren mit Essigsäure, aus A. Kristalle, F. 233—235°. — 4,5'-Diamino-2'-oxydiphenylsulfon, durch Hydrolyse des aus VI u. VII bestehenden Salzes mit HCl oder NaOH, aus Methanol Kristalle, F. 210—212° (J. chem. Soc. [London] 1946. 1058—62. Nov. Halebank, Widnes, Lancashire, Messrs. Ward, Blenkinsop & Co., Ltd., Entw.-Labor.)

HENKEL 1090

W. V. Farrar und J. Masson Gulland, Darstellung und Eigenschaften von Azoxysulfonen, sowie Beobachtungen über die Struktur von Diazotaten. Chloramin T (I) u. verwandte Verb. reagieren in Pyridin bei Zimmertemp. oder auf dem Wasserbad glatt mit arom. Nitrosoverb. unter Bldg. von „Azoxysulfonen“; so entsteht z. B. aus I mit Nitrosobenzol Phenyl-p-tolylazoxysulfon (II); die Rk. verläuft analog der von I mit Thioäthern, die zu Sulfiminen führt. Eigg. u. Rkk. dieser neuen Verbindungsklasse werden beschrieben. — Für die Azoxysulfone bestehen die beiden Resonanzformen a u. b, die Verb. sind daher ziemlich beständig, während Prodd. aus I u. Dimethylanilin, bei denen diese Resonanz nicht möglich ist, nicht gebildet werden (vgl. MANN u. POPE, J. chem. Soc. [London] 1922. 1052). Nitrosophenole (p-Nitrosophenol, 5-Nitroso-2-kresol) u. nicht tert. Nitrosoaniline (p-Nitrosoanilin, p-Nitrosomethylanilin) bilden mit I nur teerige bzw. tiefgefärbte amorphe Prodd.; als Grund nehmen Vf. an, daß diese Verb. in ihrer chinoiden Form u. daher anders mit I reagieren als die anderen Nitrosoderivv.; Chinon selbst gibt mit I ebenfalls braune, nicht identifizierte Substanzen. N-Nitrosoverb. (Phenylmethylnitrosamin) u. Azobenzol reagieren nicht mit I. — Azoxysulfone, die keine Dialkylaminogruppe enthalten, sind schwachgelb, lösen sich gut in organ. Lösungsmitteln u. schm. ohne Zers. zwischen 106—128°; in Ggw. einer p-Dialkylaminogruppe im Mol. dagegen zeigen die Verb. tiefe Farbe, geringe Löslichkeit in niedrigsd. Lösungsmitteln u. FF. von ~180° (Zers.). Grund dafür kann der Einfl. von polaren Resonanzformen





(s. nebenst. Formel) sein. Hierfür spricht auch, daß die Lsg. dieser Verb. in Säuren farblos ist. — Beim Erhitzen auf 180—200° zers. sich alle Azoxysulfone unter Bldg. von SO<sub>2</sub>. — II ist beständig gegen kalte konz. HNO<sub>3</sub> u. sd. verd. Säuren u. Alkalien sowie gegen Br<sub>2</sub> in CHCl<sub>3</sub>, es wird nur langsam von KMnO<sub>4</sub> oder K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> angegriffen. Struktur-

beweisend ist die Red. mit Zn u. Essigsäure zu *p*-Toluolsulfonsäurephenylhydrazid (F. 156°). Mit konz. Säuren u. Alkalien erfolgt Hydrolyse der Azoxysulfone. So konnten bei der Dest. von II mit 50% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Destillat Phenol, in der kalten Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Benzoldiazoniumsulfat u. in sd. 30% ig. KOH das Isodiazotat nachgewiesen werden; das Reaktionsprod. aus II u. wss.-alkoh. KOH kuppelt mit β-Naphthol. Vff. schließen aus diesem Verh., daß sich bei der Hydrolyse prim. ein *n*-Diazotat u. eine Sulfonsäure bildet; diese konnte bei Diphenylazoxysulfon nachgewiesen werden. Aus der Konst. der Azoxysulfone

folgt dann für die der *n*-Diazotate die ANGELISCHE Form [ArN=N]<sup>+</sup>-H<sup>+</sup>, eine sichere Entscheidung ist jedoch auf diesem Weg bisher nicht möglich, da auch während der Hydrolyse Wanderung des O-Atoms erfolgen kann.

Versuche: *Diphenylazoxysulfon*, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, gelbe Nadeln, F. 123° (95% ig. A.), durch Stehenlassen von Nitrosobenzol u. Chloramin B in Pyridin, dann 2std. Erhitzen im Wasserbad u. Verdünnen mit W.; analog dargestellt: *Phenyl-p-tolylazoxysulfon* (II), C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, gelbe Nadeln, F. 112—113° (95% ig. A.); *o-Tolyl-p-tolylazoxysulfon*, gelbe Prismen, F. 82°; *Di-p-tolylazoxysulfon*, gelbe Platten, F. 106°; *m-Nitrophenyl-p-tolylazoxysulfon*, gelbe Nadeln, F. 122,5—124°; *p-Phenetyl-p-tolylazoxysulfon*, gelbe Nadeln, F. 128—128,5°; *p-Dimethylaminophenyl-p-tolylazoxysulfon*, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, aus Bzl. u. A. purpurrote Prismen, F. 182° (Zers.); *p-Dimethylaminophenylphenylazoxysulfon*, bronzefarbige Nadeln, F. 175—176°; *p-Diäthylaminophenyl-p-tolylazoxysulfon*, rote Nadeln, F. 178—179° u. *m-Phenylbis-[p-tolylazoxysulfon]*, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, gelb aus Eisessig, F. 208° (Zers.) (J. chem. Soc. [London] 1944. 368—71. Aug. Nottingham, Univ., Coll.)

KRESSE. 1090

Melvin S. Newman, *Trifluoressigsäure als Kondensationsmittel*. Trifluoressigsäure (I) bewirkt die Kondensation von Essigsäureanhydrid (II) mit Anisol (III) zu *p*-Methoxyacetophenon, ohne daß Entmethylierung eintritt. Unter Berücksichtigung des zurückgewonnenen III beträgt die Ausbeute 91%.

Versuche: Ein Gemisch aus 15 g III, 14,8 g wasserfreier I u. 27 g II wurde 6 Std. lang auf 60—70° erwärmt u. sodann in W. gegossen. Vakuumdest. der organ. Schicht ergab 4,7 g (31%) III u. 13,1 g (63%) *p*-Methoxyacetophenon, Kp.<sub>15-16</sub> 134—137°; F. 30 bis 36°. — *Semicarbazone*, F. 195,6—197,0° korr.; Rohausbeute 76%. (J. Amer. chem. Soc. 67. 345—46. Febr. 1945. Columbus, O., Ohio State Univ.)

FORCHE. 1210

L. S. Fosdick und H. I. Barnes, *Einige Alkyl- und Alkylaminester der p-Fluorithiobenzoesäure*. Verschied. Alkyl-, Chloralkyl- u. Alkylaminester der *p*-Fluorithiobenzoesäure wurden dargestellt. Durch den Ersatz des Estersauerstoffs durch Schwefel ist die anästhet. Wrkg. der Verb. verringert u. ihre Toxizität erhöht.

Versuche: *p-Fluorithiobenzoesäure* (I), durch Zugabe von 32,5 g *p*-Fluorbenzoylchlorid (aus *p*-Fluorbenzoesäure mit SOCl<sub>2</sub>) zu einer mit H<sub>2</sub>S gesätt. Lsg. von 23,5 g KOH in 300 cm<sup>3</sup> A., Auflösen des Nd. in wenig W. u. Abscheidung der Säure mit konz. HCl; F. 36°; (Ausbeute) 86%. — Zur Darst. der Alkylester wurden 15 g I in einem Gemisch aus 10—15 cm<sup>3</sup> A. u. einer gesätt. alkoh. Lsg. von 5,6 g KOH gelöst, das jeweilige Alkylbromid in Überschuß zugegeben, die Mischung 2 Std. lang am Rückflußkühler gekocht, das ausgefallene KBr abfiltriert, den Überschuß an A. u. Alkylbromid im Vakuum abgedampft u. der Ester mit W. gewaschen u. im Vakuum destilliert. Die Darst. der Di-alkylaminoalkylester-Hydrochloride erfolgte durch 2std. Kochen von 10 g des Amins mit einem Gemisch aus 10 g Chloralkylester u. 15 cm<sup>3</sup> A., Gießen auf Eis + NaOH, Lösen der freien Base in Ae., Einleiten von HCl u. Reinigung durch Rekrystallisation aus absol. A. oder durch Fällung aus alkoh. Lsg. mit Äthyläther. Dargestellte Ester: *p*-Fluorithiobenzoesäureäthylester, Kp.<sub>73</sub> 224—225°; 76%. *n*-Propylester, Kp.<sub>6</sub> 108—110°; 93%. *n*-Butylester, Kp.<sub>3</sub> 130—133°; 80%. β-Chloräthylester, Kp.<sub>3</sub> 145—148°; 67%. Diäthylaminoäthylester-Hydrochlorid, F. 164—170°; 60%. Di-*n*-propylaminoäthylester-Hydrochlorid, F. 200—205°; 62%. Di-*n*-butylaminoäthylester-Hydrochlorid, F. 220—224°; 65%. γ-Brompropylester, Kp.<sub>1</sub> 165°; 20%. Diäthylaminopropylester-Hydrochlorid, F. 130°; 61%. Di-*n*-propylaminopropylester-Hydrochlorid, F. 157°; 65%. Di-*n*-butylaminopropylester-Hydrochlorid, F. 191°; 60%. (J. Amer. chem. Soc. 67. 335—36. Febr. 1945. Chicago, Ill., Northwestern Univ., Dental School, Chem. Dep.)

FORCHE. 1210

W. G. Christiansen und M. A. Dolliver, *o-Phenylendioxyessigsäure und ihr Äthylester*. Die Darst. der *o*-Phenylendioxyessigsäure gelang nur über den Ester durch Einw. von

Dichloressigester auf Brenzcatechin in absol. A. unter N<sub>2</sub> in Ggw. von 2 Mol Na. Ester, Kp.<sub>12.5</sub> 115—117°. Säure, durch Hydrolyse mit nNaOH, aus Ae./PAe., F. 107—108°. (J. Amer. chem. Soc. 66, 312, Febr. 1944, Brooklyn, N. Y., E. R. Squibb, Develop. Labor.)

HENSEL. 1250

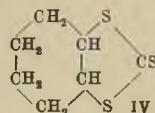
J. A. Wood und Lucile Cox, 2,5-Dioxy-p-phenylendiessigsäure. Die Darst. erfolgt aus p-Benzochinon u. Äthylcyanacetat über α,α'-Dicyan-2,5-dioxy-p-phenylendiessigsäurediäthylester (I), das mit HCl hydrolysiert wird. — Eine Lsg. von 54 g p-Benzochinon in 500 cm<sup>3</sup> 95%ig. A. u. 56 g Äthylcyanacetat wird gleichzeitig mit einer Lsg. von 100 cm<sup>3</sup> konz. NH<sub>4</sub>OH in 150 cm<sup>3</sup> W. zu einem Gemisch von 30 cm<sup>3</sup> Äthylcyanacetat, 100 cm<sup>3</sup> A. u. 25 cm<sup>3</sup> konz. NH<sub>4</sub>OH gegeben. Nach 1 Std. wird der rote Nd. von I abgetrennt. Ausbeute 36—41 g. — 36 g I werden mit einer Lsg. von 210 cm<sup>3</sup> konz. HCl in 190 cm<sup>3</sup> W. 20 Std. unter Rückfluß erwärmt. Nach Zugabe von 180 cm<sup>3</sup> W. wird das Gemisch mit 4 g Kohle behandelt. Die Diessigsäure scheidet sich bei 20° aus dem Filtrat aus. Nach Umkrst. aus 375 cm<sup>3</sup> heißem W. Kristalle, F. 233°; Ausbeute 15 g. (Org. Syntheses 26, 24—27, 1946.)

TROFMOW. 1250

Walter Nudenberg und Lewis W. Butz, 3,6-Epoxyzyclohexen aus Furan und Äthylen. 3,6-Epoxyzyclohexen (I), aus Äthylen (77—84 at) u. Furan (II) in Ggw. einiger Hydrochinonkristalle u. 6std. Erhitzen auf 150—155°; Ausbeute 5—8% vom verbrauchten II, Kp. 118—119°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4629. — Triazolinderiv. (III), C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub>, durch Mischen von Phenylazid mit I u. Stehen bei 0°, Nadeln aus Essigester, F. 166—167° (korr.). — Diacetylchinit: I wurde in Methanol hydriert (PtO<sub>2</sub>) u. die Fraktion vom Kp. 110—120° mit Acetanhydrid u. etwas ZnCl<sub>2</sub> 2 Std. gekocht; Aufarbeiten des mit W. abgeschiedenen Öls mit Ae.; aus wss. A., F. 102—103,6°. (J. Amer. chem. Soc. 66, 307—08, Febr. 1944. Beltsville, Md., Agriculture. Res. Administration.)

LEHMSTEDT. 1870

C. C. J. Culveron, W. Davies und K. H. Pausacker, Reaktionen von Äthylenoxyden. 1. Mitt. Darstellung von Äthylensulfiden und Trithiocarbonaten. Der Verlauf der exothermen Rk. zwischen Äthylenoxyden (I) u. Thioharnstoff (II) hängt von der Konst. der I ab. Vff. konnten durch Umsatz einfacher I unter milden Bedingungen (Temp. 15°) die monomeren Sulfide von Äthylen, Propylen, Chlorpropylen, Isobutylen u. Cyclohexen (III) in guter Ausbeute erhalten. Bei III konnte auch Thiocarbanilid als Sulfurierungsmittel angewandt werden, Verwendung von NH<sub>4</sub>- oder K-Rhodanid führte leicht zu Polymerisationen; günstig war hier die Anwendung von CH<sub>3</sub>OH als Lösungsmittel. Im Gegensatz zu der Angabe des D. R. P. 636 708 (C. 1936. II. 4739) konnte das Sulfid des Glycidols auf demselben Wege nicht erhalten werden, ebensowenig gelang eine Darst. des III-Selenids aus III-Oxyd u. KSeCN. — Cyclohexentrithiocarbonat (IV) u. analoge Verb. entstehen durch Rk. der entsprechenden Oxyde, Chlorhydrine oder Sulfide mit mindestens 2 Mol Alkalixanthogenat, auch hier ist eine sorgfältige Kontrolle der Rk. zur Vermeidung von Polymerisation erforderlich.



Versuche: Die Sulfide wurden durch Zusammengeben der I u. II in wss. Lsg. unter Kühlung oder aus den I mit Rhodaniden in methanol. Lsg. dargestellt. Cyclohexensulfid, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>S, Kp.<sub>16</sub> 67—68°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5309; 3-Chlorpropylensulfid, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>ClS, Kp.<sub>114</sub> 79—81°, Kp.<sub>760</sub> 138—139°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5280; Isobutylenulfid, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S, Kp.<sub>760</sub> 87°, n<sub>D</sub><sup>17</sup> 1,4661; Propylenulfid, Kp. 75—76°, n<sub>D</sub><sup>15</sup> 1,4780; Cyclohexentrithiocarbonat (IV), C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>S<sub>3</sub>, aus III-Oxyd mit einer Lsg. von KOH (2 Mol) in CH<sub>3</sub>OH u. CS<sub>2</sub>, gelbe Kristalle, F. 169°, auch aus Cyclohexensulfid oder 2-Chlorcyclohexanol. Bei der Rk. von III-Oxyd mit Perthiocarbonaten in CH<sub>3</sub>OH entstand neben IV eine Verb. vom F. 154,5—155,5°. — Analog wie IV dargestellt: Äthylentrithiocarbonat, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>S<sub>3</sub> (im Original C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sub>3</sub>; der Referent), gelbe Kristalle aus Bzl.-PAe., F. 36—37°; auch aus Äthylendithiol u. Xanthogenaten. — Styroltrithiocarbonat, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>S<sub>3</sub>, aus dem Oxyd u. Xanthogenat, gelbe Nadeln, F. 87—88°. — Tetramethyläthylentrithiocarbonat, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>S<sub>3</sub>, aus dem Oxyd u. K-Xanthogenat in CH<sub>3</sub>OH während 3 Wochen bei 36°, gelbe Kristalle aus A., F. 156°. (J. chem. Soc. [London] 1946, 1050—52, Nov. Melbourne, Univ.)

KRESSE. 1890

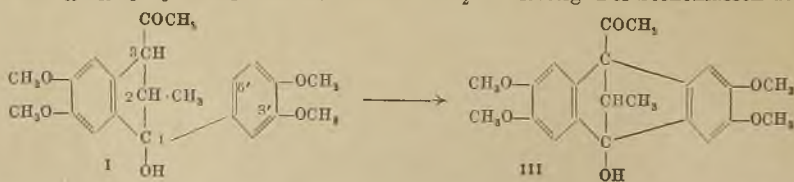
R. P. Barnes, S. R. Cooper, Victor J. Tulane und Harold Delaney, Die Acetylierung von einigen Desoxybenzoinen. Die Isomerisation von gemischten Benzoinen erfolgt wahrscheinlich über die Zwischenstufe eines unbeständigen Endiols. Im Rahmen der Unters. des Mechanismus dieser Rk. (vgl. auch BARNES u. TULANE, C. 1942. I. 481) haben Vff. jetzt die Enolacetate folgender Desoxybenzoine (I) dargestellt: Desoxybenzoin (II), *ms*-Benzyl- (III), *p*-Oxy- (IV), *p'*-Oxy- (V), *p,p'*-Dimethoxy- (VI), *ms*-Phenyl- (VII), 2,4,6,2'.4'.6'-Hexamethyl- (VIII) (Desoxyresitoin), *p*-Methoxy- (IX), *p'*-Methoxy- (X), *p'*-Nitro- (XI) u. *p'*-Aminodesoxybenzoin (XII). Die I wurden dazu mit 2 Teilen frischgeschmolzenem K-Acetat u. zur Lsg. ausreichender Menge Acetanhydrid am Rückfluß

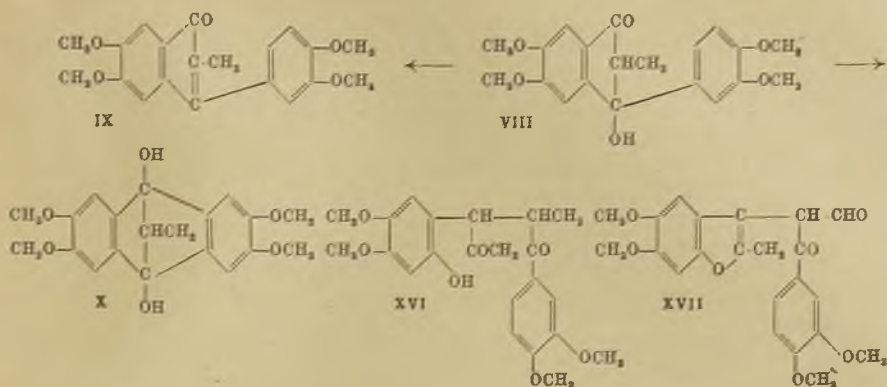
erhitzt u. die in W. ausfallenden Enolacetate aus Methanol umkristallisiert. Die Leichtigkeit der Bldg. der Enolacetate wurde durch die Zeit gemessen, die zum vollkommenen Umsatz nötig war. ½ Std. war benötigt bei V, X, XI u. XII, 1 Std. bei II, VI u. VII, 4 Std. bei IV, VIII u. IX, 6 Std. bei III. Vff. erklären ihre Ergebnisse durch Einfl. der Substituenten auf Methylen- u. Carbonyl-C-Atom. Bei relativer Negativierung des Methylbenzyl-C-Atoms gegenüber dem Carbonyl ist die Neigung zur Enolisierung gering (p-Methoxygruppe in IX), die p-ständige Hydroxylgruppe in IV hat danach keinen größeren Einfl. auf die Enolisierung als H. Wird dagegen das Methylen-C-Atom positiviert, erfolgt die Enolisierung leicht (p'-ständige Oxy- bzw. Methoxygruppe in V u. X). Bei VI heben sich die beiden Einflüsse auf, die Verb. ist daher ebenso leicht acetylierbar wie II. p'-NO<sub>2</sub>- u. p'-NH<sub>2</sub>-Gruppen üben beide aktivierenden Einfl. aus. Weder ster. Hinderung noch Hinderung der Enolisierung durch Substitution am ms-C-Atom sind in allg. sehr wirksam (VII, VIII), bei *ms*-Methyldeoxybenzoin erfolgt jedoch auch bei 37std. Kochen keine Acetylierung. — Die Bedeutung der Ergebnisse für die Erklärung der Isomerisation gemischter Benzoinen wird kurz besprochen, sie erklären die leichte Umlagerung von  $\alpha$ -p-Bis-dimethylamino-p'-chlorbenzoin in das  $\beta$ -Isomere, stehen aber nicht in Übereinstimmung mit der einseitigen Umlagerung von *rac*-4'-Dimethylaminobenzoin in *rac*-4-Dimethylaminobenzoin (M. LUIS, J. chem. Soc. [London] 1932. 2547). — Enolacetat von II, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>, gelbe Nadeln, F. 101°; Enolacetat von III, C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, Nadeln, F. 70°; Enolacetat der Acetylverb. von IV, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, F. 109°. Enolacetat der Acetylverb. von V, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, cremefarbene Nadeln, F. 119°; Enolacetat von VI, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, F. 90°; Enolacetat von VII, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, F. 104°, Enolacetat von VIII, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>, F. 106°; Enolacetat von IX, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, F. 88°; Enolacetat von X, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, gelbe Nadeln, F. 86°; Enolacetat von XI, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N, gelbe Nadeln, F. 107°; Enolacetat der Acetylverb. von XII, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N, cremefarbene Nadeln, F. 137°. — In saurem Medium werden alle Enolacetate leicht zu den I hydrolysiert. (J. org. Chemistry 8. 153—58. März 1943. Washington, Howard Univ.) KRESSE. 2380

Oliver Grummitt, Allen Buck und Richard Egan, Di-[p-chlorphenyl]-essigsäure. Die Darst. erfolgt durch Einw. von KOH auf 1.1-Di-[p-chlorphenyl]-2.2.2-trichloräthan (DDT) in Diäthylenglykollösung. — Ein Gemisch von 400 cm<sup>3</sup> Diäthylenglykol u. 49,5 g DDT wird mit einer Lsg. von 63 g KOH in 35 cm<sup>3</sup> W. 6 Std. auf 134—137° unter Rückfluß erhitzt, das Reaktionsgemisch nach Abkühlen in 1 Liter kaltes W. gegossen u. das Filtrat nach Abtrennen des Unlöslichen mit 20% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert. Die bei 0—5° sich abscheidende Di-[p-chlorphenyl]-essigsäure wird aus 95% ig. A. umkrist., F. 164—166° Ausbeute 25—26 g; daneben als Zwischenprod., 1.1-Di-[p-chlorphenyl]-2.2-dichloräthylen, aus A., F. 86,5—88°; Ausbeute 39,5 g. (Org. Syntheses 26. 21—23. 1946.)

TROFIMOW. 2410

Alexander Müller, Magda Hauer, Lajos Toldy und Zoltan van Raes, Zum Abbau des Diisohomogenols (Bis-[propenylphenoläther]). II. Mitt. (10. vgl. C. 1945. II. 1733.) Vff. untersuchten unter variierten Bedingungen den Verlauf des oxydativen Abbaus des Oxyoxodiisohomogenols (I) (vgl. auch 8. Mitt., C. 1945. I. 1011) sowie die Eigg. u. Rkk. der Zwischenprod., die bei der Oxydation entstehen. — Aus I-Sulfat (Ia) in 30% ig. Essigsäure bildet sich mit wss. CrO<sub>3</sub> 2.3.6.7-Tetramethoxy-10-acetyl-9.10-endoäthyliden-9.10-dihydroanthranol-(9) (III), C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>, Prismen, F. 196—197° (A.); III entsteht wahrscheinlich durch Selbstkondensation des aus I zunächst gebildeten, nichtisolierten 1.3-Dioxy-3.1-oxodiisohomogenols (II). In II ist das 6'-ständige -Atom durch die 3'-Methoxygruppe gelockert, es wird leicht zusammen mit der OH-Gruppe am C<sub>(3)</sub> als W. abgespalten. Ähnlich geht das Indanon VIII bei der Wasserabspaltung mit Säuren nicht nur in IX, sondern auch in Dihydroanthracenderivv. wie X über. — Strukturbeweis für III: a) Bldg. von Carbeniumsalzen mit Mineralsäuren unter Abspaltung der Acetylgruppe, isoliert als 2.3.6.7-Tetramethoxy-9.10-endoäthyliden-9.10-dihydroanthranylumsulfat, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>S, Trihydrat (IV b), ziegelrote Schuppen, F. 178—179°, aus 1 g III u. 10 cm<sup>3</sup> Eisessig mit 1 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Tetrahydrat, F. 172°, analog mit 0,5 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Bei IV b erfolgt mit CH<sub>3</sub>OH Solvolyse zu 2.3.6.7-Tetramethoxy-9.10-endoäthyliden-9.10-dihydroanthranol-(9) (IV a), C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>, grüngelbe Nadeln, F. 185° (Dioxan-W.). — b) Verlauf der Bromierung u. der Solvolyse der Reaktionsprod.: 9.10-Dibrom-2.3.6.7-tetramethoxy-9.10-endo-[ $\alpha$ -bromäthyliden]-9.10-dihydroanthracen (Va), C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, wenig haltbar, aus III u. Br<sub>2</sub> in Eisessig. Bei Stehenlassen der Re-

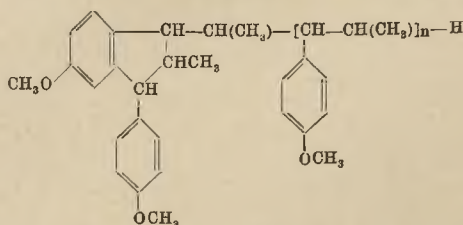




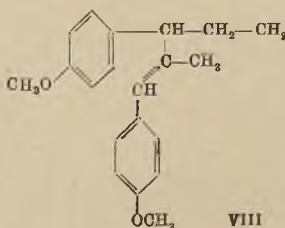
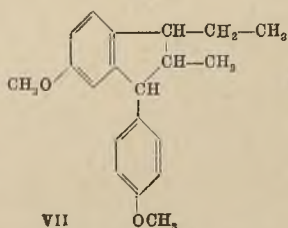
aktionslsg. mit Methanol krist. 2.3.6.7-Tetramethoxy-9.10-endoäthylen-9.10-dihydroanthradiol,  $C_{20}H_{20}O_6$ , Nadeln aus Milchsäureester, F. 188—189°, aus. — Die 9- u. 10-Br-Atome sind salzartig gebunden u. werden leicht hydrolysiert, mit Methanol entsteht 9.10-Dioxy-2.3.6.7-tetramethoxy-9.10-endo-[ $\alpha$ -bromäthyliden]-9.10-dihydroanthracen (Vb),  $C_{20}H_{21}O_6Br$ , Prismen aus PAe., F. 150—151° (Zers.). Das Br-Atom in Vb wird erst beim Kochen mit 90%ig. A. ausgetauscht: 9.10-Dioxy-2.3.6.7-tetramethoxy-9.10-endo-[ $\alpha$ -oxyäthyliden]-9.10-dihydroanthracen (Vc),  $C_{20}H_{22}O_7$ , F. 143°; mit  $H_2SO_4$ -Eisessig tiefrote Färbung u. Ausscheidung eines Carbeniumsulfats. — c) Verh. gegen Alkalien: Abspaltung von W. u. Ersatz der  $CH_2CO$ -Gruppe durch Hydroxyl bei Behandlung mit 2n  $NaOCH_3$ -Lsg. in Dioxan in der Kälte, es entsteht so aus III 2.3.6.7-Tetramethoxy-9.10-endoäthylen-9.10-dihydroanthranol-(9) (VI),  $C_{20}H_{20}O_6$ , hellgelbe Nadeln aus Propanol, F. 210—214°. Bei Rk. von III mit Na in n-Butanol in der Hitze ist VI nur Zwischenprod., das erneut W. anlagert zu 2.3.6.7-Tetramethoxy-9.10-endo-[ $\alpha$ -oxyäthyliden]-9.10-dihydroanthranol-(9) (VII),  $C_{20}H_{22}O_6$ , aus 60%ig. Essigsäure goldgelbe Platten, F. 226—227°. — Bei der Weiteroxydation von III mit wss.  $CrO_3$  in Dioxan-Eisessig im Wasserbad wird 2.3.6.7-Tetramethoxy-10-acetylanthron (XI),  $C_{20}H_{20}O_6 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ , aus Xylol, F. 235—236°, erhalten; die endo-Äthylidengruppe ist also leicht herauspaltbar. Das beweist die Bldg. von XI aus IVa, durch Rk. mit  $H_2O_2$  u.  $NaOCH_3$  in Dioxan u. aus VII mit alkal.  $H_2O_2$ . Aus I wird XI durch Oxydation mit konz.  $HNO_3$  in Eisessig gebildet, aus Ia durch Rk. mit  $CrO_3$  in 24%ig. Essigsäure auf dem Wasserbad; daneben entsteht bei der letzten Rk. 1-Oxy-5.6-dimethoxy-2-methyl-1-[3.4-dimethoxyphenyl]-indanon-(3) (VIII), 5.6-Dimethoxy-2-methyl-1-[3.4-dimethoxyphenyl]-indenon-(3) (IX), 2.3.6.7-Tetramethoxy-10-oxy-10-acetylanthron-(9) (XIV) u. Tetramethoxyanthrachinon (XV). XIV,  $C_{20}H_{20}O_7$ , Plättchen aus Essigester-PAe., F. 325° (Rotfärbung bei 200°); entsteht auch aus XI in Eisessig mit 10%ig.  $H_2O_2$  auf dem Wasserbad; Oxydation von XI in Eisessig mit konz.  $HNO_3$  oder von XIV mit  $Ketoreagenzien$  führt zu XV, goldgelbe Nadeln aus Diamylphthalat, F. 344°; bei XI bildet sich als Nebenprod. bei der Rk. ein Dihydrobis-[4.5-dimethoxysalicylid],  $C_{12}H_{18}O_8$ , Nadeln aus Dioxan-W., F. 205°. — Analog III bildet XI mit konz.  $H_2SO_4$  2.3.6.7-Tetramethoxyanthranylum-sulfat (XII),  $C_{18}H_{18}O_8S \cdot \frac{1}{2} H_2O$ , kirschröte Büschel, F. 175—178°, wenig beständig; XII geht mit A. über in 2.3.6.7-Tetramethoxyanthron (XIII),  $C_{18}H_{18}O_5$ , gelbe Nadeln, F. 175—176°. — Der oxydative Abbau von Ia mit  $H_2O_2$  geht über das [ $\alpha$ -Oxyveratryl- $\beta$ -veratroylpropyl]-methylketon (XVI),  $C_{22}H_{26}O_7$ , F. 129° (A.) (vgl. 7. Mitt., C. 1945. I. 1010). XVI wird in Eisessig von verd.  $HNO_3$  oder von  $CrO_3$  oxydiert zu 5.6-Dimethoxy-2-methyl-3-[formylveratrylmethyl]-cumaron (XVII),  $C_{22}H_{22}O_7$ , aus A. goldgelbe Prismen, F. 147—148°, dessen Konst. Vff. beweisen; Semicarbazon, hellgelbe Nadeln, F. 198—199°; Phenylhydrazon  $C_{25}H_{28}O_6N_2$ , aus XVII u.  $C_6H_5NHNH_2$  bei 50—60° in A., Prismen; mit 2-Methyl- $\alpha$ -naphthochinon wird ein dunkelbrauner Farbstoff gebildet, F. 268°. — 5.6-Dimethoxy-2-methyl-3-[formylveratrylmethyl]-cumaron, (XIX),  $C_{22}H_{24}O_7$ , Nadeln aus A., F. 151—152° aus XVII durch Hydrierung in Eisessig in Ggw. von Pd-Tierkohle oder durch Rk. mit Phenylhydrazin in sd. Wasserbad; Semicarbazon,  $C_{23}H_{27}O_6N_2$ , Nadeln, F. 123—124° — Phenylhydrazon,  $C_{28}H_{30}O_6N_2$ , Nadeln, F. 193—195°. — XVII wird durch methanol.  $NaOCH_3$ -Lsg. gespalten zu Veratryrsäure u. 5.6-Dimethoxy-2.3-dimethylcumaron (XVIII),  $C_{12}H_{14}O_5$ , Nadeln aus A., F. 102—103°; Pikrat, violettbraune Nadeln aus A., F. 112—114°; die gleichen Prodd. bilden sich auch bei Behandlung von XIX mit konz.  $H_2SO_4$ , XVII verharzt bei der gleichen Reaktion. — XIX wird durch  $CrO_3$  abgebaut zu Veratryrsäure u. 3-Oxy-5.6-dimethoxy-2-methylcumaron, goldgelbe Plättchen, F. 128—130°. — Zum Vgl. mit den Reaktionsprodd. aus XVI bestimmten Vff. die Daten von Derivv. seines Cyclisierungs-

prod., 6.7.3'.4'-Tetramethoxy-3-methyl-4-acetylflavanol-(2), C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub>, aus A., F. 94—95°; Semicarbazon, C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, Nadeln, F. 126—128°; Phenylhydrazon, F. 210°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 77. 766—77. 1944. Budapest, Univ.) KRESSE. 2650

Alexander Müller, Lajos Toldy und Zoltan van Racz, Über Metanethol und die Struktur der Polyanethole (Bis-[propenylphenoläther]). 12. Mitt. (11. vgl. vorst. Ref.) Durch eindeutige Synth., ausgehend vom 6-Methoxy-2-methylindanon-(1) (I), wurde die Konst. von Metanethol (VII) bestimmt; danach ist VII 6-Methoxy-2-methyl-3-äthyl-1-[p-methoxyphenyl]-indan. Diese Struktur steht in gewissem Gegensatz zu der von STAUDINGER u. DREHER (Liebigs Ann. Chem. 591. [1935.] 73) angenommenen Konst. der Polyanethole. Vff. untersuchten daher Polyanetholpräpp. u. konnten nach dem C-Methylbestimmungs-



verf. von KUHN u. L'ORSA (Z. angew. Chem. 44. [1931] 847.) in den Prodd. CH<sub>3</sub>-Seitenketten nachweisen; Doppelbindungen waren jedoch in den Polyanetholen nicht vorhanden, wie Hydrierungsverss. mit größeren Mengen bewiesen. Vff. stellen daher obenst. Formel für die Polymeren auf, bei der nur eventuelle Verzweigungen der Kette nicht zum Ausdruck kommen.



VII VIII

Verzweigungen der Kette nicht zum Ausdruck kommen. Versuche: *p*-Methoxy- $\alpha$ -methylzimtsäure, F. 154°, aus Anisaldehyd, Propionsäureanhydrid in Ggw. von Na-Acetat im Rohr bei 170—190° während 24 Std.  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -[*p*-methoxyphenyl]-propionsäure, Nadeln, F. 40°, Kp.<sub>18</sub> 308°, aus der vorst. Verb. durch Hydrierung in A. bei Ggw. von Pd-Tierkohle; Chlorid, Kp.<sub>23</sub> 167°, aus der Säure mit SOCl<sub>2</sub>; 6-Methoxy-2-methylindanon-(1) (I), Kp.<sub>10</sub> 143°, aus dem Chlorid in CS<sub>2</sub> mit AlCl<sub>3</sub>; Semicarbazon, Nadeln, F. 216°. — 1-Oxy-6-methoxy-2-methyl-1-[*p*-methoxyphenyl]-indan (II), rotgelbes Öl, aus I u. *p*-Anisyl-MgBr in Äthyläther. 6-Methoxy-2-methyl-1-[*p*-methoxyphenyl]-indan (III), C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, Nadeln aus A., F. 100—101°, durch Kochen von II mit Acetanhydrid u. Hydrierung des Reaktionsproduktes. III wird in Eisessig mit CrO<sub>3</sub> (2 Atome O/Mol. III) zu 1-Oxy-6-methoxy-2-methyl-1-[*p*-methoxyphenyl]-inden-(2) (IV), C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, Platten aus A., F. 141—142°, oxydiert; werden 6 Atome O/Mol. III angewandt, so entsteht 1-Oxy-6-methoxy-2-methyl-1-[*p*-methoxyphenyl]-indanon-(3) (V), C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, Nadeln aus A., F. 116 bis 117°, das sich auch durch Weiteroxydation von IV bildet; Semicarbazon, Nadeln, F. 135°. — 6-Methoxy-2-methyl-1-[*p*-methoxyphenyl]-indanon-(3) (VI), C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, orangefelbe Nadeln aus A., F. 132°, aus V mit 2n NaOCH<sub>3</sub>-Lsg. oder mit Eisessig-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Phenylhydrazon, hellgelbe Nadeln, F. 141°. — 6-Methoxy-2-methyl-3-äthyl-1-[*p*-methoxyphenyl]-indan (VII), C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, Nadeln aus A., F. 137—138°, aus VI mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr in Ae., sofortige Zers. mit NH<sub>4</sub>Cl u. Aufnahme in Ae. u. Kristallisation aus A., dabei krist. mitentstandenes III aus. Bei Dehydratation des Prod. aus den III-Mutterlaugen mit Acetanhydrid u. Hydrierung des Reaktionsprod. in A. wird VII erhalten; Dibromderiv. C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, aus VII in Eisessig mit Br<sub>2</sub>, Nadeln, F. 138—139°; Diniterderiv. C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus VII in Eisessig mit konz. HNO<sub>3</sub>, gelbe Nadeln, F. 191°. VII entsteht auch aus Isoanethol (VIII) mit TiCl<sub>4</sub> bei Raumtemperatur. (Ber. dtsh. chem. Ges. 77. 777—83. 1944.) KRESSE. 2650

W. Palmer Wynne, 1.2.3.4-Tetrachlornaphthalin. Vf. zeigt, daß das von TURNER u. WYNNE (C. 1942. I. 2256) beschriebene Tetrachlorderiv. des Naphthalins mit dem von V. BRAUN u. Mitarbeiter (Ber. dtsh. chem. Ges. 56. [1923.] 2337) aufgefundenen 3.4.5.6-Tetrachlornaphthalin (I) ident. ist. Bei der Bldg. von 1'.2'.3'.4'-Tetrachlorotetralin (II) führenden erschöpfenden Chlorierung von Tetralin ist die Zugabe von Jod wesentlich. — Tetrachloridibromtetralin (III), C<sub>10</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, durch Einw. von Br<sub>2</sub> auf II in sd. Essigsäure, Prismen, F. 146°. Das aus III gewonnene I gibt mit HNO<sub>3</sub> bei 210° unter Druck 3.4.5.6-Tetrachlorphthalsäure. — 1.2.6-Trichlornaphthalin, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub>, durch Einw. von Cl<sub>2</sub> auf 2.6-Dichlornaphthalin in Chlf., Kristalle, F. 92°; geringe Ausbeute. (J. chem. Soc. [London] 1946. 61. Jan. Cambridge, Univ., Chem. Labor.) HENKEL. 2700

L. Chas. Raiford und Harlan B. Freyermuth, Die Einwirkung von Thionylchlorid auf Urethane. Bei der Einw. von SOCl<sub>2</sub> (I) auf Äthyl- oder *n*-Butylcarbamate (II) erhält man neben etwas Cyanursäure (III) die entsprechenden Allophanate. Als Zwischenprod. nehmen Vff.

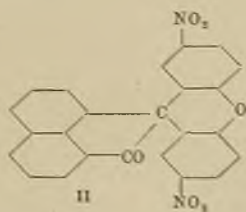
den von der Enolform von II abgeleiteten *Chlorsulfinsäureester* HN : C(OR) · OSOCl an, der in SO<sub>2</sub>, RCl u. *Cyansäure* zerfällt. Letztere kann sich dann unter Allophanatbildung, an unverändertes II anlagern oder zu III polymerisieren. — Bei der Einw. von I auf  $\alpha$ -Naphthylurethan (IV) bei 0° erfolgt Chlorierung am Ring in 4-Stellung, im Falle des  $\beta$ -Naphthylurethans (V) in 1-Stellung. Bei der Rk. zwischen V u. I konnte der instabile *2-Naphthyliminochlorsulfinsäureäthylester* (VI) isoliert werden. — Während *Phenylurethan* (VII) mit I *1,3-Diphenyluretidion* ergibt, setzen sich Verbv. vom Typ VII mit negativen Substituenten im Kern nicht mit I um. Verbv. vom Typ VII mit Alkylsubstituenten im Kern geben mit I harzartige Produkte.

**Versuche:** *n-Butylallophanat*, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, durch Kochen einer Benzollsg. von I u. II (Molverhältnis 1 : 0,2), nach Abfiltrieren von wenig III Abdest. des Lösungsm., aus Bzl. Nadeln, F. 149—150°; (Ausbeute) 51%. — *2-Naphthyliminochlorsulfinsäureäthylester* (VI), C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NClS. V wird unter Kühlung mit Eis + NaCl in II gelöst u. 36 Std. im Eisbad stehengelassen, nach Entfernen der Gase im Vakuum Absaugen u. Waschen mit Ae., orangefarbene Nadeln, F. 133—134°; 20%. Langsame Zers. unter SO<sub>2</sub>-Entw.; Kochen von VI mit A. u. Verdünnen mit W. ergibt V. — *1-Chlor-2-naphthylaminoäthylcarbonat*, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>NCl, aus dem Filtrat von VI nach Verjagen von I im Vakuum, aus Methanol oder A. seidige Nadeln, F. 94—95°; 56%. — *1-Chlor-1-naphthylaminoäthylcarbonat*, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>NCl durch Einw. von I auf IV unter Kühlung mit Eis + NaCl, nach 36 Std. Absaugen u. Zugabe von PAe. zu dem Filtrat, aus verd. Methanol Blättchen, F. 143—144°; 17%. (J. org. Chemistry 8. 174—78. März 1943. Iowa City, State Univ. of Iowa, Organ.-Chem. Labor.)

HENKEL. 2700

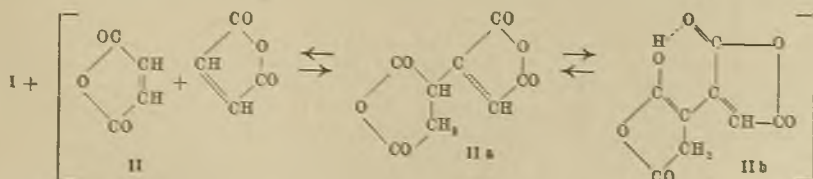
**Ille Matei und Elena Cocea, Kondensation von o- und p-Nitrophenol mit Acenaphthenchinon.** Die Kondensationen von Acenaphthenchinon (I) mit o- bzw. p-Nitrophenol werden beschrieben.

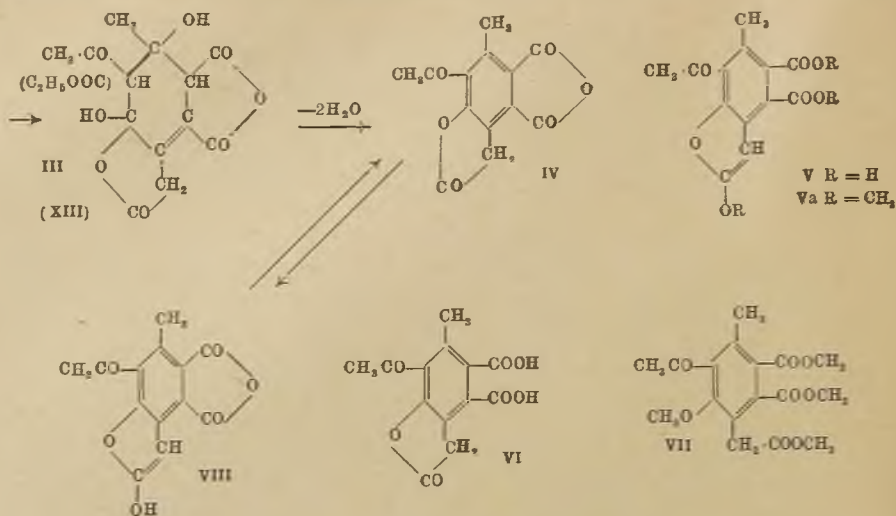
**Versuche:** *Anhydro-1,1-bis-[5-nitro-2-oxyphenyl]-2-oxoacenaphthen* (II), C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, durch Erhitzen von I mit überschüssigem p-Nitrophenol sowie konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Eisessig, Absaugen nach Erkalten, aus Aceton + Eisessig glänzende Nadeln, F. 323—324° — *1,1-Bis-[3-nitro-4-oxyphenyl]-2-oxoacenaphthen*, C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, durch Erhitzen von I mit viel o-Nitrophenol u. viel konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf dem Wasserbad, Reinigung durch Wasserdampfdest., Lösen in NaOH u. Ausfällen mit verd. HCl, amorphes gelbliches Pulver, F. 120—125°. (Ber. dtsch. chem. Ges. 77. 714—17. 1944. Cernauti, Rumänien, Polytechnikum „Gh. Asachi“, Labor. für organ. Chem.)



HENKEL. 2750

**Endre Berner, Eine neue Synthese mit Maleinsäureanhydrid.** Acetylaceton (I) u. verwandte Verbv. sollten als Dienole mit Maleinsäureanhydrid (II) nach der DIELS-ALDER-Rk. Addukte geben. Vf. fand, daß sich bei der Rk. 2 Mol. II mit 1 Mol. I zu einer Verb. III zusammenlagern, deren Konst. durch folgenden Abbau bewiesen wird: III verliert bei Behandlung mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 Mol. W. u. geht in ein Isocumaronderiv. IV über, das bei Aufspaltung von Lacton- u. Säureanhydridring sowie Decarboxylierung *p-Xylenol* liefert. III wie IV sind leicht enolisierbar, wie die Methylierung mit Diazomethan u. Färbungen mit FeCl<sub>3</sub> sowie mit Alkalien zeigen, bei III erfolgt die Enolisierung in 2 Stufen. In gleicher Weise wie I reagiert auch Acetessigeste mit II, das Addukt zeigt die gleichen Eigg. wie III. — Zur Erklärung der anomalen Rk. von II mit 1,3-Dioxoverbb. nimmt Vf. die Bldg. von Doppelmoll. (IIa) an, deren Enolform (IIb) durch Alkalizusatz zu Lsgg. von II in Dimethylacetessigeste, Malonester u. ähnlichen Stoffen am Auftreten von roten—braunen Färbungen erkannt werden kann. — III, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>, aus I u. II bei 75° während 2 Wochen, aus Äthylacetat, F. 180° (Zers.); *Monohydrat*, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>9</sub>, aus W., F. 195°; III wird durch Soda erst gelb, dann violett gefärbt. *Enoldimethyläther* IIIa, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>, aus III u. Diazomethan in Ae., F. 148—150°; aus der Mutterlauge von IIIa durch Auflösen in CH<sub>3</sub>OH u. Behandlung mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Verb. C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub>,



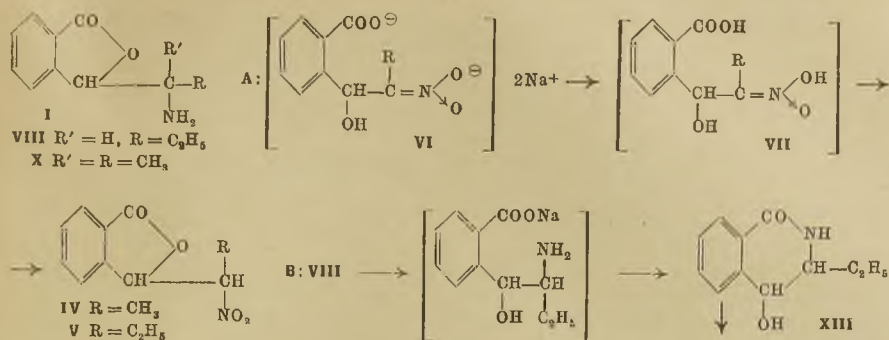


aus A., F. 109°. — *Trimethoxyverb.* C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub>, aus IIIa durch Lösen in Methanol u. Behandlung mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Prismen oder Nadeln aus Methanol, F. 146°. — IV, C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>, durch Lösen von III in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unterhalb 40°, Nadeln aus Toluol, F. 217—218°; mit NaOH dunkelrote Färbung, die in gelb übergeht. — *Dicarbonsäure* V, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>, aus der Alkalilsg. von IV durch Zusatz von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach Gelbwerden, gelbe Kristalle aus W., F. 160°; daneben Isomeres VI, F. 176°. — *Dimethoxyverb.* von V u. VI, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>, aus V oder VI mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 148—150°. Verb. VII, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>, durch Lösen der vorst. Verb. in Methanol u. Rk. mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus PaE., F. 74°. — *Enolmonomethoxyverb.* von IV (VIII), C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>, aus IV mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> in Ae., aus Bzl., F. 198°. — *7-Acetyl-2-methoxy-6-methylbenzofuran-4.5-dicarbonsäuredimethylester* (Va), C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>, aus VIII durch Verseifen mit Methanol, Kristalle, F. 137°. *Monobromverb.* C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>Br, aus Va in CCl<sub>4</sub> mit Br<sub>2</sub>, Sirup. — *6-Methylisocumaron-4-carbonsäure* (IX), C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, aus IV mit HJ u. rotem P, aus A., F. 249°; *Methylester*, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, aus A., F. 164°. Beim Lösen von IX in Alkali entsteht grüne Fluorescenz, nach Ansäuern fällt *5-Oxy-3-carboxy-p-tolylessigsäure* (X), C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, aus W., F. 249°; *Dimethylester*, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, wird klar bei 88°, F. nicht scharf. — *3-Carbomethoxy-5-methoxy-p-tolylessigsäuremethylester*, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, durch vollständige Methylierung von X mit Dimethylsulfat u. NaOH, aus A., F. 82°; *Methoxysäure* (XI), C<sub>11</sub>O<sub>12</sub>O<sub>5</sub>, aus der vorst. Verb. mit NaOH, aus wss. Methanol, F. 206°. — Durch Decarboxylierung des Na-Salzes von X mit Ca(OH)<sub>2</sub> entsteht *p-Xylenol*, F. 75,5°. — *2-Methoxy-4.6-dicarboxyphenyllessigsäure* (XII), C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>, aus XI mit KMnO<sub>4</sub>, Prismen oder Nadeln aus W., F. 242°; *Trimethylester*, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>, aus PaE., F. 94°. — *Isocumaron-4.6-dicarbonsäure*, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>, aus XII mit HJ u. rotem P, Kristalle, kein F. — *3-Methoxybenzol-1.2.5-tricarbonsäure*, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>, aus XII mit HNO<sub>2</sub>, aus Eisessig, F. 252°; *Trimethylester*, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>, aus A., F. 144°; *Anhydrid*, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>, F. 254°. — *Addukt* XIII, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>9</sub>, aus II u. Acetessigester, aus Äthylacetat, F. 157°; mit Soda violette Färbung. — *7-Carbäthoxy-6-methylisocumaron-4.5-dicarbonsäureanhydrid* (XIV), C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>, durch Dehydratisierung von XIII mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aus Bzl., F. 180°; dunkelrote Färbung mit Alkali. — Durch Behandlung von XIV mit HJ u. rotem P entsteht IX u. *3-Oxy-2.5-dicarboxy-p-tolylessigsäure* C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>, aus wss. A., F. 295°, daraus durch Sublimation im Hochvakuum *6-Methylisocumaron-4.7-dicarbonsäure*, C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>. (J. chem. Soc. [London] 1946. 1052—58. Nov. Blindern/Oslo, Univ.)

KRESSE. 3061

Glenn E. Ulyot, John J. Stehle, Charles L. Zirkle, R. L. Shriner und Frank J. Wolf, *Analgetica*. I. Mitt. *Aminophthalidylalkane*. Da Aminophthalidylalkane (I) die Struktur der Benzoesäureaminoalkylester u. der Phenyläthylamine in einem Mol. enthalten, wurde durch Kondensation von o-Carboxybenzaldehyd (II) mit Nitroverb. u. katalyt. Red. der erhaltenen Nitroderiv. eine Reihe I dargestellt (vgl. auch RODIONOW u. KAGAN, Ber. dtsch. chem. Ges. 57. [1924.] 1442, u. DEY u. SRINIVASAN, C. 1937. II. 2171.) *1-Nitro-1-phthalidyläthan* (IV) u. *1-Nitro-1-phthalidylpropan* (V) fallen bei dieser Rk. als Öle an, die nach längerem Stehen kristallisieren. Diese Alterung wird nach A durch die Lactonringbildg. aus der prim. entstehenden *aci*-Form VI über die Zwischenstufe VII erklärt. Die Hydrochloride der I sind in W. lösl.; ihre Löslichkeit nimmt mit der Verlängerung





der Seitenkette ab. Die Behandlung von *1-Amino-1-phthalidylpropan* (VIII) mit HNO<sub>2</sub> liefert unter N<sub>2</sub>-Entw. in geringer Menge *o*-Carboxybutyrophenon (IX). Im Falle des *2-Amino-2-phthalidylpropan*s (X) konnte ein Prod. isoliert werden, das mit *Isopropylidenphthalid* (XI) ident. zu sein schien; seine alkal. Hydrolyse liefert *o*-Carboxyisobutyrophenon (XII). VIII liefert nach B mit warmen Alkalien eine Substanz der Konst. XIII, die mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Wasserabspaltung in *3-Äthyl-1,2-dihydroisochinolon-(1)* (XIV) übergeht. — Von allen dargestellten u. beschriebenen I-Derivv. zeigt nur VIII eine deutliche analget. Wrgk.; das isomere X ist unwirksam.

Versuche: *o*-Carboxybenzaldehyd (II), C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, nach SHRINER u. WOLF (C. 1946. I. 1555) durch Bromieren von Phthalid, Verseifen des erhaltenen 3-Bromphthalids u. Umfällen aus der natronalkal. Lösung. — *Phthalidylnitromethan* (XV), C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N, aus II u. Nitromethan in W. u. Methanol bei 0° mit 40% ig. NaOH, Ansäuern mit HCl bei 0—10° u. Extrahieren mit Bzl., aus A., F. 130—131°; (Ausbeute) 65%. *1-Nitro-1-phthalidyläthan* (IV), C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N, neben einem Öl, F. 70—84°; 75%. *1-Nitro-1-phthalidylpropan* (V), C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N, aus Bzl. u. PAe., F. 53,5—85,5°; 80—85%. *2-Nitro-2-phthalidylpropan*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N, F. 106,5—107,5°. *1-Nitro-1-phthalidylbutan*, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N, aus A., F. 49,5—51,5°; 79%. *1-Nitro-1-phthalidylpentan*, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N, gelbes Öl; 69—72%. *1-Nitro-1-phthalidylhexan*, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N, gelbes Öl; 79%. — *Phthalidylmethylaminhydrochlorid* (XVI), C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NCl, aus XV in A. durch katalyt. Red. in Ggw. von C/Palladiumchlorid u. HCl bei 50—70° u. ca. 25 at, aus A., F. 247—250°; 50%. *1-Amino-1-phthalidyläthanhydrochlorid*, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NCl, aus A. prismat. Nadeln, F. 292—296° (Zers.); 27%; *p*-Nitrobenzoylverb., C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus A. F. 188—189°, u. ein Isomeres aus der Mutterlauge, nach dem Umfällen u. Reinigen des freienamins aus A. Nadeln, F. 229—232°, sintert bei 220°; *p*-Nitrobenzoylverb., C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus A., F. 180—210°; Gesamtausbeute 70—84%. *1-Amino-1-phthalidylpropan* (VIII), *Hydrochlorid*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NCl, aus A., F. 216—224° (Zers.); 80—90%; daneben ein Prod. vom F. 237—243° u. der Mutterlauge ein Kristallinat vom F. 208—235°; *1-Benzoylamino-1-phthalidylpropan*, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, aus A., F. 164—167°, u. eine Mischung zweier racem. Formen vom F. 110—150°; *1-p-Toluolsulfonylamino-1-phthalidylpropan*, C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>NS, aus A., F. 209—211°. Durch fraktionierte Kristallisation des rohen VIII-Hydrochlorids aus 90% ig. Isopropanol konnte ein isomeres *Hydrochlorid*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NCl, aus A. Nadeln, F. 268,5—270° (Zers.), erhalten werden; *p*-Nitrobenzoylverb., C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus Bzl., F. 194—196°. Ein zweites Isomeres von VIII-Hydrochlorid vom F. 238—240° ± 2° (Zers.) liefert eine *p*-Nitrobenzoylverb. C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, die, aus A. krist., beim Eintauchen in ein auf 130° geheiztes Bad schm., dann erstarrt u. erneut bei 155—156° schm.; nach dem Trocknen bei 100° F. 150—153°, sintert bei 180°. *2-Amino-2-phthalidylpropan* (X), *Hydrochlorid*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NCl, nach dem Lösen in wss. A. Zugabe von Bzl. u. Einengen bis zur Kristallisation, Nadeln, F. 290—293° ± 2° (Zers.); 91%; *p*-Nitrobenzoylverb., C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus A., F. 159—159,5°. — *1-Amino-1-phthalidylbutanhydrochlorid*, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>NCl, aus A. u. Ersatz des A. durch Bzl., aus absol. Methanol Kristalle, F. 226 bis 236° (Zers.); 65—80%; *Benzoylverb.*, C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N, aus wss. A., F. 135—155°; *p*-Nitrobenzoylverb., C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus A., F. 160—168°. — *1-Amino-1-phthalidylpentanhydrochlorid*, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>NCl, aus Methanol mit Ae. Nadeln, nach der Sublimation F. 260—268° (Zers.). — *1-Amino-1-phthalidylhexanhydrochlorid*, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>NCl, aus A. Kristalle, nach der Sublimation F. 199—207° (Zers.). — *o*-Carboxybutyrophenon (IX), C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, aus dem Hydrochlorid von VIII mit NaNO<sub>2</sub> in W. u. Umsetzen des erhaltenen u. durch Dest. bei

180—200°/8 mm gereinigten Öls mit sd. 10% ig. NaOH, nach dem Ansäuern u. Extrahieren mit Ae. zunächst als Öl, F. 85,5—87°, oder aus Dipropylcadmium u. Phthalsäureanhydrid, aus Bzl. + PAe., F. 87—89°; 70%. — *o*-Carboxyisobutyrophenon (XII), C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, aus dem Hydrochlorid von X mit NaNO<sub>2</sub>, Behandeln des zunächst entsandenen Öls mit 85% ig. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bei 100° u. Umsetzen des nach dem Verdünnen mit W. erhaltenen Reaktionsprod. mit sd. wss.-alkoh. NaOH, aus Bzl. u. PAe., F. 117—119°. *Isopropylidenphthalid*. (XI) (I), C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, als teilweise krist. öliges Zwischenprod. bei der XII-Darst., aus PAe., F. 55—55,5° (vgl. auch GABRIEL u. MICHAEL, Ber. dtsh. chem. Ges. 11, [1878.] 1683). — *1*-Äthylamino-*1*-phthalidylpropanhydrochlorid, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>NCl, aus VIII in A. mit Äthylbromid im Rohr bei 130—140° (2 Std.), nach dem Fällen des freienamins in Bzl. mit HCl, aus Aceton, A. u. PAe., F. 198—212°; *p*-Nitrobenzoylverb., C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, aus verd. Essigsäure, F. 194—201°. — *1*-Dimethylamino-*1*-phthalidylpropanhydrochlorid, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>NCl nach CLARKE u. Mitarbeiter (J. Amer. chem. Soc. 55, [1933.] 4571) aus VIII u. Formalin in sd. 85% ig. Ameisensäure (5 Std.), nach dem Ansäuern der Reaktionsmischung mit HCl u. Extrahieren mit Bzl. aus dem wss. Anteil zunächst als undefiniert schm. Prod., nach dem Reinigen mittels HNO<sub>2</sub> u. Fällen des freienamins aus Bzl. mit HCl Kristalle, aus A., F. 227—229° (Zers.), 235—237° (Zers.) oder 232° (Zers.). — *Benzylaminophthalidylmethanhydrochlorid*, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>NCl, aus dem aus XVI mit Alkoholat in A. u. Abdampfen der Lsg. erhaltenen freien Amin mit Benzaldehyd bei 110—120°, Ied. der aus A. krist. *Benzylidenverb.* vom F. 109,5—110,5° in A. + Aceton in Ggw. von Pd- oder Zr-Katalysatoren u. Fällen mit HCl, aus A., F. 237—239° (Zers.); *p*-Nitrobenzoylverb., C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, aus Aceton + A., F. 158,5—159,5°. — *1*-Benzylamino-*1*-phthalidyläthylhydrochlorid, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>NCl, analog, aus wss. Isopropanol, F. 242—244° (Zers.). — *1*-Benzylamino-*1*-phthalidylpropanhydrochlorid, C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>NCl, aus VIII, aus Aceton + A. (1:1), F. 197—200°; *p*-Nitrobenzoylverb., C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, aus Aceton + A., F. 176,5—177,5°. — *3*-Äthyl-*1*-oxy-*1.2.3.4*-tetrahydroisochinolon-(I), (XIII), C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, aus VIII in sd. wss. Natronlauge als Nd., aus A. Kristalle, F. 180—183°. — *3*-Äthyl-*1.2*-dihydroisochinolon-(I) (XIV), C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>ON, aus Vorst. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf dem Wasserbad (3 Std.) u. Ausgießen auf Eis, aus A. Blättchen, F. 128—130°, nach dem Erstarren neuer F. 142—144°; nach dem Trocknen bei 100°, F. 144—145° (J. org. Chemistry 10, 429—40, Sept. 1945. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor., Philadelphia, Pa., Smith, Kline and French Labors.) GOLD. 3061

F. F. Blicke und J. L. Powers, *Die Herstellung von 1- und 2-Phenylpyrrol. 1-Phenylpyrrol* (I): 360 g schleimsaures Anilin wurden in einer eisernen App. (Abb. s. Original) unter N<sub>2</sub> in eine mit verd. HCl beschickte Vorlage dest. u. das HCl-unlös. I mit Wasserdampf übergetrieben; 60 g, F. 58°, Kp. 230—234°. — *2-Phenylpyrrol*, durch Durchleiten der Dämpfe von 50 g I innerhalb 43 Std. durch ein 5 Fuß langes, dunkelrot glühendes Verbrennungrohr, Dest. (Kp. 151—154°) u. Umlösen aus 70% ig. A., F. 128—129°; Ausbeute 63%. (J. Amer. chem. Soc. 66, 304—05, Febr. 1944. Ann Arbor, Mich., Univ., Coll. of Pharmacy.) LEHMSTEDT. 3081

K. G. Misutsh und Z. M. Gelfer, *Untersuchung im Gebiet des Carbazols und seiner Derivate. 4. Mitt. Selektive Wirkung acylierender Stoffe auf N-Oxymethylcarbazol*. Während BERLIN, SCHTSCHUKINA u. SSASONOWA (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 14, [1944.] 249) als Ursache der Bldg. verschied. Derivv. beim Acylieren von Diäthylhydroxylamin den elektrolyt. Dissoziationsgrad der Acylierungsmitteln zugrunde liegenden Säuren ansehen, derart, daß Chloride schwacher Säuren die n. Acylderivv. R<sub>2</sub>N<sup>+</sup>OAc liefern, mit Chloriden starker Säuren dagegen Ammoniumverb. entstehen, wird in vorliegender Arbeit gezeigt, daß auch die zu acylierende Verb. für den Verlauf der Rk. von Bedeutung ist. So wurden bei Acylierung von N-Oxymethylcarbazol (I) mit Säureanhydriden *O*-Acylderivv., mit Säurechloriden Ammoniumderivv. gebildet. Letztere werden beim Anarbeiten des Reaktionsprod. hydrolysiert u. liefern I zurück. Aus *N*-Oxymethyl-*3*-nitro- u. *N*-Oxymethyl-*3*-benzoylcarbazol wurden jedoch sowohl mit Säureanhydriden als auch mit Säurechloriden nur die *O*-Acylderivv. erhalten. Die mittels der Anhydride gewonnenen Prodd. sind in allen Fällen reiner. Die *O*-Acylderivv. sind durch Ätzalkali + NH<sub>3</sub> leicht verseifbar u. geben neben CH<sub>3</sub>O das zugrunde liegende Carbazol. Beim Erhitzen über den F. zers. sie sich.

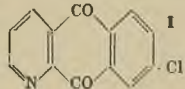
Versuche: *N*-Acetoxymethylcarbazol (II), C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N, aus 3,94 g I u. 2,45 g Acetanhydrid in 16 cm<sup>3</sup> Pyridin bei 1std. Erhitzen auf 100°; Kristalle aus CH<sub>3</sub>OH, F. 81—82°, lösl. in Ae., leicht lösl. in Bzl.; wird schon durch sd. CH<sub>3</sub>OH zers.; Ausbeute 4,7 g. — *N*-Benzoyloxymethylcarbazol (III), C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N, aus 3,94 g I u. 5,42 g Benzoesäureanhydrid in 16 cm<sup>3</sup> Pyridin wie vorst.; Nadeln aus CH<sub>3</sub>OH oder A., F. 99,8—100,8°, schwer lösl. in Ae. u. A., leicht lösl. in Bzl. u. Dichloräthan; Ausbeute 6,62 g. — Rk. von I mit CH<sub>3</sub>COCl bzw. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl 5,91 g I u. 2,83 g CH<sub>3</sub>COCl in 24 cm<sup>3</sup> Pyridin wurden ½ Std. auf 100° erhitzt; beim Ausgießen der erhaltenen Reaktionslg. in Eiswasser u. Kristallisation der ausfallenden M. aus Toluol wurden 1,06 g *Bis*-[carbazoyl-(9)] *methan* (F. 312—313°), aus

der Toluolmutterlage 0,73 g II erhalten u. aus der wss. Pyridinlg. nach 7 Tagen 4,02 g I wiedergewonnen. Der analoge Vers. mit  $C_6H_5COCl$  lieferte neben wenig der erstgenannten Verb. etwa ebensoviel (0,54 g) III u. 2,5 g I zurück. — *N-Oxymethyl-3-nitrocarbazol* (IV),  $C_{13}H_{10}O_3N_2$ , aus 6,36 g 3-Nitrocarbazol, 1,05 g  $K_2CO_3$ , 9 cm<sup>3</sup> 30%ig. Formalin u. 70 cm<sup>3</sup> A. bei  $\frac{1}{2}$  std. Erhitzen im sd. Wasserbad; gelbe Blättchen aus  $CH_3OH$ , F. 183—183,4, schwer lösl. in  $CH_3OH$ , A., Bzl. u. Dichloräthan, fast unlösl. in Ae.; Ausbeute 6,4 g. — *N-Acetoxyethyl-3-nitrocarbazol*,  $C_{15}H_{12}O_4N_2$ , aus IV beim Behandeln mit  $(CH_3CO)_2O$  (Ausbeute 94%) oder  $CH_3COCl$  (Ausbeute 95%) in Pyridin wie vorst.; gelbliche Blättchen aus  $CH_3OH$ , F. 157—157,8°, lösl. in Bzl. u. Dichloräthan, schwer lösl. in  $CH_3OH$ , A. u. Äthyläther. — *N-Benzoyloxymethyl-3-nitrocarbazol*,  $C_{20}H_{14}O_3N_2$ , aus IV u.  $(C_6H_5CO)_2O$  (Ausbeute 99%) oder  $C_6H_5COCl$  (Ausbeute 97%) wie vorst.; aus  $CH_3OH$ , F. 163—164°, lösl. in Bzl. u. Dichloräthan, schwer lösl. in  $CH_3OH$  u. Äthylalkohol. — *N-Oxymethyl-3-benzoylcarbazol* (V),  $C_{20}H_{15}O_2N$ , aus 3-Benzoylcarbazol analog IV; aus  $CH_3OH$ , F. 154,5 bis 155°, lösl. in A.,  $CH_3OH$ , Bzl. u. Dichloräthan, schwerer in Toluol; hieraus mit  $(CH_3CO)_2O$  (Ausbeute 91%) oder  $CH_3COCl$  (Ausbeute 47%) *N-Acetoxyethyl-3-benzoylcarbazol*,  $C_{22}H_{17}O_3N$ , aus  $CH_3OH$ , F. 158—159°, lösl. in Bzl., schwer lösl. in Methyl- u. Äthylalkohol. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 19. 939—44. 1946. Moskau, Wiss. Woroschilow-Forschungsinst. für organ. Zwischenprod. u. Farbstoffe.) ILBERG. 3081

C. F. H. Allen, C. O. Edens und James Van Allan, *Äthylenthioharnstoff* (2-Imidazolindithion). Die Darst. erfolgt durch Einw. von Äthylendiamin auf  $CS_2$ ; die gebildete Thiocarbamidsäure wird durch Erhitzen mit HCl cyclisiert. — Zu einem Gemisch von 120 g 92%ig. Äthylendiamin, 300 cm<sup>3</sup> 95%ig. A. u. 300 cm<sup>3</sup> W. werden langsam, in 2 Std., 121 cm<sup>3</sup>  $CS_2$  zugegeben u. 1 Std. unter Rückfluß erwärmt. Das Reaktionsprod. wird mit 15 cm<sup>3</sup> konz. HCl 9—10 Std. bei 100° erwärmt. Nach Abkühlen mit Eiswasser *Äthylenthioharnstoff*, Kristalle, F. 197—198°; Ausbeute 156—167 g. (Org. Syntheses 26. 34—35. 1946.) TROFIMOW. 3122

C. F. H. Allen und John R. Thirtle, *2-Brompyridin*. Die Darst. erfolgt durch Diazotierung von 2-Aminopyridin in Ggw. von  $Br_2$  u. HBr. — Zu 790 cm<sup>3</sup> 48%ig. HBr werden bei 10—20° 150 g 2-Aminopyridin zugegeben u. anschließend bei 0° tropfenweise 240 cm<sup>3</sup>  $Br_2$ . Innerhalb 2 Std. werden bei 0° 275 g  $NaNO_2$  in 400 cm<sup>3</sup> W. tropfenweise zugegeben u. nach 30 Min. das *Perbromid* mit 600 g NaOH in 600 cm<sup>3</sup> W. zersetzt. Das Reaktionsgemisch wird mit Ae. extrahiert u. *2-Brompyridin* im Vakuum dest.; Kp.<sub>13</sub> 74—75°; Ausbeute 216—230 g. (Org. Syntheses 26. 16—18. 1946.) TROFIMOW. 3231

I. M. Kogan und L. A. Schtschukina, *Über die Kondensation von Chinolinsäureanhydrid mit Chlorbenzol*. Es wird die Darst. von 7-Chloranthrapyridinchinon (I) aus Chinolinsäureanhydrid u. Chlorbenzol über  $\beta$ -[p-Chlorbenzoyl]-picolinsäure (II) beschrieben. II liefert ein Cu-Salz, dessen Konst. vielleicht einem innerkomplexen Salz entspricht. Die Stellung des Cl in I wurde durch Oxydation mit  $KMnO_4$  zu p-Chlorbenzoesäure nachgewiesen. Der Ringschluß wurde nach erfolglosen Verss. — Behandeln des Säurechlorids von II mit  $AlCl_3$  in  $CS_2$  bei 40—44°, in Nitrobenzol bei 130° sowie beim Erhitzen mit  $AlCl_3$  u. NaCl auf 210° — durch Erhitzen von II mit  $H_2SO_4$  (Monohydrat) auf 250° bewirkt.

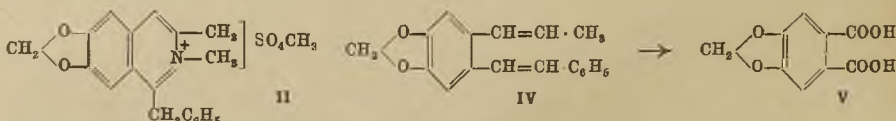


Versuche: *Chinolinsäureanhydrid*, bei 5std. Erhitzen von Chinolinsäure mit Acetanhydrid im Wasserbade, F. 133—134°. —  $\beta$ -[p-Chlorbenzoyl]-picolinsäure,  $C_{13}H_9O_3NCl$ , durch 2std. Erhitzen von 4 g vorst. Verb. mit 64 g Chlorbenzol u. 14 g  $AlCl_3$  im sd. Wasserbade u. Zers. des Reaktionsprod. mit HCl, Ausbeute 5,7 g *Hydrochlorid*; aus dem Hydrochlorid wird II durch Umkrystallisieren aus W. erhalten; nach Trocknen bei 110° F. 147°;  $C_{13}H_9O_3NCl \cdot HCl$ , F. 164°;  $(C_{13}H_9O_3NCl)_2 \cdot H_2SO_4$ , F. 165°; die Na-, K-, Ba- u. Al-Salze sind leicht lösl., die nachst. aufgeführten Salze schwerlösl. in W.;  $Cu(C_{13}H_9O_3NCl)_2$ , F. 281°, grünblaue Nadeln, sehr wenig lösl. in W., mit  $NH_3$  keine intensiv blaue Lsg.; *Co-Salz*, rosafarbene Nadeln; *Ni-Salz*, hellblaugrüne Blättchen; *Fe(II)-Salz*, rötlich-orangefarbene Nadeln; *Zn-Salz*, Prismen; *Pb-Salz*, seidenglänzende Nadeln; *Chlorid*, beim Erhitzen von II mit  $SOCl_2$  auf 78°; hieraus mit 10%ig.  $NH_3$  bei 0—3° das *Amid*,  $C_{13}H_9O_2N_2Cl$ , Kristalle aus A., F. 176°. — 7-Chloranthrapyridinchinon (I),  $C_{13}H_9O_2NCl$ , durch 1std. Erhitzen von 5 g II mit 50 g  $H_2SO_4$  (Monohydrat) auf 250°, Ausbeute 11%; *Hydrochlorid*,  $C_{13}H_9O_2NCl \cdot HCl$ , aus HCl sechseckige Blättchen, F. 261°. Bei der Red. mit Zn-Staub in NaOH entsteht eine dunkelgrüne Lsg. des entsprechenden Hydrochinons, die bei Einw. von Luft blau, violett, rot u. schließlich farblos wird; dabei bildet sich I zurück. —  $\beta$ -[p-Toluy]-picolinsäure,  $C_{14}H_{11}O_3N$ . 1 g Chinolinsäureanhydrid, 16 g Toluol u. 3,5 g  $AlCl_3$  wurden 2 Std. auf dem Wasserbad erhitzt, Ausbeute 1,1 g; *Hydrochlorid*,  $C_{14}H_{11}O_3N \cdot HCl$ , Nadeln, F. 168°; ältere Literaturangaben, die die Existenz dieses Salzes bestreiten, müssen korrigiert werden. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 19. 925—30. 1946. Moskau, Chem.-Technolog. Mendelejew-Inst.) ILBERG. 3231

**John H. Gorvin**, *Chinolylderivate von p-Aminobenzamid*. Drei *p*-Aminobenzamidochinoline wurden durch Red. der entsprechenden Nitroverb. dargestellt. Letztere erhielt Vf. durch Einw. von *p*-Nitrobenzoylchlorid (I) auf die verschied. Aminochinoline in Äthyläther.

Versuche: 5-*p*-Nitrobenzamidochinolin (II), C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, durch Zugabe von 5-Aminochinolin zu I in Ae., Absaugen u. Zers. des Hydrochlorids mit wss. NH<sub>3</sub>, aus Eisessig schwach gelbes Kristallpulver, F. 267—268,5°. — 8-*p*-Nitrobenzamidochinolin (III), C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, Darst. analog II, goldene Nadeln, F. 188°. — 8-*p*-Nitrobenzamido-6-methoxychinolin (IV), C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, Darst. analog II, orangegelbe Nadeln, F. 241°. — 5-*p*-Aminobenzamidochinolin, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub>, durch Red. von II mit Eisenfeilspänen u. 5% ig. Essigsäure, Absaugen nach Alkalisieren, aus A. Prismen, F. 264—265°. — 8-*p*-Aminobenzamidochinolin, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub>, durch Hydrierung von III in Eisessig in Ggw. von PtO<sub>2</sub>, aus wss. A. Nadeln, F. 184°. — 8-*p*-Aminobenzamido-6-methoxychinolin, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, durch Hydrierung von IV analog der von III, aus wss. A. Nadeln, F. 213—214°. (J. chem. Soc. [London] 1946. 61. Jan. London, Wellcome Labor. of Tropical Med.) HENKEL. 3231

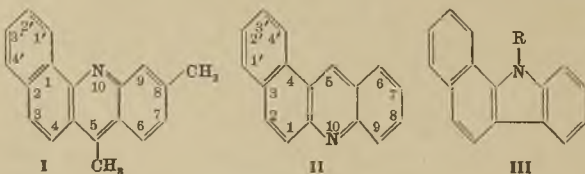
**Viktor Bruckner, Josef Kovacs und Johanna Nagy**, *Konstitutionsermittlung einiger synthetischer Isochinoline*. Beitrag zur Kenntnis des Isochinolinringschlusses, 2. Mitteilung. (1. vgl. C. 1946. I. 47.) Wie bei den übrigen  $\alpha$ -Aryl- $\beta$ -acetylaminopropanolen erfolgt auch bei  $\alpha$ -[3.4-Methylenedioxyphenyl]- $\beta$ -phenylacetylaminopropanol mit POCl<sub>3</sub> in *m*-*p*-Stellung zu den Äthergruppen Cyclisierung zu 1-Benzyl-3-methyl-6.7-methylenedioxyisochinolin (I), wie Vf. jetzt durch den Abbau dieser Verb. zu Hydrastsäure (V) beweisen: Dimethyl-



sulfatverb. von I (II), C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>NS, aus I u. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Bzl., aus A.-Ae., F. 187—189°. — Dimethylsulfatverb. von 1-Benzyl-3-methyl-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydroisochinolin, C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>NS, durch Hydrierung von II in A. bei Ggw. von PtO<sub>2</sub>, aus A.-Ae. F. 142° (Zers.).

— Dimethylsulfatverb. von 1-Benzyl-2.3-dimethyl-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydroisochinolin, C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>O<sub>6</sub>NS, aus der vorst. Verb. mit KOH, Aufnehmen der freien Base mit Bzl. u. Rk. mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Prismen aus A.-Ae., F. 179—180°. — 2-[ $\beta$ -Dimethylaminopropyl]-4.5-methylenedioxystilben (III), aus der vorst. Verb. mit KOH, Kp., 230—245°; Hydro-sulfat, C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>NS, Nadeln aus Essigester, F. 169° (Zers.). — Dimethylsulfatverb. von III, C<sub>22</sub>H<sub>29</sub>O<sub>6</sub>NS, aus III u. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Bzl., aus Methanol-Ae., F. 262—263°. — Verb. IV (?) C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, aus der vorst. Verb. mit 50% ig. KOH, Prismen aus Ligroin, F. 135—137°; violette Fluorescenz. Oxydation von IV mit KMnO<sub>4</sub> in Aceton gab Hydrastsäure (V), F. 170—172°; Äthylimid, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, F. 165°. V entsteht auch bei der Oxydation von II mit alkal. Permanganat. (Ber. dtsh. chem. Ges. 77. 710—14. 1944. Szeged, Ungarn, Univ.) KRESSE. 3231

**Ng. Ph. Buu-Hoi**, *Die Chemie carcinogener Stickstoffverbindungen*. Neue Derivate der ungelängerten Benzacridine und verwandter Kerne. Die Feststellung sehr hoher carcinogener Aktivität mesosubstituierter Derivv. des 1.2-Benzacridins, bes. des 5.8-Dimethyl-1.2-



benzacridins (I), der keine oder nur sehr schwache Aktivität entsprechender 3.4-Benzacridine (II) gegenübersteht (vgl. BUU-HOI, LACASSAGNE, LECOCQ u. RUDALI, C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 139. [1945.] 955), veranlaßte die Synth. u.

Unters. weiterer Acridinderivate. Die ebenfalls hergestellten N-Alkyl-1.2-benzocarbazole (III) scheinen nicht wirksam zu sein; der Einfl. der meso-Substitution bleibt danach auf den arom. Kern beschränkt. Einige der neuen Substanzen werden auf anticarcinogene Aktivität geprüft (vgl. LACASSAGNE, BUU-HOI u. RUDALI, Brit. J. exp. Pathol. 26. [1945.] 5); einige Methylderivv. des 3.4-Benzacridins wurden erfolgreich zur Verhinderung des Wachstums von Tumoren angewendet (vgl. BADGER, C. 1943. I. 2206).

Versuche: 2'-Methyl-3.4-dihydro-1.2-benzacridin-5-carbonsäure, C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, aus Isatin (IV), 7-Methyltetralon-(1) (V) u. KOH in 70% ig. A. nach 12std. Kochen auf dem Wasserbad u. nach Ansäuern mit 50% ig. Essigsäure; gelbliche Nadeln aus Nitrobenzol, F. 276° (Zers.). — 2'-Methyl-3.4-dihydro-1.2-benzacridin, C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N, aus vorst. Säure durch

Decarboxylation mittels Vakuumdest., lange Nadeln aus A., F. 218—219° (Zers.). — *2'-Methyl-1.2-benzacridin*, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N, aus vorst. Dihydrobase mit Bleimonoxyd, ½ Std. bei 300—320°; lange, gelbliche Nadeln aus A., F. 125°; *Pikrat*, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, prismat., orangegelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 236—237° (Zers.). — *7-Brom-2'-methyl-3.4-dihydro-1.2-benzacridin-5-carbonsäure*, C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NBr, aus 5-Bromisatin, V u. KOH in A.; gelbliche Nadeln aus Essigsäure, F. 239—240° (Zers.). — *7-Brom-2'-methyl-3.4-dihydro-1.2-benzacridin*, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NBr; Decarboxylation vorst. Säure ergab nicht erstarrendes Harz, Spaltung hieraus gebildeten Pikrats mit wss. NH<sub>3</sub> ergab die gesuchte Verb., lange Nadeln aus A., F. 98—99°; *Pikrat*, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NBr·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 241 bis 242° (Zers.). — *7-Brom-2'-methyl-1.2-benzacridin*, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>NBr, durch tropfenweisen Zusatz von Br<sub>2</sub> zu vorst. Dihydrobase in sd. Cumol u. Behandeln des orangefarbenen Nd. mit wss. NH<sub>3</sub>, gelbliche Nadeln aus A., über Pikrat gereinigt, F. 108°; *Pikrat*, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>NBr·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, orange Nadeln aus Nitrobenzol, verkohlt oberhalb 228—230°. — *7-Chlor-2'-methyl-3.4-dihydro-1.2-benzacridin-5-carbonsäure*, C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NCl, aus 5-Chlorisatin, V u. KOH, schwach gelbe Nadeln in Rosetten aus A., F. 230—231°. — *7-Chlor-2'-methyl-3.4-dihydro-1.2-benzacridin*, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NCl, lange, gelbliche Nadeln aus A.; *Pikrat*, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NCl·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, dünne, orangegelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 228—230° (Zers.). — *7-Methyl-1.2-benzacridin* (VI), C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N, aus N-asymm.-m-Xylyl-β-naphthylamin ½ Std. bei 325°, Reaktionsprod. abdest., über Pikrat (aus Nitrobenzol) gereinigt, aus A. lange, fast farblose, prismat. Nadeln, F. 131°; *Pikrat*, C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 226—227°; oder aus nachst. Dihydrobase mit PbO bei 300—320°, Kristalle aus Al-F. 127—128°; außerdem auch durch 6std. Erhitzen mit Chloranil in Cumol. — *7-Methyl-3.4-dihydro-1.2-benzacridin-5-carbonsäure*, C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, aus 5-Methylisatin, α-Tetralon u. KOH in A., Nadeln aus A., F. 286—288°. — *7-Methyl-3.4-dihydro-1.2-benzacridin*, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N, Nadeln aus A., F. 72°; *Pikrat*, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Prismen aus A., F. 211—212°. — *2'.5.9-Trimethyl-3.4-benzacridin*, C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N, aus N-[o-Tolyl]-6-methyl-β-naphthylamin mit ZnCl<sub>2</sub> u. Essigsäureanhydrid, 18 Std. auf 190—200°, Versetzen mit heißer 40%ig. KOH u. Aufnahme in Bzl.; das rohe Acridinderiv. wird nach Vakuumdest. über das Pikrat gereinigt; aus A. fast farblose Nadeln, F. 118°; *Pikrat*, C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, aus Nitrobenzol gelbe Nadeln, F. 223—224° (Zers.). — *2'.5.8-Trimethyl-3.4-benzacridin*, C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N, analog, aber mit besserer Ausbeute als vorst., aus N-[m-Tolyl]-6-methyl-β-naphthylamin; aus A. + Bzl. gelbliche Nadeln, F. 198°; *Pikrat*, C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, aus Nitrobenzol gelbe Nadeln, F. 261—262° (Zers.). — *2'.5.7-Trimethyl-3.4-benzacridin*, C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N, aus A. schwach gelbliche Nadeln, F. 135—136°; *Pikrat*, C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, aus Nitrobenzol kurze, gelbe Prismen, F. 243—244° (Zers.). — *5.6.7.9-Tetramethyl-3.4-benzacridin*, C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>N, aus N-Pseudocumyl-β-naphthylamin mit ZnCl<sub>2</sub> u. Essigsäureanhydrid, 12 Std. bei 200—220°; rohe Base dest., Kp. 18, 272—275°, aus A. schwach gelbe, primat. Nadeln, F. 189—190°; *Pikrat*, C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, aus Nitrobenzol kurze, orangefelbe Prismen, F. 252—253°. — *5.6.7.9-Tetramethyl-1.2-benzacridin*, C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N, aus A. schwach gelbe Nadeln, F. 154°; *Pikrat*, C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, aus Bzl. lange, orangefelbe Prismen, F. 169—170°. — *7-Chlor-5-methyl-3.4-benzacridin*, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>NCl, aus N-[m-Chlorphenyl]-β-naphthylamin, nach Hochvakuumdest. aus Bzl. fast farblose, lange, prismat. Nadeln, F. 183°; *Pikrat*, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>NCl·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, aus Nitrobenzol tiefgelbe Nadeln, F. 197°. — *9-Chlor-5-methyl-3.4-benzacridin*, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>NCl, aus A. + Bzl. gelbliche Nadeln, F. 129°; *Pikrat*, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>NCl·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, aus Nitrobenzol kurze, gelbe Prismen, Zers. oberhalb 216—217°. — *3.5.7-Trimethylacridin*, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N, aus Di-p-tolylamin; Kp. 2,5 195°, aus W. + Aceton schwach gelbliche Nadeln, F. 84°; *Pikrat*, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, aus Nitrobenzol gelbe Nadeln, F. 219—220°. — *3'-Methyl-1.2;6.7-dibenzacridin*, C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>N, aus zusammengeschnitztem 6-Methyl-β-naphthol u. α-Naphthylamin bei 160—170° u. Paraformaldehyd, Erhitzen nach heftiger Rk. auf 260°, Reaktionsprod. im Vakuum dest., aus Bzl. gelbliche Nadeln, F. 195°; *Pikrat*, C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, aus Nitrobenzol orangefelbe Nadeln, Zers. oberhalb 250°. — *5-Methyl-3.4;6.7-dibenzacridin*, C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>N, aus β,β-Dinaphthylamin (durch Erhitzen von β-Naphthol u. β-Naphthylamin mit etwas Jod) in analoger Weise wie 5.6.7.9-Tetramethyl-3.4-benzacridin u. die diesem folgenden vorst. Verb.; Dest. oberhalb 300°/2 mm, aus A. + Bzl. strohfarbene Nadeln, F. 184—185°; *Pikrat*, aus Nitrobenzol gelborange Nadeln, Zers. oberhalb 273—280°. Die Benzollsg. der freien Base zeigte starke violette Fluorescenz. — *N-Alkyl-1.2-benzocarbazole* (III): 1.2-Benzocarbazol wird in Toluol oder Xylol mit NaNH<sub>2</sub> unter Rückfluß erhitzt, nach Abkühlen mit großem Überschuß an Alkylchlorid versetzt u. 2—3 Std. erhitzt; nach Anarbeiten aus A. + Bzl. umkrüst.; Ausbeuten 40—60%. Die Verb. ergeben mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Gelbfärbung, die durch Luftoxydation rasch grünblau wird. Die tiefroten Pikrate u. die Trinitrobenzolkomplexverb. sind sehr wenig lösl. in Äthylalkohol. — *N-Methyl-1.2-benzocarbazol*, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N, gelbliche Prismen, F. 168°; *Pikrat*, braunrote Nadeln, F. 162°; *Trinitrobenzolkomplex*, rote Nadeln, F. 187°. — *N-Äthyl-1.2-benzocarbazol*, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N, lange Nadeln, F. 146°; *Pikrat*, tiefrotbraune Prismen, F. 135°; *Trinitro-*

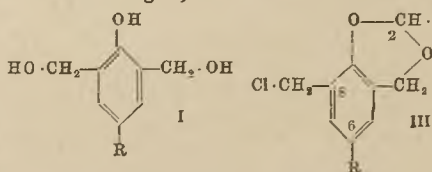
benzolkomplex, zinnoberrote Nadeln, F. 157°. — *N*-Propyl-1,2-benzocarbazol, C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>N, glänzende Platten, F. 90°; *Pikrat*, kurze braune Nadeln, F. 106°; *Trinitrobenzolkomplex*, lange Nadeln, F. 125°. — 1,2-Benzocarbazol-*Trinitrobenzolkomplex*, blutrote Nadeln, F. 190°. (J. chem. Soc. [London] 1946. 792—95. Sept. Paris, École Polytechnique, Labor. of Org. Chem.)

OFFE. 3231

**Rex G. Jacomb** und **William O. Kermack**, *Die Diäthylaminoalkylierung von 9-Amino-p-phenanthrolin*. Die Diäthylaminoalkylierung von 9-Amino-p-phenanthrolin (I) (7-Aminopyrido-[3.2':5.6]-chinolin) gelingt durch Einw. von Diäthylaminoalkylchloriden auf I in Toluol in Ggw. von Na-Amid. — 9-*γ*-Diäthylaminopropylamino-p-phenanthrolin (II), durch 18std. Kochen von *γ*-Diäthylaminopropylchlorid, I, NaNH<sub>2</sub> u. Toluol, braunes Öl. *Bis-3.5-Dinitrobenzoat*, C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>N<sub>4</sub>·2C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, durch Zugabe von 3.5-Dinitrobenzoesäure zu II in A., aus W. Prismen, F. 172°. — 9-*β*-Diäthylaminoäthylamino-p-phenanthrolin, analog II in A., aus W. Prismen, F. 172°. — *Tris-3.5-Dinitrobenzoat*, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>·3C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, aus W. gelbe Nadeln, F. 173°. (J. chem. Soc. [London] 1946. 62. Jan. Edinburgh, Royal College of Physicians, Res. Labor.)

HENKEL. 3231

**Erich Ziegler**, *Über die Kondensation von Phenol-o'-dialkoholen mit Benzaldehyd und Formaldehyd*. Die Kondensation von Phenol-o'-dialkoholen vom Typ I mit Benzaldehyd (II) in Ggw. von HCl verschieden. Normalität wird beschrieben, wobei zumeist Prodd. vom Typ III entstehen. Es zeigt sich ferner, daß die beiden alkoh. OH-Gruppen bei der Einw. von konz. HCl außerordentlich

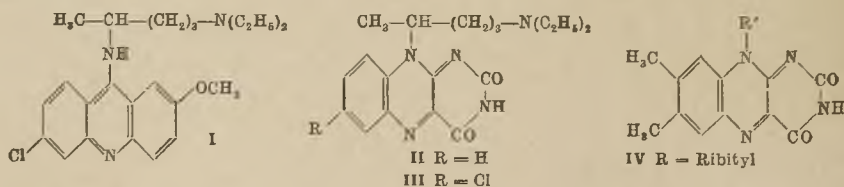


leicht durch Cl ersetzt werden.

Versuche: 2,6-Dichlormethyl-4-chlorphenol, durch Stehenlassen (10 Min.) von p-Chlorphenoldialkohol (IV) mit konz. HCl, aus Heptan bzw. durch Vakuumsublimation Nadeln, F. 92—92,5°. — 2,6-Dichlormethyl-4-methylphenol, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>OCl<sub>2</sub>, aus p-Kresoldialkohol (V) analog der vorigen Verb., Kristalle, F. 87°. — 2,6-Dichlormethyl-4-p-tert-butylphenol, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>OCl<sub>2</sub>, aus p-tert-Butylphenoldialkohol (VI), Kristalle, F. 82°. — 6-Chlor-8-chlormethyl-2-phenylbenzo-1,3-dioxan (III, R = Cl), C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, durch Stehenlassen von IV u. II mit 12nHCl, aus wss. A. Nadeln, F. 114°. — 6-Methyl-8-chlormethyl-2-phenylbenzo-1,3-dioxan (III, R = CH<sub>3</sub>), C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Cl, aus V u. II mit 12nHCl, aus wss. A. Nadeln, F. 81°. — 6-Cyclohexyl-8-oxymethyl-2-phenylbenzo-1,3-dioxan, C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>, aus p-Cyclohexylphenoldialkohol (VII) u. II mit 2nHCl, aus verd. A. Nadeln, F. 115—116°. — 6-Cyclohexyl-8-chlormethyl-2-phenylbenzo-1,3-dioxan, C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>Cl, aus VII u. II mit 12nHCl, aus A. Nadelbüschel, F. 103°. — 6-tert-Butyl-8-oxymethyl-2-phenylbenzo-1,3-dioxan, C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, aus VI u. II mit 2nHCl, aus verd. A. Nadeln, F. 115°. — 6-tert-Butyl-8-chlormethyl-2-phenylbenzo-1,3-dioxan, C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>Cl, aus VI u. II mit 12nHCl nach 12 Std., ferner durch Einw. von 12nHCl auf die vorst. Verb., aus A. Nadeln, F. 79°. — 6-Chlor-8-chlormethylbenzo-1,3-dioxan, C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, durch Stehenlassen von IV mit Trioxymethylen u. 12nHCl sowie wenig konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aus Methanol bzw. durch Vakuumsublimation Nadeln, F. 103°. — *Verbindung* C<sub>31</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>, durch Stehenlassen von 4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetraoxymethyldiphenylmethan mit II u. 1nHCl, aus A. bzw. Aceton Nadeln, F. 151 bis 153°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 77. 731—35. 1944. Graz, Univ., Inst. für organ. Chem.)

HENKEL. 3252

**Moshé M. Neeman**, *Synthesen 9-substituierter Flavine als Antimalariamittel*. Atebrin (I), dessen Antimalariawirkg. auf dem Antagonismus gegenüber dem Riboflavin (IV) der Cytochromreduktase beruht, wurde zur vermuteten Verbesserung dieser Wirkg. durch Substitution des Acridinkernes durch den Isoalloxazinkern abgewandelt. Hierzu wurden *N*-[ω-diäthylaminoalkyl]-phenylendiamine mit Alloxan kondensiert (KUHNS u. WEYGAND, Ber. dtsh. chem. Ges. 68. [1935.] 1282). Reinigung der Kondensationsprodd. über die Reineckate.



Versuche: 2-Amino-5-diäthylaminopentan (V), durch katalyt. Red. von Methyl-3-diäthylaminopropylketon in 15%ig. alkoh. Ammoniak mit RANBY-Ni bei 40°/760 mm

u. Reduktionsprod. im Vakuum dest.; Kp.<sub>30</sub> 92°; (Ausbeute) 82%. — *o*-Nitro-*N*-[ $\delta$ -diäthylamino- $\alpha$ -methylbutyl]-anilin, C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus *o*-Dinitrobenzol u. V, 3 Std. in sd. *p*-Cymol, durch Auszug mit verd. HCl in Ae. von nicht bas. Bestandteilen gereinigt, nach Alkalizusatz Base mit Ae. aufgenommen, dunkelrotes, viscoses Öl; Kp.<sub>0,5</sub> 165°; n<sub>D</sub><sup>27</sup> 1,5725; (Ausbeute) 60%. — *N*-[ $\delta$ -Diäthylamino- $\alpha$ -methylbutyl]-*o*-phenylendiamin, C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>, aus Vorst. durch katalyt. Red. an Pd-Kontakt (2% Pd auf CaCO<sub>3</sub>) in A., Öl, Kp.<sub>0,5</sub> 144°; n<sub>D</sub><sup>27</sup> 1,5349; 90%. — 9-[ $\delta$ -Diäthylamino- $\alpha$ -methylbutyl]-isocallozarin, Reineckat, C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub>[Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CNS)<sub>3</sub>]H·2H<sub>2</sub>O (II), aus vorst. Diamin, Alloxanmonohydrat u. Borsäure in Eisessig 2 Tage bei 37°; Eisessig im Vakuum abdest., Rückstand in W. aufgenommen, nach Dampfdest. der Lsg. diese eingengt (Vakuum) u. hieraus nach Neutralisation mit HCl Flavin mit Reinecke-Salzlsg. gefällt; lösl. in Aceton, Zers. bei ca. 190°. Fällung nach Chromatograph. Reinigung ergab das gleiche Prod.; die wss. Lsg. des Flavins zeigte starke, grüne Fluorescenz. — 4-Chlor-2-nitro-*N*-[ $\delta$ -diäthylamino- $\alpha$ -methylbutyl]-anilin, C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl, aus 2,5-Dichlornitrobenzol u. V durch 16std. Kochen; nach Abdest. von überschüssigem V im Vakuum Aufnehmen in verd. HCl, dann in Ae.; viscoses rotes Öl, Kp.<sub>0,5</sub> 187°; Kp.<sub>0,02</sub> 177°; n<sub>D</sub><sup>27</sup> 1,5750; katalyt. Red. zum Phenylendiamin ergab chlorfreies Produkt. — 4-Chlor-*N*-[ $\delta$ -diäthylamino- $\alpha$ -methylbutyl]-1,2-phenylendiamin, C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub>Cl, aus vorst. Verb., die in konz. HCl gelöst allmählich zur Lsg. von Zinn in HCl bei 40° gebracht wird; nach 2 Std. bei 50° Abkühlen, Alkalizusatz u. Aufnehmen der Base in Ae.; Kp.<sub>0,05</sub> 160°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5450; 88%. — 6-Chlor-9-[ $\delta$ -diäthylamino- $\alpha$ -methylbutyl]-isocallozarin, Reineckat, C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub>Cl[Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CNS)<sub>3</sub>]H·2H<sub>2</sub>O (III), aus vorst. Verb., Alloxanmonohydrat u. Borsäure in Eisessig analog II; bräunliches Reineckat, zwischen 150 u. 200° langsame Zersetzung. (J. chem. Soc. [London] 1946. 811—13. Sept. Motza, Hebrw Univ. Jerusalem, Agan Chemical Co.) OFFE.3272

Earl R. Purchase und Charles E. Braun, *d*-Glucosaminhydrochlorid. Die Darst. erfolgt aus Krebschalen durch Behandlung mit HCl. — 200 g gereinigte Krebschalen werden, fein zermahlen, mit 6n HCl zers., das Chitin mit W. ausgewaschen u. bei 50—60° getrocknet; Ausbeute 40—70 g. — 40 g Chitin werden in 200 cm<sup>3</sup> konz. HCl durch Erwärmen gelöst, die Lsg. wird mit 200 cm<sup>3</sup> W. verd. u. mit 4 g Kohle bei 60° behandelt. Das Filtrat wird im Vakuum auf 10—15 cm<sup>3</sup> eingengt; Ausbeute 24—28 g; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25,5</sup> + 68,8 bis + 70,1° (Org. Syntheses 28. 36—37. 1946.) TROFIMOW. 3400

Robert C. Hockett und Maryalice Conley, *Die Struktur des Styrcitis*. ASAHINA u. TAKIMOTO (C. 1931. II. 2311) hatten angegeben, daß bei der Oxydation von *Tetramethylstyrcit* mit HNO<sub>3</sub> *d*-Dimethoxybernsteinsäure entstehen solle. Da diese Beobachtung nicht im Einklang steht mit der Konfiguration des Styrcit als 1,5-Anhydromannit, wurden die Angaben der japan. Autoren nachgeprüft u. als irtümlich erwiesen. Vff. konnten unter den Oxydationsprodd. nur *l*-(-)-*Dimethoxybernsteinsäure* auffinden (neben Oxalsäure). — Bei der Oxydation mit Bleitetraacetat u. anschließender Oxydation mit Sr-Hypoiodit entstand das bekannte *D*-Oxymethylglykolat, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> -14,1° (W.; c = 1,2). — Red. man *Tetraacetyloxyglucal* mit PtO<sub>2</sub> (nach ADAMS) in CH<sub>3</sub>OH, bei ~20° u. geringem H<sub>2</sub>-Überdruck, so entsteht hauptsächlich sirupöser *Tetraacetylpolygalit*, u. nur wenig *Tetraacetylstyrcit*, im Gegensatz zur Hydrierung mit Pd als Katalysator in Essig-äure. — *m*-Nitrobenzylidenstyrcit, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, aus Styrcit in W. + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch Schütteln mit *m*-Nitrobenzaldehyd in Butylacetat (48 Std.); aus A. + Essigester feine Nadeln, F. 175—175,5°. (J. Amer. chem. Soc. 66. 464—66. März 1944. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.) OHLE. 3400

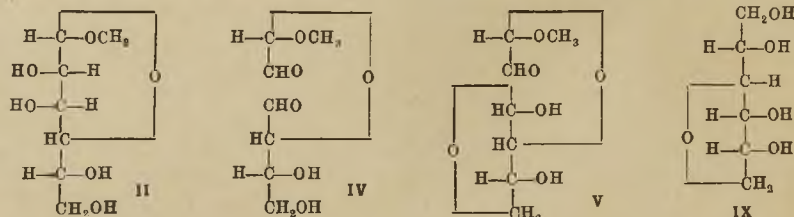
Robert C. Hockett, Margaret T. Dienes, Hewitt G. Fletcher jr. und Hugh E. Ramsden, *Oxydationen mit Bleitetraacetat in der Zuckergruppe*. 5. Mitt. *Der Oxydationsverlauf offenkettiger Polyalkohole in absoluter Essigsäure*. (4. vgl. C. 1945. I. 1253.) Da die Oxydation der Polyole durch Pb-Tetraacetat in wasserfreier Essigsäure nicht beim Verbrauch der theoret. zu erwartenden Menge Pb-Tetraacetat zum Stillstand kommt wegen der weiteren Oxydation der prim. entstandenen Ameisensäure, haben Vff. die Oxydationskurven für Ameisensäure, Glykol, Glycerin, Erythrit, Arabit u. Mannit unter den in der 4. Mitt. angegebenen Standardbedingungen aufgenommen. Diese Kurven geben die nach x-Std. verbrauchten  $\gamma$ -Mol Pb-Tetraacetat pro Mol Polyol an. Die Konfiguration der Polyole hat auf die so gemessene Reaktionsgeschwindigkeit keinen Einfluß. Aus diesen Kurven ergibt sich, daß ein Polyol mit n benachbarten C-OH-Gruppen in x = 5—10 Std. annähernd n—1 Mol Pb-Tetraacetat verbraucht. Diese Regel hat sich auch für gewisse Aldehydderiv. der Zucker als gültig erwiesen, z. B. bei *D*-Threose-, *D*-Erythrose-, *D*-Arabinose- u. *D*-Lyxosediacetamid. (J. Amer. chem. Soc. 66. 467—68. März 1944.) OHLE. 3400

Robert C. Hockett und Hewitt G. Fletcher jr. *Oxydationen mit Bleitetraacetat in der Zuckergruppe*. 6. Mitt. *Die Struktur einiger Di- und Tribenzoate des D-Sorbitis und D-Mannits*.

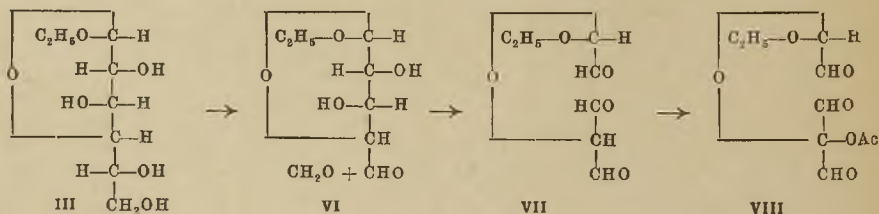
(5. vgl. vorst. Ref.) Die im vorst. Ref. beschriebene Methodik der Oxydation mit Pb-Tetraacetat (V) wenden Vff. auf 1.6-Dibenzoyl-(I), 1.2.6-Tribenzoyl-D-mannit (II) sowie auf 1.6-Dibenzoyl-D-sorbit (III) u. einen Tribenzoyl-D-sorbit (A) an, den Vff. als Nebenprod. bei der Benzoylierung von D-Sorbit erhalten u. als 1.2.6-Tribenzoyl-D-sorbit (IV) erkannt haben. I u. III verbrauchen im Einklang mit der abgeleiteten Regel in 5—10 Std. 3 Mol V, II u. A 2 Mol V, ohne daß dabei CH<sub>2</sub>O gebildet wird. Für A blieb demnach nur die Konst. eines 1.2.6- oder eines 1.5.6-Tribenzoyl-D-sorbit's übrig. Die Isolierung von Dibenzoyl-L-glycerinaldehyd bei der Oxydation von A entschied dessen Konst. zugunsten von IV. — 1.2.6-Tribenzoyl-D-sorbit, C<sub>27</sub>H<sub>26</sub>O<sub>9</sub>, aus den Mutterlaugen des 1.6-Dibenzoyls u. Fraktionierung dieses Gemisches aus Toluol, dann aus Chlf.; aus dem dabei anfallenden leicht lösl. Anteil durch mehrmaliges Umkristallisieren aus A. mit W., F. 147,7—148,3°; [α]<sub>D</sub> —11,1° (Chlf.; c = 1,080). (J. Amer. chem. Soc. 66. 469—72. März 1944.)

OHLF. 3400

Robert C. Hockett, Mortimer H. Nickerson und William H. Reeder, *Oxydationen mit Bleitetraacetat in der Zuckergruppe*. 7. Mitt. *Der Oxydationsverlauf bei Äthyl-β-D-galaktofuranosid, Methyl-α-D-mannofuranosid und 3.6-Anhydro-D-sorbit*. (6. vgl. vorst. Ref.) Während bei den Pyranosiden der Hexosereihe das Pb-Tetraacetat (I) nur an den im Ring stehenden COH-Gruppen angreifen kann, kann bei den Furanosiden auch die Seitenkette oxydiert werden. Da bekanntlich die Oxydationsgeschwindigkeit an den im Ring stehenden Carbinolgruppen sehr konfigurationsabhängig ist, die an den Seitenketten dagegen nicht, so lassen sich in dieser Gruppe von Zuckerderiv. 2 verschied. Oxydationstypen unterscheiden, als deren Vertreter *Methyl-α-D-mannofuranosid* (II) u. *Äthyl-α-D-galaktofuranosid* (III) angeführt werden. II, mit cis-ständigen OH-Gruppen im Ring, wird am schnellsten an dieser Stelle angegriffen, wobei zunächst IV entstehen wird, das sich sofort mit der Lactofform V ins Gleichgewicht setzt, wobei V im Gleichgewicht weit-



gehend überwiegen dürfte. Da V aber keine benachbarten OH-Gruppen mehr besitzt, kann nur der kleine Anteil von IV weiter oxydiert werden, der langsam aus V fortlaufend nachgebildet wird. Im Einklang mit dieser Überlegung verläuft die Oxydationskurve von II im Anfang außerordentlich steil bis zum Verbrauch von 1 Mol I u. steigt dann nur sehr langsam weiter an. Erst in der 2. Phase des Reaktionsverlaufs wird langsam CH<sub>2</sub>O gebildet. Unter den Standardoxydationsbedingungen (Reaktionsdauer 5—10 Std.) entstehen nur Spuren CH<sub>2</sub>O. — In III haben die im Ring stehenden OH-Gruppen trans-Konstellation. Hier erfolgt daher der Angriff der I sehr langsam, während die Seitenkette viel schneller abgebaut wird. Daher sind als prim. Hauptprod. der Oxydation von III der Aldehyd VI u. CH<sub>2</sub>O zu erwarten. Da sich aber die Cycloalbacetalform von VI infolge ster. Hinderung höchstens in geringem Betrage bilden kann, wird VI über VII u. VIII verhältnismäßig rasch weiter oxydiert werden. VII muß sich ähnlich verhalten wie *Acetyl-*



*acetone*, dessen Oxydationskurve gleichfalls aufgenommen wurde. Nach 5—10 Std. sind 2—2,3 Mol I verbraucht worden. Die Oxydationskurve von II steigt daher anfangs nicht so steil an wie bei III, jedoch hält der rasche Anstieg weiterhin an, so daß nach 5 Std. ca. 1,25, nach 10 Std. ca. 1,5 Mol I verbraucht sind. Ferner wird während dieser Zeit 1 mol CH<sub>2</sub>O gebildet. — 3.6-Anhydro-D-sorbit (IX), der in seiner Struktur völlig II entspricht, gibt auch



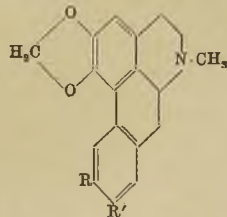
prakt. die gleiche Oxydationskurve wie II. IX wurde aus  $\alpha$ -D-Methylglucosid über 6-Tosyltriacetyl- $\alpha$ -methyl-D-glucosid, Triacetyl- $\alpha$ -methylglucosid-6-jodhydrin, 3,6-Anhydro- $\alpha$ -methyl-D-glucosid u. 3,6-Anhydroglucose dargestellt. (J. Amer. chem. Soc. 66. 472—74. März 1944.)

OHLE. 3400

**Frederick C. Uhle und Robert C. Elderfield**, *Synthetische Glykoside des Strophanthidins*. Zur Ermittlung des Einfl. der Kohlenhydratkomponente von Herzglykosiden wurden eine Reihe von Strophanthidinglykosiden nach KOENIGS u. KNOBB dargestellt. Die Abspaltung der Acetylgruppen erfolgte nach einer Meth. von ISBELL (J. Res. Bur. Standards 5. [1930.] 1185) mit Bariummethylat. Die hergestellten Verbb. wurden an Katzen u. Fröschen getestet. Dabei zeigte sich, daß die acetylierten Glykoside weniger wirksam sind als die freien, u. diese wiederum stärker wirksam sind als die freien Aglykone. Die Einführung einer Acetylgruppe in das Aglykonmol. führt jedoch zu einer Steigerung der Wirksamkeit. Es wurden folgende *Glykoside des Strophanthidins* (I) untersucht: *Tetraacetyl-D-glucosid*, C<sub>37</sub>H<sub>50</sub>O<sub>16</sub>, F. 240—250° (Zers.; Sintern ab 165°); [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>27</sup> 24° (c = 0,978 in Chlf.). *Tetraacetyl- $\beta$ -D-galaktosid*, C<sub>37</sub>H<sub>50</sub>O<sub>15</sub>·0,5H<sub>2</sub>O, F. 236—237° (Zers.; Sintern bei 230°); [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>28</sup> 16° (c = 1,756 in Chlf.). *Triacetyl- $\beta$ -D-xylosid*, C<sub>34</sub>H<sub>36</sub>O<sub>13</sub>·2H<sub>2</sub>O, F. 240—250°; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>28</sup> -10° (c = 0,676 in Chlf.). *Triacetyl- $\beta$ -L-arabinosid*, C<sub>34</sub>H<sub>36</sub>O<sub>13</sub>, F. 200° (Zers.; Sintern ab 155°); [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>28</sup> 20° (c = 1,600 in Chlf.).  *$\beta$ -D-Glucosid*, C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>O<sub>11</sub>·0,5H<sub>2</sub>O, F. 234 bis 236° (Zers.; Sintern bei 228°); [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>30</sup> 21° (c = 0,620 in W.).  *$\beta$ -D-Xylosid*, C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>O<sub>10</sub>·2,5H<sub>2</sub>O, F. 152—154° (Zers.); [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>29</sup> 7° (c = 0,366 in 95% ig. A.).  *$\beta$ -L-Arabinosid*, C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>O<sub>10</sub>·0,5H<sub>2</sub>O, F. 210° (Zers.); [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>30</sup> 31° (c = 1,100 in 95% ig. A.). (J. org. Chemistry 8. 162—67. März 1943.)

MATSCHKE. 3450

**Franz Faltis, Gertrud Wagner und Edeltraud Adler**, *Die Synthese eines Isomeren des Laurelins*. Nach dem Schema der Synth. des Laurelins (I) (vgl. SCHLITTLER, C. 1932. I. 2854) wird, ausgehend von 4-Nitro-m-kresol, ein als *Isolaurelin* (II) bezeichnetes Isomeres von I dargestellt. Bzgl. der Synth. von I werden die Angaben von SCHLITTLER bestätigt bis auf die Feststellung, daß bei der Spaltung des Racemats mit d-Weinsäure nicht das *d-Tartrat* des l-I, sondern das des *d-I* auskristallisiert.



I R = OCH<sub>3</sub>; R' = H  
II R = H; R' = OCH<sub>3</sub>

Versuche: *Homopiperonylamin*, aus 3,4-Methylendioxyhydrozimsäureamid u. KOCl; *Hydrochlorid*, F. 210—211°. — *m-Kresolcarbonat*, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, aus m-Kresol in NaOH u. COCl<sub>2</sub> in Toluol bei 40—50°, F. 50,5—51°. — *2-Nitro-5-oxy-1-methylbenzol*, aus vorst. Verb. durch Nitrierung mit 96% ig. HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D. 1,84), F. 128—129°. — *Carbonat des dinitro-m-kresoldisulfonsauren Na*, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>13</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>, aus m-Kresolcarbonat u. HNO<sub>3</sub> + 99—100% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — *Nitro-m-kresolsulfonsaures Na*, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>NSNa, aus vorst. Verb. u. konz. HCl. — *2-Nitro-5-methoxy-1-methylbenzol*, nach SCHLITTLER (l. c.). — *2-Nitro-5-methoxyphenylbrenztraubensäure*, aus Nitrokresolmethyläther, Oxalsäureester u. KO·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; *Äthylester*, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N, F. 81—82°. — [ $\beta$ -(3,4-Methylendioxyphenyl)-äthyl]-2-nitro-5-methoxyphenylacetamid, C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, analog dem entsprechenden Isomeren der Laurelinsreihe, F. 185—186°. — *6,7-Methylendioxy-1-[2-nitro-5-methoxybenzyl]-3,4-dihydroisochinolin*, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. Verb. u. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Xylol oder PCI<sub>5</sub> in Chlf., F. 169—170°; *Jodmethylat*, C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>J, F. 195—196° (Zers.). — *6,7-Methylendioxy-2-methyl-1-[2-amino-5-methoxybenzyl]-tetrahydroisochinolin*, aus vorst. Jodmethylat durch CLEMMENSEN-Red.; *Dihydrochlorid*, C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 242—244° (Zers.). — *dl-Isolaurelin* (II), aus vorst. Verb. analog wie in der Laurelinsreihe, F. 109—110°; *Hydrochlorid*, F. 238—240°; Farb-Rkk. vgl. Original. — *l-Isolaurelin*, aus dem rac. Hydrochlorid durch Spaltung mit d-Weinsäure u. Freisetzen der Base aus dem Tartrat (F. 208—209,5°), F. 106—108°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> -39,6° (absol. A.). — *d-Isolaurelin*, C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N, aus der Mutterlauge des vorst. Tartrats durch Freisetzen der Base u. Behandlung mit l-Weinsäure, F. 108—109°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> +40,3° (absol. A.), -39,7° (n/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); *l-Tartrat*, F. 212—213°. — *dl-Isolaurelinjodmethylat*, F. 222—223° (Zers.) u. *l-Isolaurelinjodmethylat*, F. 215—216° (Zers.); liefern mit wss. KOH die gleiche opt. inakt. *Methinbase*, F. 99—100°. — *2-Methoxy-5,6-methylendioxy-8-vinylphenanthren*, aus vorst. Methinbase durch Umwandlung in das Jod- u. Chlormethylat u. Abbau mit wss. KOH, F. 139—140°. — *2-Methoxy-5,6-methylendioxyphenanthren-8-carbonsäure*, aus vorst. Verb. u. KMnO<sub>4</sub> in Chlf. + Aceton, F. >284°. — *6,7-Methylendioxy-2-methyl-1-[2-oxy-4-methoxybenzyl]-tetrahydroisochinolin* (?), C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N, aus der Mutterlauge bei der Darst. von I, F. 141—142°, Farb-Rkk. vgl. Original. — *d-Laurelin*, F. 114—115°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> +97,7° (absol. A.), +100,0° (CS<sub>2</sub>); *d-Bitartrat*, F. 225—226°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> +65° (50% ig. A.). — *l-Laurelin*, F. 104,5—105,5°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> -97,3° (absol. A.); *l-Tartrat*, F. 226—226,5°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> -60,44° (50% ig. A.). — *dl-Laurelin* (I), F. 115—116°. — Natürliches *l-Laurelin*, F. 100

bis 103°,  $[\alpha]_D -97,50^\circ$  (absol. A.),  $-52,0^\circ$  (0,02n H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>); *Hydrochlorid*,  $[\alpha]_D -56,7^\circ$  (W.). (Ber. dtsh. chem. Ges. 77. 686—98. 1944. Wien, Univ., Pharmazeut.-Chem. Inst.)

MENDELBERG. 3500

J. W. Cook, Walter Graham, A. Cohen, R. W. Lapsley und C. A. Lawrence, *Colchicin und verwandte Verbindungen*. 3. Mitt. (2. vgl. C. 1940. II. 904.) Die von WINDAUS (Liebig's Ann. Chem. 439. [1924.] 39) aus Colchinolmethyläther durch HOFMANN'schen Abbau erhaltene u. als ein Tetramethoxymethylphenanthren angesehen Verb. C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (Desaminocolchinolmethyläther) wird auf einem einfachen Wege durch Einw. von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf N-Acetylcolchinolmethyläther dargestellt. Es werden Verss. zur Synth. von mehrfach methoxylierten Phenanthrenen beschrieben. — Die Ketogruppe im Ring C des Colchicins wird durch Kondensation mit Cyanacetamid zu einem Chinolinderiv. nachgewiesen.

Versuche: 3.4.5-Trimethoxybenzoylchlorid, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N, aus 3.4.5-Trimethoxybenzoylchlorid u. Anilin, F. 136—137°. — 3.4.5-Trimethoxybenzaldehyd (I), aus vorst. Verb. durch Umsetzung mit PCl<sub>5</sub> u. Hydrolyse des gebildeten Chlorimins, Kp.<sub>0,4</sub> 143—146°; *Diacetat*, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>, F. 112—113°. —  $\alpha$ -Cyan- $\alpha$ -[p-anisyl]- $\beta$ -[2-brom-3.4.5-trimethoxyphenyl]-äthylen, C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>NBr, aus  $\alpha$ -Cyan- $\alpha$ -[p-anisyl]- $\beta$ -[3.4.5-trimethoxyphenyl]-äthylen u. Br<sub>2</sub> in CHCl<sub>3</sub>, F. 141—142°; liefert bei der Hydrolyse mit NaOH  $\alpha$ -[p-Anisyl]- $\beta$ -[2-brom-3.4.5-trimethoxyphenyl]-acrylamid, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>NBr, F. 179—181°, u. ein durch KMnO<sub>4</sub> zu 2-Brom-3.4.5-trimethoxybenzoesäure, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>Br, F. 151—152°, oxydierbares Harz. —  $\alpha$ -Cyan- $\alpha$ -[p-anisyl]- $\beta$ -[2-nitro-3.4.5-trimethoxyphenyl]-äthylen, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus 2-Nitro-3.4.5-trimethoxybenzaldehyd u. p-Methoxybenzoylcyamid in alkoh. NaOH, F. 164,5—165,5°. —  $\alpha$ -Cyan- $\alpha$ -[p-oxyphenyl]- $\beta$ -[3.4.5-trimethoxyphenyl]-äthylen, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N, aus I, p-Oxybenzoylcyamid u. NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, F. 169,5—170,5°; *Acetat*, F. 162°; *Benzolat*, F. 159—160°. —  $\alpha$ -[p-Oxyphenyl]- $\beta$ -[3.4.5-trimethoxyphenyl]-acrylamid, C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N, aus vorst. Verb. durch Red. mit Na + A., F. 211°. — 3.4.5-Trimethoxybenzylalkohol (II), a) aus I durch Red. mit Pt in A., b) aus Syringalkohol u. CH<sub>3</sub>J in NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Kp.<sub>0,4</sub> 145—150°; 3.5-Dinitrobenzolat, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub>, F. 147—148°. — 1.2.3.5.6.7-Hexamethoxy-9.10-dihydroanthracen (?), C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>, aus Syringalkohol u. p-Toluolsulfonsäuremethylester, F. 201°. — 3.4.5-Trimethoxybenzoylchlorid (III), C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>Cl, aus II u. SOCl<sub>2</sub>, Kp.<sub>0,5</sub> 135°, F. 60—61°. — 2-Brom-4-methoxycyclohexanon (IV), aus dem durch CrO<sub>3</sub>-Oxydation von 4-Methoxycyclohexanol erhaltenen 4-Methoxycyclohexanon mit Br<sub>2</sub> in CHCl<sub>3</sub>, Kp.<sub>12</sub> 127—135°, identifiziert als 2-Amino-6-methoxy-4.5.6.7-tetrahydrobenzothiazol, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>S (durch Umsetzung mit Thioharnstoff), F. 141,5—144°. — 3.4.5-Trimethoxybenzylmalonsäureäthylester, C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>, aus III u. Na-Malonester, F. 67 bis 71°. —  $\beta$ -[3.4.5-Trimethoxyphenyl]-propionsäure, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, aus vorst. Verb. durch alkal. Hydrolyse u. Decarboxylierung, F. 100—102°. — Die Kondensation von IV mit Na-3.4.5-Trimethoxybenzylmalonsäureäthylester gelingt nicht; es wird u. a. die freie 3.4.5-Trimethoxybenzylmalonsäure, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>, F. 115—116°, erhalten. — 2.4-Dinitrophenylacethydrasid, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, aus 2.4-Dinitrophenyllessigsäuremethylester u. N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O in CH<sub>3</sub>OH, F. 135,5—137°. — 3.4.5-Trimethoxyphenylacetamid, aus 3.4.5-Trimethoxybenzoylchlorid durch Umsetzung mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> u. Behandlung des gebildeten  $\omega$ -Diazo-3.4.5-trimethoxyacetophenons (F. 101°) mit NH<sub>3</sub>-AgNO<sub>3</sub>, F. 122—123°; liefert mit SOCl<sub>2</sub> wahrscheinlich Trimethoxyphenylacetamid, F. 72—74°. —  $\gamma$ -Chlor- $\alpha$ -[3.4.5-trimethoxyphenyl]-aceton, aus 3.4.5-Trimethoxyphenyllessigsäure durch Umwandlung in das Chlorid u. Umsetzung mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 75°; 2.4-Dinitrophenylhydrazon, F. 118°. — N-Acetylcolchinolmethyläther liefert beim Kochen mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Xylol eine Verb. C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, F. 109—110°, ident. mit dem von WINDAUS aus Colchinolmethyläther durch HOFMANN'schen Abbau gewonnenen Produkt. — Die Kondensation von Colchicin mit Cyanacetamid in NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Lsg. liefert eine Verb. C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>Cl, F. 205° (Zers.), wahrscheinlich das Hydrochlorid eines Chinolinderivats. (J. chem. Soc. [London] 1944. 322—25. Juli. Glasgow, Univ., Chester Beatty Res. Inst., u. London, Royal Cancer Hosp.)

MENDELBERG. 3500

G. L. Buchanan, J. W. Cook und J. D. Loudon, *Colchicin und verwandte Verbindungen*. 4. Mitt. *Synthese von 2.3.4.5-, 2.3.4.6- und 2.3.4.7-Tetramethoxy-9-methylphenanthren*. (3. vgl. vorst. Ref.) Es werden 2.3.4.5-, 2.3.4.6- u. 2.3.4.7-Tetramethoxy-9-methylphenanthren aus entsprechend substituierten Benzaldehyden u. m- bzw. p-Methoxyphenyllessigsäure nach der Meth. von PSCHORR (vgl. auch SHARP, C. 1936. II. 2906) dargestellt, wobei die zunächst erhaltenen Methoxyphenanthrencarbonsäuren über die Stufen R-COOH → R-COOCH<sub>3</sub> → R-CO-NHNH<sub>2</sub> → R-CO-NHNH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> → R-CHO → R-CH<sub>3</sub> in die 9-Methylideriv. übergeführt werden. Keine der 3 synthet. Verbb. ist ident. mit der von WINDAUS (Liebig's Ann. Chem. 439. [1924.] 59) aus Colchinolmethyläther durch HOFMANN'schen Abbau erhaltenen u. von ihm als 2.3.4.6- oder 2.3.4.7-Tetramethoxy-9-methylphenanthren angesehenen Verb. C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (Desaminocolchinolmethyläther).

Versuche: 1-[3'.4'.5'-Trimethoxybenzoyl]-1.2-dihydrochinaldionitril, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus 3.4.5-Trimethoxybenzoylchlorid (I) Chinolin u. HCN, F. 176—177°; als Nebenprod. ent-

steht wenig 3.4.5-Trimethoxybenzoesäureanhydrid. — 3.4.5-Trimethoxybenzaldehyd, a) aus vorst. Nitril durch Hydrolyse mit 10N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, b) aus 3.4.5-Trimethoxybenzoesäuremethylester (II) u. N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O in CH<sub>3</sub>OH, Erhitzen der Hydratzid-CH<sub>3</sub>OH-Verb. (C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>OH, F. 128—129°), wodurch das freie Hydratzid (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 168°) gebildet wird, Umwandlung des letzteren mit Benzolsulfochlorid in das Benzolsulfonylderiv. (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S, F. 250° [Zers.]) u. alk. Hydrolyse. — 1-[o-Nitrobenzoyl]-1.2-dihydrochinaldinitril, C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus o-Nitrobenzoylchlorid, HCN u. Chinolin in Bzl., F. 173°; liefert bei der sauren Hydrolyse o-Nitrobenzaldehyd, identifiziert als 2.4-Dinitrophenylhydrazon. — 1-[m-Nitrobenzoyl]-1.2-dihydrochinaldinitril, C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus m-Nitrobenzoylchlorid wie vorst., F. 171°; liefert bei der sauren Hydrolyse m-Nitrobenzaldehyd. Bei der Umsetzung mit p-Nitrobenzoylchlorid entsteht eine Verb. vom F. 185°, die durch saure Hydrolyse in p-Nitrobenzoesäure übergeht. Aus 3.5-Dinitrobenzoylchlorid wird bei entsprechender Behandlung eine Verb. vom F. 276° u. 3.5-Dinitrobenzoesäureäthylester, F. 92°, erhalten. — Das bei der Nitrierung von II erhaltene 2-Nitroderiv. liefert nach Hydrolyse u. Umsetzung mit SOCl<sub>2</sub> I. — 1-[2'-Nitro-3'.4'.5'-trimethoxybenzoyl]-1.2-dihydrochinaldinitril, C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, aus vorst. Säurechlorid, Chinolin u. HCN in Bzl., F. 168°; liefert bei der sauren Hydrolyse 2-Nitro-3.4.5-trimethoxybenzaldehyd (III), F. 78°. — 2.3.4.6-Tetramethoxyphenanthren-9-carbonsäuremethylester, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>, aus der entsprechenden Säure (vgl. SHARP, l. c.) u. CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 96—97°. — Hydratzid, F. 190°; liefert mit Benzolsulfochlorid in Pyridin das Benzolsulfonylderiv., C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>S, F. 237° (Zers.). — 2.3.4.6-Tetramethoxyphenanthren-9-aldehyd, C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>, aus vorst. Benzolsulfonylderiv. u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Glykol, F. 119°. — 2.3.4.6-Tetramethoxy-9-methylphenanthren, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, aus vorst. Verb. durch KISNER-Red., F. 108—109°; Pikrat, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, F. 115°. — 2-Nitro-3.4.5-trimethoxy-α-[m-methoxyphenyl]-zimtsäure, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>N, aus III, m-methoxyphenylessigsäurem Na u. Acetanhydrid; wird durch fraktionierte Kristallisation aus CH<sub>3</sub>OH-W. in die cis-Säure, F. 139—140°, u. die trans-Säure, F. 181°, zerlegt. — 6.7.8-Trimethoxy-3-[m-methoxyphenyl]-carbostyryl, C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N, aus der trans-Säure, FeSO<sub>4</sub> u. NH<sub>3</sub>, F. 185—186°. — 2-Amino-3.4.5-trimethoxy-α-[m-methoxyphenyl]-zimtsäure, C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N, aus dem Gemisch von cis- u. trans-Säure oder der reinen cis-Säure ebenso, F. 162°. — 2.3.4.7-Tetramethoxyphenanthren-9-carbonsäure, C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, aus vorst. Verb. durch Diazotierung u. Ringschluß, F. 236°. — 2.3.4.5-Tetramethoxyphenanthren-9-carbonsäure, C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, Nebenprod. bei vorst. Rk., F. 185°. — 2.3.4.7-Tetramethoxyphenanthren-9-carbonsäuremethylester, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>, aus der Säure u. CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 103°. Hydratzid, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, F. 199°. Benzolsulfonylhydratzid, C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>S, F. 250°. — 2.3.4.7-Tetramethoxyphenanthren-9-aldehyd, C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>, aus vorst. Verb. u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Glykol, F. 134—135°. — 2.3.4.7-Tetramethoxy-9-methylphenanthren, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, aus vorst. Verb. durch KISNER-Red., F. 116—117°; Pikrat, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, F. 150°. — 2.3.4.5-Tetramethoxyphenanthren-9-carbonsäurehydratzid, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus der Säure über den nicht krist. Methylester, F. 182°. Benzolsulfonylhydratzid, C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>S, F. 232°. — 2.3.4.5-Tetramethoxyphenanthren-9-aldehyd, C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>, F. 92°. — 2.3.4.5-Tetramethoxy-9-methylphenanthren, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, F. 102°; Pikrat, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, F. 135°. (J. chem. Soc. [London] 1944. 325—29. Juli.)

MENGLBERG. 3500

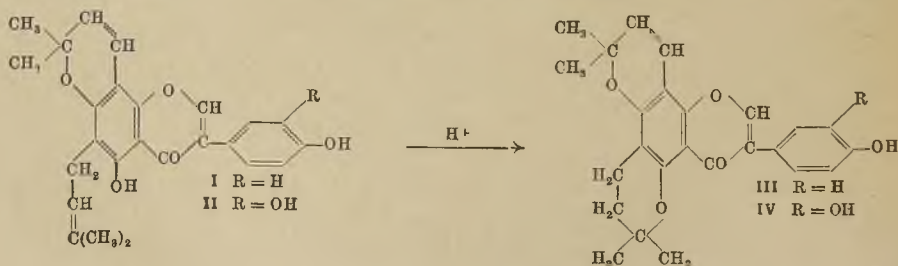
#### O. Wintersteiner und J. D. Dutcher, Curarealkaloide aus Chondodendron tomentosum.

Aus einem Curare-Muster, zu dessen Bereitung ausschließlich Chondodendron tomentosum gedient hat, werden isoliert: d-Tubocurarinchlorid (I; F. 275°, [α]<sub>D</sub> + 225° [W.]), d-Isochondodendrin (F. 300°, [α]<sub>D</sub> + 120° [0,1nHCl]; Dijodmethylat [II], F. 280°, [α]<sub>D</sub> + 87° [W.]), d-Isochondodendrimethyläther (F. 270°, [α]<sub>D</sub> — 15° [Chf.]; Dijodmethylat [III], F. 300°, [α]<sub>D</sub> — 7° [A.]), eine neue tert. Base d-Chondocurin (IV; C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, F. 234°, [α]<sub>D</sub> + 200° [0,1nHCl]) u. ein gleichfalls tert.-bas. Alkaloid 4 (C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, F. 167°, [α]<sub>D</sub> — 248° [0,1nHCl]; Dijodmethylat [V], F. 250°, [α]<sub>D</sub> — 135° [CH<sub>2</sub>OH]); Dimethylätherdijodmethylat [VI], amorph. IV liefert bei der N-Methylierung ein von d-Tubocurarinjodid verschied., als Chondocurarinjodid bezeichnetes Dijodmethylat (VII; amorph, [α]<sub>D</sub> + 178° [CH<sub>2</sub>OH]), bei der O- u. N-Methylierung ein mit d-Tubocurarinmethylätherjodid (VIII; F. 266°, [α]<sub>D</sub> + 160° [W.]) ident. Dimethylätherdijodmethylat, unterscheidet sich also von der dem I zugrunde liegenden tert. Base nur durch Vertauschung der OH- u. OCH<sub>3</sub>-Gruppen. Die nach der HOLADAYschen Head-drop-Meth. am Kaninchen ermittelte Curarewirksamkeit, bezogen auf ein Standardpräp. als Einheit, beträgt für I 6,5, II < 0,4, III 1,6, V 5, VI 18, VII 20, VIII 60, d-Tubocurarinäthylätherjodid 10 Einheiten je mg, sie wird also durch Methylierung der phenol. OH-Gruppen verstärkt. (Science [New York] 97. 467—70. 21/5. 1943. New Brunswick, N. J., Squibb Inst. for Med. Res., Div. of Organ. Chem.)

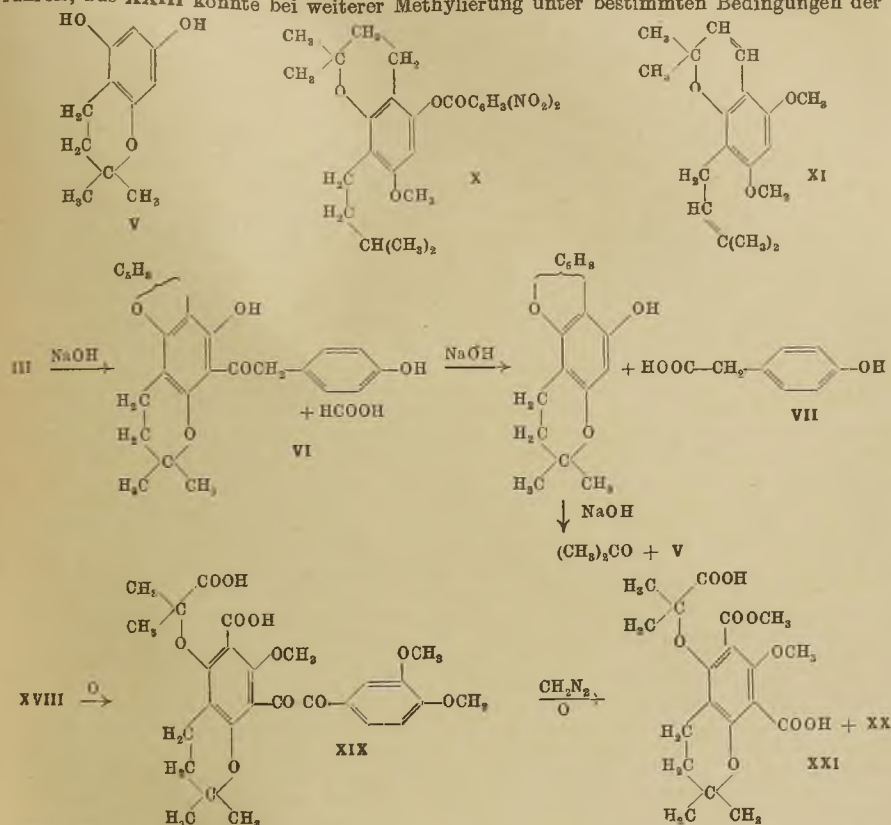
BOIT. 3500

M. L. Wolfrom, Walter D. Harris, George F. Johnson, J. E. Mahan, Sam M. Moffett und Bernard Wildi, Farbstoffe der Osageorange. 11. Mitt. Vollständige Strukturen von Osajin und Pomiferin. (10. vgl. C. 1943. I. 1672.) Es werden die Unters. über Osajin (I) u. Pomiferin (II), die beiden gelben Pigmente der Frucht der Osageorange (*Maclura pumi-*

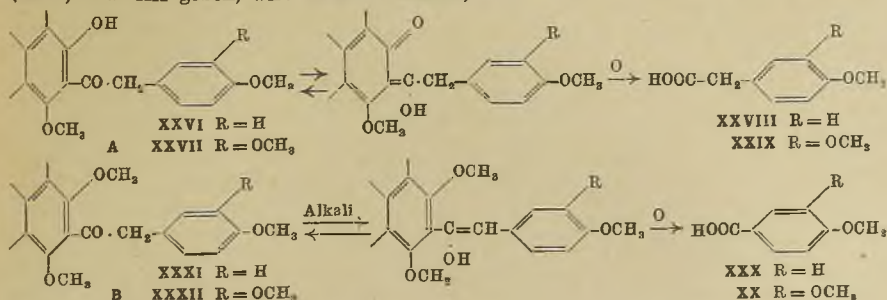
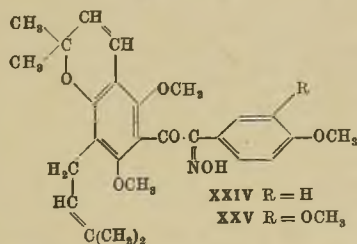
*fera Raf.*) fortgesetzt, die beide opt.-inakt. sind u. das gleiche C-Gerüst haben. I u. II isomerisieren sich mit Mineralsäuren zu *Isoosajin* (III) bzw. *Isopomiferin* (IV), die beide mit alkoh. Alkali unter verschied. Bedingungen zu *2,2-Dimethylchromandiol*-(5.7) (V) führen; durch diese Rk. ist erwiesen, daß der zentrale Ring ein Phloroglucinring ist. Daß die phenol. OH-Gruppe in 5-Stellung gegenüber Substitutions-Rkk. bes. widerstandsfähig ist, muß durch die Anwesenheit der CO-Gruppe in peri- u. der Seitenkette in o-Stellung erklärt werden. — Ebenso wie der Di- bzw. Trimethyläther von I bzw. II sowie die ihrer Tetrahydroderivv. VIII bzw. IX bei milder Alkalibehandlung HCOOH u. substituiertes Phenylbenzylketon bilden, gibt III das entsprechende Keton, das *Isoosajetin* (VI) genannt wird, u. HCOOH. Bei Weiterführung der Rk. werden *p-Oxyphenyllessigsäure* (VII) u. *Aceton* isoliert; letzteres entsteht auf dem gleichen Wege auch aus IV neben den anderen analogen Substanzen. — Es hat sich herausgestellt, daß die bei der Alkalibehandlung von VIII u. IX isolierte krist. Fraktion von niedrigem F. eine Mischung darstellt, aus der im Fall der Rk. von VIII eine Verb. als Dinitrobenzoat abgetrennt werden konnte, dem wahrscheinlich die Konst. X zukommt. Im Fall von IX wurde die rohe Mischung der bei der Rk. mit Alkali entstandenen Prodd. methyliert, wonach eine ungesätt., hydrierbare Verb. abgetrennt werden konnte, die wahrscheinlich eine der Verb. X analoge ungesätt. Verb. XI ist. X u. XI enthalten den unzerstörten C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O- bzw. C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O-Ring. Für die untenst. Konst. dieses Ringes spricht die Isolierung von Aceton bei der Alkalibehandlung; ein Furanring kann nicht vorliegen, da Furan-carbonsäuren bei der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Alkali-Oxydation von I nicht entstanden. — Beim Vers., I-Dimethyläther (XII) u. II-Trimethyläther (XIII) wieder vorsichtig mit HJ zu entmethylieren, entstanden *Dihydroisooosajin* (XIV) bzw. *Dihydroisopomiferin* (XV), die auch aus den nicht verätherten I u. II mit HJ gebildet wurden. Auch diese Rk. ist ein Beweis für die untenst. Konst. des C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O-Ringes; denn ein acycl. Ätherrest müßte durch HJ abgespalten werden unter Ausbildg. einer phenol. OH-Gruppe. Die gegenüber III u. IV in XIV u. XV zusätzlichen H-Atome sind an die olefin. Bindung dieses C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O-Ringes addiert, wie durch Vgl. der Absorptionsspektren bewiesen wird, da die Absättigung einer zu einem aromat. Syst. konjugierten Doppelbindung eine charakterist. Veränderung des Spektr. bewirkt. Der Effekt ist noch stärker beim Vgl. der Spektren von VI-Monomethyläther u. Isopomiferin (XVI)-Dimethyläther mit denen ihrer Dihydroderivv., da diese Verb. weniger durchkonjugiert sind als die der Pigmente. Durch all diese Ergebnisse ist erwiesen, daß II sich von I nur durch eine zusätzliche phenol. OH-Gruppe in 3'-Stellung unterscheidet. — Es werden die bisher erhaltenen Ergebnisse zur Aufklärung der Konst. des an C<sub>(7)</sub> über O u. an C<sub>(8)</sub> des Isoflavonkerns gebundenen C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>-Restes zusammengestellt, aus denen eindeutig auf dessen 2,2-Dimethylchromenstruktur geschlossen werden muß. Die folgenden Ergebnisse stehen damit im Einklang. — Bei der Oxydation von II mit alkal. KMnO<sub>4</sub> entsteht  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure (XVII), wobei das verbleibende Bruchstück von II vollständig oxidiert wird. — Bei der KMnO<sub>4</sub>-Oxydation von XVI-Trimethyläther (XVIII) wurde die Säure XIX erhalten, die bei weiterer Oxydation mit ammoniakal. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *Aceton* liefert; ihre Konst. als substituiertes Benzil wurde durch Oxydation ihres Dimethylesters mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + KOH bewiesen, die zu *Veratrumsäure* (XX) u. XXI führte, in welcher die 6-ständige COOCH<sub>3</sub>-Gruppe, obwohl mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> leicht zu erhalten, trotz der alkal. Oxydationsbedingungen nicht verseift worden war. — I ist systemat. als 5-Oxy-3-[p-oxyphenyl]-8,8-dimethyl-6-[3-methylbutenyl-(2)]-benzo-[1,2:b;3,4:b']-dipyranon-(4) zu bezeichnen, III als 11-[p-Oxyphenyl]-2,2,6,6-tetramethylbenzo-[1,2:b;3,4:b';5,6:b']-tripyranon-(12). — Es wird auf die strukturelle Verwandtschaft von I u. II mit gewissen, dem Rotenon u. Toxicarol nahestehenden Verb. hingewiesen, doch sind I u. II u. ihre Derivv. nicht insekticid. — III-Monomethyläther u. IV-Dimethyläther geben durch milde alkal. Behandlung gelbfarbigen VI-Monomethyläther bzw. XVI-Dimethyläther, deren Farbe durch Ausbildg. eines o-chinoiden Tautomeren erklärt wird, u. die schwer weiter zu methylieren sind. VI-Dimethyläther u. XVIII sind farblos. Die alkal. Methylierung von XVI-Dimethyläther führte in einem Vers. in geringer Menge zu XVI-Enol-Tetramethyläther. XIV-Mono-



methyläther u. XV-Dimethyläther lassen sich analog durch Alkali in die gelben *Dihydroisosaletinmonomethyläther* (XXII) bzw. *Dihydroisopomiferitindimethyläther* (XXIII) überführen; aus XXIII konnte bei weiterer Methylierung unter bestimmten Bedingungen der



Trimethyläther erhalten werden. — Vff. gelang die Darst. von *Osajetinontrimethyläthermonoxim* (XXIV), das in 2 Formen existiert, u. von *Pomiferitintetramethyläthermonoxim* (XXV). — Daß *Osajetindimethyläther* (XXVI) u. *Pomiferitindimethyläther* (XXVII) bei der Spaltung durch alk. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *Homooisssäure* (XXVIII) bzw. *Homoveratrumsäure* (XXIX) liefern, während unter denselben Bedingungen *Osajetintrimethyläther* (XXXI) u. *Pomiferitintetramethyläther* (XXXII) *Anissäure* (XXX) bzw. *XX* geben, wird dadurch erklärt, daß



in den gelben, unvollständig methylierten Verb. die nichtmethylierte OH-Gruppe dem chromophoren Syst. anteilig ist (A). Bei XXXI u. XXXII kann eine Enolisierung in der Kette angenommen werden (B). — Während I u. II bei der Ozonisation ca. 0,7 Mol Aceton bilden, geben III-Monoacetat u. Dihydroosajin (XXXIII) nur etwa die Hälfte, während bei der Tetrahydroverb. kaum Aceton nachweisbar ist. Da die Lage der Doppelbindungen in den beiden letzten Verb. eine verschied. ist, wird Aceton also sowohl aus dem 2.2-Dimethylchromenring als auch aus der Isopropylidengruppe in der Seitenkette gebildet. — I, II, III, IV, XXXIII, Dihydropomiferin u. auch die Tetrahydroverb. zeigen in alkoh. Lsg. Fluoreszenz nach Anregung mit UV-Licht im Gegensatz zu VI-Monomethyläther, XVI-Dimethyläther u. ihre Dihydroderivate. — I u. II sind saure Beizenfarbstoffe, die sich auf Wolle u. Seide auffärben lassen, nicht auf Baumwolle.

Versuche: Das in einer früheren Mitt. beschriebene *Dihydroisooosajin* (XIV)-Monoacetat schm. bei 235—236° u. krist. aus CH<sub>3</sub>OH oder A. in kleinen, langen Prismen; eine zweite Form schm. bei 222,5—223° u. geht beim Pulverisieren in die höherschm. über. — Nach Erhitzen von 2 g XII in 30 cm<sup>3</sup> Eisessig + 10 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid auf dem sd. Wasserbad, Zugabe von 24 cm<sup>3</sup> 47% ig. HJ, die 1,5% hypophosphorige Säure enthält, 6std. weiterem Erhitzen auf 100°, Eingießen in ½ Liter Eiswasser, Neutralisation mit NaHCO<sub>3</sub>, Beseitigung von J mit gesätt. NaHSO<sub>3</sub>-Lsg., mehrfachem Umkristallisieren des Nd. aus 95% ig. A. wird mit Pyridin + Acetanhydrid 1 g XIV-Monoacetat erhalten. Ähnlich entstehen aus 2 g I 1,67 g XIV; Reinausbeute 0,31 g; F. 287—288° (Zers.) (Aceton-W. u. A.). Aus 500 mg XIII wurden in entsprechender Weise nach Acetylierung 146 mg *Dihydroisopomiferin* (XV)-Diacetat erhalten; F. 221—222°. Aus II entstehen 0,65 g reines XV, F. 264,5—265° (Zers.). — *Osajinontrimethyläthermonoxim* (XXIV), C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>O<sub>6</sub>N, aus 12 cm<sup>3</sup> Isoamylnitrit durch Zugabe zu 2,25 g Na in 45 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>OH, Addition von 3 g XXXI in 45 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>OH, ¼std. Rk. bei Zimmertemp. u. 12std. Rk. unter Eiskühlung, Eingießen in ¾ Liter Eiswasser, Ansäuern mit Eisessig u. Äthylätherextraktion; Ausbeute 1,1 g; aus CH<sub>3</sub>OH oder wss. A. blaßgelbe Prismen, F. 149°. Aus den Mutterlaugen ließ sich eine zweite, ebenfalls gelbe Modifikation abscheiden, F. 134—135°. Ähnlich wie XXIV wurde *Pomiferinon-tetramethyläthermonoxim* (XXV), C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>O<sub>7</sub>N, aus 1 g XXXII erhalten; Reinausbeute 168 mg; aus CH<sub>3</sub>OH-W., CH<sub>3</sub>OH oder Bzl.-PAe. blaßgelbe Prismen, F. 133 bis 133,5°. — Die Ausbeute bei der früher beschriebenen Isomerisierungs-Rk. von I u. II zu III u. IV kann verbessert werden, wenn das Rohprod. mit Aceton digeriert wird; aus 42,5 g I werden 41 g III, F. ca. 220° (Zers.) u. aus 50 g II 41 g IV mit dem gleichen F. erhalten. Reinstes III schm. bei 285° (Zers.), reinstes IV bei 265° (Zers.); beide werden durch mehrfaches Kristallisieren aus heißem Aceton gewonnen. — *Isopomiferin* (XVI)-Dimethyläther, C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>, aus 9,5 g IV-Dimethyläther in ¼ Liter absol. A. durch Zugabe der heißen Lsg. von 30 g NaOH in 100 cm<sup>3</sup> W. + 110 cm<sup>3</sup> 95% ig. A. bei Siedetemp., kurzes Kochen, schnelles Eingießen in 3 Liter Eiswasser, Ansäuern mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mehrstd. Stehen, Abfiltrieren, Ausziehen des Rohprod. mit sd. A., wonach aus diesen Lsgg. die Verb. in citronengelben rhomboedr. Prismen krist.; Reinausbeute 80%; F. 126—126,5° (A., dann Bzl.-PAe.); mit alkoh. FeCl<sub>3</sub> grünlichschwarze Färbung; lösl. in A., Aceton u. Bzl., weniger in PAe., unlösl. in W. u. 5% ig. wss. Alkali. — XV-Dimethyläther, C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>, aus 9,5 g IV in 400 cm<sup>3</sup> absol. A. u. dem gleichen Vol. äther. CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Lsg. durch mehrstd. Stehen bei -20° u. Einengen bis zur beginnenden Kristallisation; Ausbeute 9 g; aus absol. A. oder Bzl.-PAe. Prismen, F. 208—209°; keine FeCl<sub>3</sub>-Rk.; lösl. in Bzl., A., Ae. u. Aceton, weniger in PAe., unlösl. in W. u. 5% ig. Alkali. — *Dihydroisopomiferindimethyläther* (XXIII), C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>, wie XVI-Dimethyläther (dessen Löslichkeitseigg. die gleichen sind) aus 2,0 g XV-Dimethyläther in einer Ausbeute von 1,75 g; aus A. oder Bzl.-PAe. Platten, F. 116—116,5°; gelbbraune Färbung mit verd. alkoh. FeCl<sub>3</sub>. — XVI-Trimethyläther (XVIII), C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>, wird aus 2 g XVI-Dimethyläther in 70 cm<sup>3</sup> Aceton durch Zugabe von 3 cm<sup>3</sup> Dimethylsulfat u. danach langsam von je 10 cm<sup>3</sup> Dimethylsulfat u. 42,5% ig. KOH in stetem Sieden u. schnellem Eingießen in 1,5 Liter Eiswasser erhalten; Reinausbeute 60%; aus CH<sub>3</sub>OH u. danach aus A. rhomboedr. Prismen, F. 93—94°; keine FeCl<sub>3</sub>-Rk.; lösl. in Ae., A., Aceton u. Bzl., etwas weniger in CH<sub>3</sub>OH u. hochsd. PAe., unlösl. in Wasser. XVI-Enol-Tetramethyläther, C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>, wurde bei einer Darst. von XVIII aus den CH<sub>3</sub>OH-Mutterlaugen gewonnen; Ausbeute 0,45 g aus 10 g XVI-Dimethyläther; aus absol. A. lange Prismen, F. 120—121°; keine FeCl<sub>3</sub>-Rk.; lösl. in organ. Lösungsmitteln, unlösl. in W. u. 5% ig. Alkali. — *Dihydroisopomiferintrimethyläther*, C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>, wurde wie XVIII aus 4,2 g XXIII zu 3,6 g gewonnen; aus CH<sub>3</sub>OH u. danach aus Ligroin lange Prismen, F. 103,5 bis 104°; Löslichkeitseigg. wie die vorst. Verb.; keine Rk. mit FeCl<sub>3</sub>. — *Isoosajetin* (VI)-Monomethyläther, C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>, wie XVI-Dimethyläther aus III-Monomethyläther; Ausbeute 80%; aus A. u. Bzl. gelbe Kristalle, F. 111,5—112,5°; Grünfärbung mit verd. alkoh. FeCl<sub>3</sub>-Lösung. — XIV-Monomethyläther, C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>, aus 2,4 g XIV in 130 cm<sup>3</sup> Aceton durch Kochen u. Zugabe von 20 cm<sup>3</sup> Dimethylsulfat, danach von 26 cm<sup>3</sup> (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 48 cm<sup>3</sup> 50% ig. KOH, ½std.

Kochen, Eingießen in überschüssiges Eiswasser, Neutralisation mit 50% ig. KOH u. Abfiltrieren; Ausbeute 1,9 g; aus 95% ig. A. u. danach aus Xylol feine Nadeln, F. 198—199°; keine FeCl<sub>3</sub>-Reaktion. — *Dihydroisosaletinmonomethyläther* (XXII), C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, aus 0,4 g der vorst. Verb. in 10 cm<sup>3</sup> 95% ig. A. durch Zugabe zu der sd. Lsg. aus 18 g 20% ig. NaOH u. 12 cm<sup>3</sup> 95% ig. A.,  $\frac{1}{2}$ std. Kochen, schnelles Abkühlen, Ansäuern mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> u. Ausziehen mit Ae.; Reinausbeute 0,2 g; aus A. oder Xylol zitronengelbe Kristalle, F. 115 bis 116°; gelbbraunes FeCl<sub>3</sub>-Reaktion. — *Isosaletin* (VI), C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, entsteht aus 1 g III in 65 cm<sup>3</sup> heißem absol. A. durch Zugabe von 11 g NaOH in 60 cm<sup>3</sup> 50% ig. A.,  $\frac{1}{4}$ std. Kochen, Ansäuern mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Ausziehen mit Ae.; HCOOH konnte in der wss. Lsg. nachgewiesen werden; Reinausbeute an VI nach mehrfachem Umkristallisieren aus wss. A. 0,69 g; gelbe Platten, F. 147—148° (A. oder Bzl.-PAe.); dunkelgrüne FeCl<sub>3</sub>-Reaktion. VI ist unlös. in W. u. PAe., jedoch lösl. in anderen organ. Lösungsmitteln. — Nach Zugabe von 5 g IV zu der heißen Lsg. von 62,5 g KOH in 196 cm<sup>3</sup> absol. A. 12std. Kochen bei Leiten von O<sub>2</sub>-freiem N<sub>2</sub> durch die Lsg., Verdünnen der abgekühlten Lsg. mit 100 cm<sup>3</sup> W., Ansäuern mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Ausziehen mit Ae., Beseitigung von sauren Bestandteilen mit 5% ig. NaHCO<sub>3</sub>, Lösen des nach Abdest. des Ae. erhaltenen Öls in Bzl., Kühlung u. erneuter Kristallisation aus dem gleichen Lösungsm. wurden 153 mg 2,2-Dimethylchromandiol-(5.7) (V), C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, rein erhalten, F. 160—160,5°. Diacetat, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, F. 84—85°. Aus den Abgasen dieses alkal. Abbaus konnten nach Durchleiten durch die Lsg. von 4 g 2,4-Dinitrophenylhydrazinhydrochlorid in 30 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 400 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>OH + 100 cm<sup>3</sup> W. 260 mg Aceton-2,4-dinitrophenylhydrazon, F. 124—125° (A.), isoliert werden. V entsteht ebenso wie aus IV auch aus III; aus den Bicarbonatwaschlsgg. ließen sich dabei durch Ansäuern mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Äthylätherextraktion, Behandeln des nach Beseitigung des Ae. verbleibenden Öls mit 50 cm<sup>3</sup> heißem W., Filtration u. Einengen 386 mg p-Oryphenyllessigsäure (VII) gewinnen; F. 147—147,5°. — Die Unters. der bei der Alkalibehandlung von Tetrahydroisajindimethyläther (VIII) u. Tetrahydropomiferintrimethyläther (IX) in dem Dampfdestillat des neutralen Anteils erhaltenen Kristallfraktion von F. 65 bis 70° ergab, daß sie eine keineswegs immer kristallisierende Mischung verschied. Substanzen darstellt, aus der durch Äthylätherextraktion, Beseitigung des Ae., Kochen des Rückstandes mit Pyridin + 3,5-Dinitrobenzoylchlorid, Eingießen in Eiswasser u. Waschen mit 2% ig. Sodalslg. Tetrahydroisajinol-1-[3.5-dinitrobenzoyl]-3-methyläther (X), C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, isoliert werden kann; aus wss. A. goldene Platten, F. 128,5—129°. — *Osajindimethyläther* (XI), C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, aus 5 g XIII durch Behandlung mit alkoh. KOH wie bei IV (jedoch 48std. Rk.) u. Lösen des aus dem Ae. erhaltenen Reaktionsprod. in 75 cm<sup>3</sup> Aceton, Kochen, Zugabe von insgesamt 130 cm<sup>3</sup> (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, u. 130 cm<sup>3</sup> 42,5% ig. KOH, Eingießen in überschüssiges Eiswasser, Filtration u. Kristallisation aus wss. A.; Ausbeute 635 mg; Platten, F. 63,5—64°; entfarbt alkal. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. u. läßt sich in Ggw. von Pt leicht hydrieren. — *VI-Dimethyläther*, C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, aus 1,25 g VI wie bei der Darst. von XVIII; Ausbeute 0,95 g, die durch Zugabe von W. zu der methanol. Mutterlauge erhöht werden kann; aus absol. A. Platten oder rhomboedr. Prismen, F. 80,5—81°; keine Rk. mit alkoh. FeCl<sub>3</sub>; lösl. in Bzl., Ae., A. u. Aceton, wenig in CH<sub>3</sub>OH u. hochsd. PAe., unlös. in Wasser. Die Verb. ist auch in 65—70% ig. Ausbeute aus VI-Monomethyläther durch Methylierung herzustellen. — Nach der Oxydation von 2 g II mit alk. KMnO<sub>4</sub>, Isolierung der sauren Fraktion, Beseitigung von Oxalsäure, Sublimierung unter vermindertem Druck können nach dem Verf. von SPATH (C. 1939. I. 4621) 10 mg  $\alpha$ -Oryisobuttersäure (XVII) gewonnen werden; F. 78—79°. — *Isopomiferitindisäuretrimethyläther* (XIX), C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>11</sub>, aus 13,5 g XVIII in 75 cm<sup>3</sup> Aceton durch schnelle Zugabe von 27 g KMnO<sub>4</sub> in 300 cm<sup>3</sup> Aceton, 20std. Rk. bei Zimmertemp., Ausziehen des Abfiltrierten mit sd. Aceton u. mit sd. W., Kochen der wss. Lsg. mit Kohle u. Zugabe von verd. HCl zu dem sd. Filtrat; gelbe, rhomboedr. Prismen, F. 205° (Zers.); Ausbeute 8,6 g. Der *Dimethyläther*, C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>11</sub>, wurde mit CH<sub>3</sub>N<sub>2</sub> dargestellt; Ausbeute 26 mg aus 30 mg Äthersäure; aus wss. Aceton oder A. hellgelbe Platten, F. 133,5—134°; lösl. in organ. Lösungsmitteln, unlös. in Wasser. — Nach Erhitzen von 350 mg des vorst. Esters in 18 cm<sup>3</sup> Aceton mit 8 cm<sup>3</sup> 5% ig. wss. KOH zum Sieden, tropfenweiser Zugabe von 15 cm<sup>3</sup> 30% ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Zers. von überschüssigem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit NaHSO<sub>3</sub>, Ansäuern mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Ausziehen mit Ae. u. Umkristallisieren des nach Abdest. des Ae. erhaltenen Rückstandes aus heißem W. wurden 41 mg *Veratrumssäure* (XX) gewonnen; F. 177—178°. Die mit Ae. von XX befreite wss. Lsg. lieferte nach Einengen auf 100 cm<sup>3</sup> 21 mg 5-[1-Carboxyisopropoxy]-3,4-dihydro-7-methoxy-2,2-dimethyl-6-carboxy-1,2-benzopyran-8-carbonsäure (XXI), C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>; Reinigung durch Lösen in 10% ig. NaOH u. Wiederfällen mit 0,25N HCl; lange Prismen, F. 200° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 68. 406—18. März 1946. Columbus, Ohio State Univ., Chem. Labor.)

NITZSCHE 3550

W. E. Huggett, *Synthetische Menthole*. Vf. gibt einen kurzen Überblick über die derzeitige Kenntnis der zur *Mentholgruppe* gehörenden Verb., bereichert durch eigene

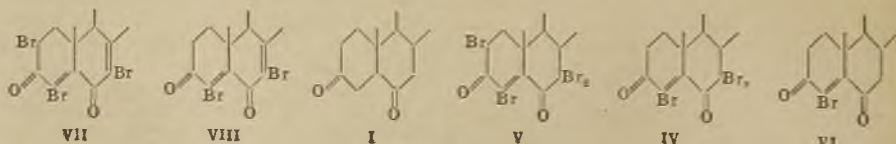
Beobachtungen u. Ergebnisse über *Menthole* (I) verschied. Konfiguration. — *l*-I existiert in verschied. krist. Modifikationen, beständig ist die mit F. 43°;  $[\alpha]_D^{20} -50,0^{\circ}$ ;  $n_D^{60} 1,4461$ ; D.<sup>30</sup> 0,8911. — *dl*-I, F. 38° u. F. 28°. Je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens findet mehr oder weniger Umwandlung der höherschm. Form in die niedrigeresm. statt;  $n_D^{20} 1,4615$ ; D.<sup>30</sup> 0,8911. — *d*-*neo*-I ist schwer krist. zu erhalten, nach Animpfen F. —15°;  $[\alpha]_D^{20} +20,0$ ;  $n_D^{20} 1,4600$ ; D.<sup>30</sup> 0,8917. — *dl*-*neo*-I blieb über 6 Monate fl., F. 52°;  $n_D^{20} 1,4600$ ; D.<sup>30</sup> 0,8917. — *d*-*iso*-I, F. 82,5°;  $[\alpha]_D^{20} +26,0^{\circ}$ ; ist, wie auch beim folgenden, stark abhängig vom jeweiligen Lösungsm.; D.<sup>30</sup> 0,9040. — *dl*-*iso*-I, F. 53,5°;  $n_D^{60} 1,4510$ ; D.<sup>30</sup> 0,9040. — *d*-*neo*-*iso*-I, F. —8,0°;  $[\alpha]_D^{20} +2,0^{\circ}$ ;  $n_D^{20} 1,4649$ ; D.<sup>30</sup> 0,9041. — *dl*-*neo*-*iso*-I, F. 13,5°;  $n_D^{20} 1,4649$ ; D.<sup>30</sup> 0,9041 (alle  $[\alpha]$  in 20% ig. alkoh. Lsg.). — Zur Prüfung der physiol. Eigg. vorst. Verb. wurde eine gesätt. wss. Lsg. 1:4000 verd. u. in bezug auf den Geschmack u. Geruch von verschied. Personen geprüft: *neo*-*iso*-I liegt in seiner physiol. Wrkg. zwischen *neo*-I u. *iso*-I. Pfefferminzähnlich wurde nur *dl*-I empfunden. Bei der Prüfung des Einfl. verschied. Isomeren aufeinander bzgl. ihrer geschmacklichen u. geruchlichen Eigg. zeigte *iso*-I einen starken Überdeckungseffekt, der bei *neo*-I weniger ausgeprägt war. — Eine Verunreinigung von Isomeren konnte durch Vermischen von I mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> an dem E. u. F. (60 u. 61°) der daraufhin ausfallenden Verb. erkannt werden. Diese wurden durch Isomeren erniedrigt. Auf der Bldg. der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Verb. u. Zers. durch W. beruht auch eine Trennungsmeth. von den isomeren Beimischungen. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 15. 218—27. Juli/Sept. 1942. Howards u. Sons Ltd., Res. Labors.)

FAASS. 3600

W. M. Nikitin, *Untersuchung der Produkte der thermischen Isomerisation des  $\alpha$ -Pinen* 7. Mitt. Über die präparative Darstellung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pyronen. Bei der direkten Darst. der Pyronene aus  $\alpha$ -Pinen ist immer das  $\beta$ -Pyronen (II) mit Dipenten verunreinigt, von dem es wegen der nahe beieinanderliegenden Kpp. nicht durch Dest. getrennt werden kann. Deshalb wird eine Darst. von  $\alpha$ -(I) u.  $\beta$ -Pyronen auf dem Umwege über Alloocimen empfohlen, welches beim Leiten von  $\alpha$ -Pinen durch ein Eisen- oder Porzellanrohr bei 400° entsteht. Über die Zeit, die das  $\alpha$ -Pinen in der Reaktionszone zubringen muß (vgl. DUPONT u. DULOU, C. 1935. II. 2959 u. C. 1936. II. 1736). Nach dem Durchleiten muß das Prod. mindestens  $n = 1,4950 - 1,4975$  aufweisen. Es wird einer Fraktionierung im Vakuum unterworfen, wobei die Anteile, die Gemische von  $\alpha$ -Pinen mit I sowie von Dipenten mit II enthalten, abgetrennt werden. Die Fraktionen, deren  $n > 1,5100$  ist, liefern bei folgender Dest. 40—45% eines Prod., D. 0,8162—0,8200,  $n = 1,5400 - 1,5440$ , das Alloocimen darstellt, aus dem man reine Pyronene erhält. Man leitet möglichst langsam, um alles Alloocimen umzuwandeln, durch ein auf 400° erhitztes Rohr. Das Isomerisat soll  $n = 1,4850 - 1,4830$  aufweisen. Durch Fraktionieren erhält man I, Kp.<sub>20</sub> 54—56°, D.<sup>20</sup> 0,8270,  $n_D^{20} 1,4672$  u. II, Kp.<sub>20</sub> 62—64°, D.<sup>20</sup> 0,8480,  $n_D^{20} 1,4780$ . — Zur Identifizierung wurden 10 cm<sup>3</sup> I mit 7 g Maleinsäureanhydrid 2—3 Std. im Wasserbad verschmolzen; das Reaktionsprod. wurde fraktioniert; aus CH<sub>3</sub>OH Kristalle, F. 92—93°, Kp.<sub>4</sub> 186°. Aus II wurde in ähnlicher Weise das Kondensationsprod. erhalten; aus CH<sub>3</sub>OH, Kristalle, F. 163—164°. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 19. 890—92. 1946. Archangelsk, Forsttechn. Kuibyschew-Inst., Labor für organ. Chemie.)

ILBERG. 3600

Lewis Hastings Sarett, Purnendu Nath Chakravorty und Everett S. Wallis, *Untersuchungen über die Bromierung von Steroidketonen*. (Vgl. BUTENANDT u. Mitarbeiter, C. 1938. I. 79.) Vff. stellten aus Cholestandion-(3.6) (I) u. Cholesten-(4)-dion-(3.6) (II) bromierte Deriv. her. I gab mit 9 Mol Br<sub>2</sub> das *Tetrabromid* V, das mit HBr zu IV u. mit Eisen u. A. über III u. VI zu I red. wurde. Mit Silbernitrat u. Pyridin entstand aus V *Tri-bromcholestadiendion* (VII), das mit HBr zu *4.7-Dibromcholestadien-(4.7)-dion-(3.6)* (VIII) red. wurde. VI u. Cholestantrion-(3.4.6) (X) lieferten mit *o*-Phenylendiamin dasselbe Chinoxalin IX. Um die Struktur von III zu beweisen, synthetisierten Vff. *7-Bromcholesten-(4)-dion-(3.6)* (XII). Hydrolyse des *5(β)-7-Dibromcholestanol-(3)-on-(6)-acetats* (XVI) führte zum *Alkohol XVII*, der zum *Dion XVIII* oxydiert wurde. XVIII ging mit K-Acetat u. verd. Essigsäure in XII über. Durch Bromierung von XII wurde XX erhalten, das mit III isomer ist. Das Dichinoxalinderiv. XIX ist mit dem entsprechenden, aus III oder IV hergestellten, isomer. I wurde in Ggw. von Acetat zu *2.2-Dibromcholestandion-(3.6)* (XXI) bromiert. *2.4-Dibromcholestandion-(3.6)* ging durch Abspaltung von HBr mittels Pyridin in *2-Bromcholesten-(4)-dion-(3.6)* (XXII) über.



VII

VIII

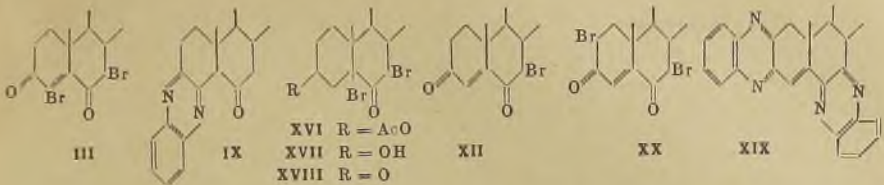
I

V

IV

VI

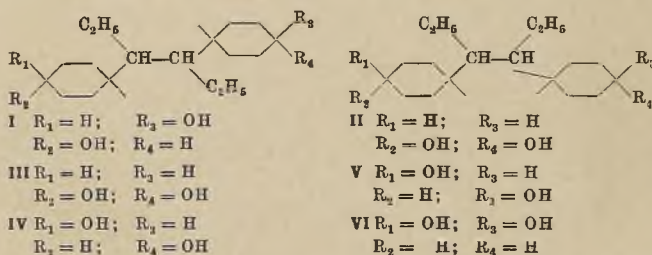




Versuche [Absorptionsspektren in 95% ig. A.; alle Drehungen in Chlf. (1 dm-Rohr,  $c = 1,0-1,2$ ): 2.4.7.7-Tetrabromcholesten-(4)-dion-(3.6) (V),  $C_{27}H_{39}O_2Br_4$ , aus I in Chlf. mit 9 Mol  $Br_2$  in Eisessig, aus Chlf.-Methanol oder Bzl.-Methanol Nadeln, F. 190°,  $[\alpha]_D^{20} +220$ ,  $\lambda_{max} = 254 \mu$ ,  $\epsilon = 124$ . — 4.7.7-Tribromcholesten-(4)-dion-(3.6) (IV): a) aus V in Chlf. mit HBr durch Zugabe von Methanol; b) durch 48std. Stehen einer Reaktionsmischung von V; c) aus V in Chlf. u. Essigsäure mit 9 Mol Br, u. 2,5 Mol Jod in Essigsäure, aus Bzl.-Methanol F. 195°; Misch.-F. mit der aus II hergestellten Verb. keine Depression;  $[\alpha]_D^{20} +16$ . — 4.7-Dibromcholesten-(4)-dion-(3.6) (III). Eine Lsg. von V in Bzl. mit etwas A. wurde mit Eisenpulver 2 Std. am Rückfluß gekocht; aus Chlf.-Methanol F. 175°; Misch.-F. keine Depression;  $[\alpha]_D^{20} +82$ . — Cholestandion-(3.6) (I), aus V in A. durch Erhitzen mit Fe-Pulver (5 Std. am Rückfluß), F. 171°; Misch.-F. keine Depression. — 4-Bromcholesten-(4)-dion-(3.6) (VI),  $C_{27}H_{41}O_2Br$ : a) aus V in Bzl. mit etwas A. u. Fe-Pulver; b) aus IV u. c) aus III analog, F. 169,5°;  $[\alpha]_D^{20} -38$ ;  $\lambda_{max} = 254 \mu$ ;  $\epsilon = 190$ . — 2.4.7-Tribromcholestadien-(4.7)-dion-(3.6) (VII),  $C_{27}H_{37}O_2Br_3$ , aus V in Pyridin mit Silbernitrat, aus Chlf.-Methanol F. 164°;  $[\alpha]_D^{20} -38$ ;  $\lambda_{max} = 265 \mu$ ;  $\epsilon = 225$ . — 4.7-Dibromcholestadien-(4.7)-dion-(3.6) (VIII), aus VII in Chlf. mit 15% ig. HBr, aus Chlf.-Methanol F. u. Misch.-F. 182°;  $[\alpha]_D^{20} -18$ . — 7-Bromcholestadien-(4.7)-dion-(3.6) (XI), durch Kochen von VII in Bzl. u. A. mit Fe-Pulver (6 Std. am Rückfluß), F. u. Misch.-F. 182°;  $[\alpha]_D^{20} -141$ . — Chinoxalinderiv. IX,  $C_{33}H_{45}ON_2$ , aus VI sowie Cholestantrion-(3.4.6) (X) in absol. A. u. o-Phenylendiamin durch 7std. Kochen am Rückfluß, aus Chlf.-A., F. u. Misch.-F. 143°; undurchsichtige Fl., die bei 157° klar wurde. — 5( $\beta$ ),7-Dibromcholestanol-(3)-on-(6) (XVII), durch 30minütiges Erhitzen von XVI in A. u. 34% ig. HCl am Rückfluß, aus Essigester-Methanol F. 117–119° (Zers.);  $[\alpha]_D^{20} -50$ . Reacetylierung mit Essigsäureanhydrid gab XVI, Misch.-F. keine Depression. — 5( $\beta$ ),7-Dibromcholestandion-(3.6) (XVIII),  $C_{27}H_{42}O_2Br_2$ , aus XVII mit  $CrO_3$ , aus Aceton (30°) + W., Zers. bei 100°;  $[\alpha]_D^{20} -41$ . — 7-Bromcholesten-(4)-dion-(3.6) (XII),  $C_{27}H_{41}O_2Br$ . Zu einer Suspension von XVIII in Eisessig wurde bei 30° eine Lsg. von 50% ig. wss. Essigsäure, die K-Acetat enthält, rasch zugegeben; die Mischung wurde in 15 Min. auf 95° erhitzt, abgekühlt u. XII mit W. ausgefällt; wegen Empfindlichkeit gegen Mineralsäuren, kochendes Bzl., Chlf. usw. aus verd. Essigsäure mit etwas Na-Acetat u. schließlich aus kaltem Essigester + Methanol durch Kühlen auf  $-10^\circ$  umkrist., F. 130–131°;  $[\alpha]_D^{20} -41$ ;  $\lambda_{max} = 259 \mu$ ;  $\epsilon = 152$ . — Cholestandion-(3.6), aus XII mit Zn-Staub, F. u. Misch.-F. 169°. — 2.7-Dibromcholesten-(4)-dion-(3.6) (XX),  $C_{27}H_{40}O_2Br_2$ , durch Bromieren von XII in Chlf. mit einer Lsg. von Essigsäure, die  $Br_2$  u. Na-Acetat enthält, Entfernen des Chlf. bei 0° u. Fällen mit Methanol, Nadeln, F. 119° (kein geeignetes Lösungsm. wurde gefunden);  $[\alpha]_D^{26} +118$ ;  $\lambda_{max} = 260 \mu$ ;  $\epsilon = 183$ . Chinoxalinderiv. XIX,  $C_{39}H_{46}N_4$ , aus XX, aus Essigester-A. rote Kristalle, F. 194°; Misch.-F. mit Dichinoxalinderiv. von III (F. 208°) 179–181°; Bromierung führte zum Ausgangsprod. zurück. — 7-Bromcholestan-3( $\beta$ ).5( $\alpha$ )-diol-6-on(XIV),  $C_{27}H_{45}O_3Br$ , aus Cholestan-3( $\beta$ ).5( $\alpha$ )-diol-6-on in Chlf. mit Brom enthaltender Essigsäure, aus A.-verd. Aceton Nadeln, F. 250° (Zers.),  $[\alpha]_D^{26} -24$ . — 7-Bromcholestan-3( $\beta$ ).5( $\alpha$ )-diol-6-on-acetat,  $C_{29}H_{47}O_4Br$ ,  $CH_3OH$ , entweder aus Cholestan-3( $\beta$ ).5( $\alpha$ )-diol-5-on-acetat analog der Darst. von XIV oder durch Acetylieren von XIV mit Essigsäureanhydrid, aus Methanol F. 172°; Red. mit Zn-Staub in kochendem A. führte zu Cholestan-3( $\beta$ ).5( $\alpha$ )-diol-6-on vom F. u. Misch.-F. 234°;  $[\alpha]_D^{25} +19$ . — 7-Bromcholestan-5( $\alpha$ )-ol-3.6-dion (XV), aus vorst. Diol in Eisessig mit  $CrO_3$ ; die durch Äthylätherextraktion erhaltene Verb. gab aus verd. Aceton einen weißen, flockigen Nd. (Gel) vom F. 165–171°; Red. mit Zn-Staub führte zum Cholestan-5( $\alpha$ )-ol-3.6-dion, F. u. Misch.-F. 232°; Dehydrierungsverst. mit  $HCOOH$ , HCl, HBr u. Essigsäureanhydrid lieferten nicht kristallisierbare Öle. — 2.2-Dibromcholestandion-(3.6) (XXI),  $C_{27}H_{42}O_2Br_2$ , aus I in Chlf. u. Br. in Ggw. von Na-Acetat, aus Chlf.-Essigester, Zers. zwischen 175 u. 195°; das trockene Prod. zers. sich langsam bei Raumtemp. u. ist nur in Chlf. u. Pyridin lösl.;  $[\alpha]_D^{24} +65$ ;  $\lambda_{max} < 230 \mu$ ; Behandlung mit Silbernitrat in Pyridin gab ein Öl; kein krist. Chinoxalinderivat. — 2-Bromcholesten-(4)-dion-(3.6) (XXII),  $C_{27}H_{41}O_2Br$ , aus 2.4-Dibromcholestandion-(3.6) durch 5 Std. Kochen in Pyridin am Rückfluß, aus Chlf.-Methanol u. Ae. F. 204–207°;  $\lambda_{max} = 257 \mu$ ;  $\epsilon = 146$ . — 7-Bromcholestanol-(3)-on-(6) (XXIII), durch Verseifen des Acetats (F. 145°) mit konz. HCl in A., aus verd. Aceton F. 113°;  $[\alpha]_D^{20} +51$ ; Red. mit Zn-Staub gab Cholestanol-(3)-on-(6), F. u. Misch.-F. 142°;

Acetylierung mit Essigsäureanhydrid führte zum Ausgangs-Acetat vom F. u. Misch-F. 145° zurück. — 7-Bromcholestanion-(3.6), C<sub>27</sub>H<sub>45</sub>O<sub>2</sub>Br, aus XXIII in Essigsäure mit CrO<sub>3</sub>, aus verd. Aceton, Bzl. u. PAe. F. 135°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +76°. — 5(α)-Bromcholestanol-(3-on-6) (XXIV), C<sub>27</sub>H<sub>45</sub>O<sub>2</sub>Br, aus Cholestanol-(3)-on-(6) in Ae. mit Brom in Essigsäure nach Äthylätherextraktion aus Methanol u. verd. Aceton Nadeln, F. 150° (Zers.); Reine mit Zn-Staub lieferte das Ausgangsprod., Acetylierung mit Essigsäureanhydrid gab 5(α)-Bromcholestanol-(3)-on-(6)-acetat, F. u. Misch-F. 164°; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> -156°. — 5(α)-Bromcholestanion-(3.6), C<sub>27</sub>H<sub>43</sub>O<sub>2</sub>Br, aus XXIV mit CrO<sub>3</sub>, aus Aceton (30°) durch Zugabe von W. Kristalle, F. 80—85° (Zers.); [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> -140°; langsame Zers. bei Zimmertemp. unter Abgabe von HBr; Kochen in Pyridin gab Cholesten-(4)-dion (3.6). (J. org. Chemistry 405—16. Sept. 1943. Princeton, N. J., Univ., Chem. Labor.) SCHORRE. 3700

Herbert E. Ungnade und Anna Ludutsky, *Hydrodiäthylstilböstrol-Verbindungen*. 1. Mit *Die Perhydroverbindungen*. Die bei der Hydrierung von Diäthylstilböstrol auftretenden teilweise bekannten Isomeren wurden auf ihre Konfiguration hin untersucht. Dazu wurden *dl-3.4-Bis-[4-trans-oxycyclohexyl]-hexan* (I) u. *Meso-3.4-bis-[4-trans-oxycyclohexyl]-hexan* (II) mit CrO<sub>3</sub> in die entsprechenden Diketone (VII) bzw. (VIII) übergeführt. Für die Struktur von VIII ist beweisend, daß es aus Meso-hexöstrol durch Red. (vgl. LAUE u. WALLACE C. 1945. I. 670) dargestellt werden kann, u. für das *rac. VII* ist beweisend, daß katalyt. Red. von Diäthylstilböstrol u. dessen Derivv. in der Hauptsache Racemate u. daß *rac.-Dihydrodiäthylstilböstrol* bei der katalyt. Red. eine Mischung von I u. ein neues Isomeres, *dl-3-[4-trans-oxycyclohexyl]-4-[4-cis-oxycyclohexyl]-hexan* (III) ergibt. — Die *trans-Konfiguration* von I wird bewiesen a) durch Kochen mit Na in Xylol, wobei es beständig in [cis-Alkylcyclohexanolderivv. lagern sich dabei ganz oder teilweise in die *trans-Form* um



(vgl. C. 1920. III. 920; C. 1922. III. 917)]. — III bildet sich bei der Hydrierung von *rac. Hexöstrol* u. durch erschöpfende Red. von Diäthylstilböstrol. Mit CrO<sub>3</sub> gibt es *rac. VII*. Beim Kochen mit Na geht III in I über u. wird auch — wie I — an Na-Sulfat absorbiert. [Unterschied von *dl-3.4-Bis-[4-cis-oxycyclohexyl]-hexan* (IV)]. Die Benzoylierung geschwindigkeit verläuft erwartungsgemäß (I > III > IV). — Katalyt. Red. von *rac. V* in Essigsäure gibt das Monoacetat von IV u. eine *glasige Verb.*, die chromatograph. einheitlich ist, nicht im Hochvakuum sublimiert, nicht an Na-Sulfat absorbiert u. schwer benzoyliert werden kann. Beim Kochen mit Na + Xylol erleidet sie Zersetzung. IV gibt mit CrO<sub>3</sub> unerwarteterweise wenig VII. — *Meso-hexöstrol* liefert bei der katalyt. Hydrierung II u. *dl-m-3-[4-cis-Oxycyclohexyl]-4-[4-trans-oxycyclohexyl]-hexan* (V). II u. V geben mit CrO<sub>3</sub> VIII. Die Konfiguration der Hydroxylgruppe von II u. V wurde durch Kochen mit Na in Xylol, u. durch ihre leichte Esterbildungs- u. Dehydrierungsfähigkeit (vgl. C. 1922. II. 813) bewiesen. II bildet sich bei der Hydrierung von VIII mit Na + A. u. bei der Inversion von V mit Na + Xylol. II u. V werden leicht an Na-Sulfat absorbiert u. geben in guten Ausbeuten Dibenzoate. — Die Behandlung des Reduktionsprod. von VIII mit CH<sub>3</sub>MgJ gibt ein Gemisch von V u. nichtkrist. *Perhydrodiäthylstilböstrol* (VI), das nicht an Na-Sulfat absorbiert wird u. bei der Benzoylierung eine ungesätt. Substanz ergibt.

Versuche: *dl-3.4-Bis-[4-trans-oxycyclohexyl]-hexan* (I), durch katalyt. Hydrierung von *trans-Diäthylstilböstrol* in Methanol mit RANEY-Ni (210° 270 at) u. Extraktion des glasigen Reaktionsprod. mit Ae., aus Ae. F. 184—186°; 43% (Ausbeute). *Dibenzooxycyclohexan* (III), C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, aus Bzl. + PAe. (60—80°) F. 110—114°; III kann auch aus dem alkaliunlös. Anteil über das Benzoat gewonnen werden. — *Meso-hexöstrol*, durch katalyt. Hydrierung von *trans-Diäthylstilböstrol-Na* (aus *trans-Diäthylstilböstrol* + Na-Methylat in Methanol mit RANEY-Ni (210°, 310 at, 5 Std.), aus Bzl. Kristalle, F. 186—188°; *Dibenzooxycyclohexan*, F. 232—233°; aus der Mutterlauge läßt sich *rac.-Hexöstrol* isolieren; aus letzterem (erhältlich aus dem Dimethylester mit HJ + Eisessig + Essigsäureanhydrid) durch

Hydrierung in Methanol mit RANEY-Ni (210°, 350 at) u. aus Bzl. krist. I, wobei aus dem äthylätherunlös. Anteil des Reaktionsprod. mit Na-Methylat die nichtphenol. Komponente entfernt wird; läßt sich bei längerem Stehen an trockenes Na-Sulfat absorbieren; aus dem äthylätherunlös. Anteil analog III; *Dibenzoat*, C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>, aus PAe. F. 110—111°. III gibt durch Inversion (Kochen mit Na in Xylol, 175°, 48 Std.) I; der gleiche Vers. mit I durchgeführt, gibt unverändertes I zurück. — *dl-3.4-Bis-[4-ketocyclohexyl]-hexan* (VII), C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, aus I oder III durch Oxydation mit CrO<sub>3</sub> in Eisessig u. Bzl., krist. in 2 Modifikationen, F. 67—68° bzw. F. 74—75° (bei 2 mm sublimiert). *Dioxim*, C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, aus Chlf. u. PAe., F. 179—180°; Red. von VII mit Na + A. (1 Std.) liefert I. — *dl-3.4-Bis-[4-cis-oxycyclohexyl]-hexan* (IV), C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>, aus VII in Eisessig + HCl u. PtO<sub>2</sub> (Zimmertemp., 35 mm über Normaldruck). Das hieraus erhaltene u. sublimierte (10<sup>-4</sup> mm) *Monoacetat*, C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub>, wird mit CH<sub>3</sub>MgJ zers., Reinigung durch Molekulardest. (10<sup>-4</sup> mm). *Dibenzoat*, aus IV u. Benzoylchlorid + Pyridin (100°, 8 Tage) u. Chromatographieren des glasigen Reaktionsprod.; die obere Zone gibt die *Verb.* vom F. 137—138°, die untere Zone die *Verb.* vom F. 100—102°; Oxydation von IV mit CrO<sub>3</sub> gibt ein Na-Bicarbonat-lösl., glasiges Prod., das durch Chromatographie in eine gesätt. Säurefraktion u. in eine UV-fluoreszierende, ungesätt. Fraktion zerlegt werden kann; mit Hydroxylamin gibt das Oxydationprod. das *Dioxim* von VII. — *Meso-3.4-bis-[4-trans-oxycyclohexyl]-hexan* (II), C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, aus Mesohexöstrol (Darst. vgl. C. 1941. I. 520) in Methanol durch Red. mit RANEY-Ni (210°, 380 at) u. Lösen des Reaktionsprod. in Ae., wobei II auskrist., aus Essigester F. 166—167°. *Dibenzoat*, C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>, aus PAe. (60—80°), F. 139—140°. — *dl-m-3-[4-cis-Oxycyclohexyl]-4-[4-trans-oxycyclohexyl]-hexan* (V), C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>, aus vorst. äthylätherunlös. Anteil durch Behandlung mit Na-Methylat, aus Bzl. u. PAe. (60—80°) F. 124—125°. *Dibenzoat*, C<sub>32</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>; V liefert durch Inversion (Kochen mit Na + Xylol, 175°, 8 Tage) II. — *Meso-3.4-bis-[4-ketocyclohexyl]-hexan*, C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> (VIII), aus II oder V mit CrO<sub>3</sub>, F. 85—87°. *Dioxim*, C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus PAe. (28—38°) + Chlf., F. 179—180°; Red. von VIII mit Na + A. gibt II. — *Meso-3.4-bis-[4-cis-oxycyclohexyl]-hexan* (VI), C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>, aus VII durch Hydrierung mit PtO<sub>2</sub> in Essigsäure; mit CH<sub>3</sub>MgJ wird V u. ein glasiges Prod. erhalten, das nicht an Na-Sulfat absorbiert wird. Benzoylierung gibt krist. *Verb.* C<sub>25</sub>H<sub>38</sub>O<sub>3</sub>, die beim Erhitzen mit Na eine ungesätt. u. eine nicht näher untersuchte *Verb.* ergibt. (J. org. Chemistry 10. 307—17. Juli 1945. Columbia, Miss., Univ., Chem. Dep.)

MOHR. 3750

J. Frejka, *Synthese des Vitamins D<sub>2</sub>*. Vortrag.— Ausführliche Wiedergabe der Arbeiten von DIMROTH (C. 1942. I. 3101), DIETZEL (Naturwiss. 30. [1942.] 227) u. STOCKSTROM (C. 1942. I. 3103). (Chem. Listy Vědu Průmysl 37. 211—15. 231—35. Okt. 1943.) ROTTER. 3800

### [ D<sub>3</sub>-Makromolekulare Chemie.

Ss. N. Uschakow und O. B. Iw, *Über die Synthese von Polyvinylformal im homogenen Medium*. *Polyvinylformal* (I) ist ein harzartiges Prod. der Kondensation von Polyvinylalkohol mit CH<sub>2</sub>O. Die Möglichkeit ist aber nicht ausgeschlossen, daß auch OH-Gruppen von 2 verschied. Moll. Polyvinylalkohol mit CH<sub>2</sub>O reagieren, so daß es zur Vernetzung kommt. Zur Herst. ...CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-CH...  
I O-CH<sub>2</sub>-O  
wurde Polyvinylacetat (II) in einer Operation verseift u. mit CH<sub>2</sub>O behandelt. Verwendet wurden II der Viscosität 16 Centipoise (in mol. Benzollsg.), 32% ig. CH<sub>2</sub>O, Essigsäure von 60—90% u. als Katalysator H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D. 1,84). Die Konz. von II in Essigsäure kann 20—35% betragen. Die Rk. wurde bei Wasserbadtemp. ausgeführt, die CH<sub>2</sub>O-Lsg. erst nach völliger Lsg. von II hinzugefügt. Je nach der Viscosität der Reaktionslsg. scheidet sich I auf Zusatz von W. in Form von Körnern, Fäden oder Pulver aus. Um I als feine, leicht säurefrei zu waschende Fäden zu erhalten, kann man mit Essigsäure auf eine Konz. von 7—10% (auf II bezogen) verdünnen u. diese Lsg. in feinem Strahl unter Rühren in W. einfließen lassen oder die Abscheidung durch allmählichen Zusatz von W. unter Rühren zur Lsg. von I bewirken. Das mit W. oder NH<sub>3</sub> neutral gewaschene Prod. wird an der Luft, dann bei 60° getrocknet. Die Ausbeute schwankt zwischen 95 u. 98%. Bei der für Polyvinylalkohol angenommenen Konst. (...CHOH·CH<sub>2</sub>·CHOH·CH<sub>2</sub>·...) besteht die Möglichkeit, daß die OH-Gruppen

(1) (2) (3) (4)

am C<sub>(1)</sub> u. C<sub>(3)</sub> u. dann unter Auslassung der OH-Gruppe am C<sub>(5)</sub> wieder am C<sub>(7)</sub> u. C<sub>(9)</sub> unter Acetalbildg. reagiert haben, so daß eine isolierte OH-Gruppe in der Kette übrigbleibt u. die stöchiometr. Grenze der Acetalisierung nicht erreicht wird. Deswegen enthält offenbar das Reaktionsprod. in der Regel die Gruppen OH, OCOCH<sub>3</sub> u. OCH<sub>2</sub>O. Der Geh. an Acetatgruppen wurde durch 3std. Verseifen mit 0,5nNaOH auf dem Wasserbad, der Geh. an OH-Gruppen durch Veresterung mit Phthalsäureanhydrid in sd. Pyridin bestimmt. Der höchste Acetalisierungsgrad betrug 88—89 Mol-%; er wurde in 60% ig. Essigsäure mit 0,5—1 Mol CH<sub>2</sub>O pro CHOH·CH<sub>2</sub>·Gruppe bei einer Reaktionsdauer von 20 Std.

erreicht. In 60%ig. Essigsäure war die Rk. nach 25 Std. beendet; in 83%ig. Säure hört die Hydrolyse der Acetatgruppen nach 5 Std. auf, um nach 6 Std. wieder zu beginnen. Bei Anwendung von 0,5 Mol  $\text{CH}_2\text{O}$  pro  $\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2$ -Gruppe wurde ein Acetalisierungsgrad von 80, bei 1 Mol  $\text{CH}_2\text{O}$  von 88 Mol-% erreicht; weitere Erhöhung der  $\text{CH}_2\text{O}$ -Menge hat keinen Einfluß. Es wurden Verss. mit 1, 3 u. 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (auf das Gewicht des ganzen Reaktionsprod. berechnet) bei 98° ausgeführt; dabei zeigte sich, daß die Menge der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  weder auf die Reaktionsgeschwindigkeit noch auf den Acetalisierungsgrad wesentlichen Einfl. hat. Bzgl. der Temp. (75 bzw. 100°) ist keine Wrkg. auf den Acetalisierungsgrad festzustellen. Temp. über 100° bewirken Gelbfärbung des Produktes. Die Konz. der Essigsäure beeinflusst wesentlich die Geschwindigkeit der Acetalbildg.; diese wächst schnell bei mehr als 80%ig. Essigsäure. Schließlich wurde noch der Verlauf der Rk. in 80%ig. Essigsäure mit u. ohne  $\text{H}_2\text{SO}_4$  untersucht, es ergab sich, daß der Acetalisierungsgrad in Abwesenheit von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  etwas höher ist. Die Eigg. des Reaktionsprod. hängen außer vom Mol.-Gew. des Ausgangsmaterials von dem Verhältnis der OH- u.  $\text{OCOCH}_3$ -Gruppen zu den Acetalgruppen ab. Erhöhung der letzteren bei entsprechender Herabsetzung der  $\text{OCOCH}_3$ -Gruppen u. annähernd gleichbleibender Anzahl der OH-Gruppen hat eine höhere Erweichungstemp. zur Folge, während eine größere Anzahl  $\text{OCOCH}_3$ -Gruppen diese herabsetzt. Deshalb wird das Prod. nach dem Auswaschen mit W. noch bei 90—95° mit 0,5%ig. NaOH behandelt. Das Prod. schm. bei 170 bis 175° zu einem durchsichtigen Harz zusammen, das bei 200° gelblich wird; wurde keine nachträgliche Hydrolyse vorgenommen, so färbt es sich bereits bei ca. 185° dunkel. Bei einem Acetalisierungsgrad von 65 Mol-% ist das Prod. lösl. in Aceton, bei 78—80 Mol-% in A. + Bzl. (1:4), bei mehr als 80 Mol-% nur in Phenol, Pyridin u. chlorierten KW-stoffen. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 19. 853—60. 1946. Leningrad, Chem.-Technolog. Inst., Lehrstuhl für plast. Massen.) ILBERG. 4010

**S. B. Hendricks, S. G. Wildman und E. J. Jones**, *Die Unterscheidung von Kautschuk- und Guttaperchakohlenwasserstoffen in pflanzlichen Materialien*. Kautschuk (I) u. Guttapercha (II) entsprechen einer cis- u. trans-Form des gleichen KW-stoffes der empir. Formel  $(\text{C}_5\text{H}_8)_x$ . Im UV ist kein Unterschied im Absorptionsspektr. von I u. II nachzuweisen, wohl aber im Ultrarot, u. zwar im Gebiet von 11,8—12,3  $\mu$ , I zeigt hier im Gegensatz zu II ein steiles Maximum. Vff. untersuchen Filme von ca. 0,02 mm Dicke aus Latex verschied. Pflanzen. Danach führen I: *Hevea brasiliensis*, *Asclepias erosa*, *Asclepias syriaca*, *Oenothera biennis*, *Solidago leavenworthii* u. *Jatropha* sp.; u. II: *Mimusops balata*, *Eucommia ulmoides* u. *Econymus japonicus*. Gemische des cis- u. trans-Isomeren wurden in keinem Falle beobachtet, trotzdem theoret. derartige Mischungen bei einer Gleichgewichtskonz. mit 10—25% I möglich wären. Nach Vff. dürften I u. II aus ein u. demselben Ausgangsstoff stammen, wobei nur ein Unterschied in deren Biosynth. durch die Rk., die zur Doppelbindung in der Polymerisationseinheit führt, anzunehmen ist. Eine Dehydrierung nach Polymerisation erscheint unwahrscheinlich. (Arch. Biochemistry 7. 427—38. Juni/Aug. 1945. Beltsville, Md., U. S. Dep. of Agricult.) ULMANN. 4030

**R. Signer und P. von Tavel**, *Die Herstellung von Hauptvalenzgelen durch Netzbildung aus Cellulosemolekeln in Lösung*. Wenn man zu einer stark methylierten Cellulose (die auf 100 Glucoseresste noch ca. 70 freie Hydroxylgruppen enthält) in Chlf. mit 40 mg/cm<sup>3</sup> ca. 9 mg Oxalylchlorid nebst einer Spur tert. Base (Dimethyl-p-toluidin) zur Bindung der HCl hinzufügt, so erstarrt die Lsg. nach einigen Std. bei Zimmertemp. zu einer klaren Gallerte; Temperaturbeständigkeit, Klarheit, begrenzte reversible Quellbarkeit u. andere Eigg. zeigen, daß tatsächlich ein Hauptvalenzmangel vorliegt. Die gut reproduzierbaren Erstarrungszeiten werden in Abhängigkeit von der Basen- u. Säurechloridmenge sowie von der Methylcellulosekonz. verfolgt. (Helv. chim. Acta 26. 1972—78. 16/10. 1943. Bern, Univ.) HENTSCHEL. 4050

**Edouard Calvet**, *Über die spezifischen Volumina der Systeme Nitrocellulose-Aceton, die Verdünnungswärmen und den halbidealen Zustand der Lösungen von Nitrocellulosen in Aceton*. Frühere calorimetr. Unters. der Gelatinierung von Nitrocellulose durch Aceton u. der Dampfspannungen der Gele haben eine Strukturänderung für  $n = 6$  ( $n = \text{Zahl der an } \text{C}_{(6)} \text{ der Nitrocellulose gebundenen Acetonmoll.}$ ) ergeben (C. 1943. I. 2488). Die vorliegende Unters. der spezif. Voll. der Nitrocellulose-Aceton-Mischungen bestätigt dieses Ergebnis; es besteht eine deutliche Diskontinuität der Kurve: spezif. Volumengehh. an Nitrocellulose für  $n = 6$ . Die Kurve wird im einzelnen erörtert. Die Ergebnisse der Arbeiten von SCHULZ (Z. physik. Chem. 52. [1932.] 253) über die Dampfspannungen u. die osmot. Drucke von Nitrocellulose-Aceton-Mischungen stimmen mit den vorliegenden Beobachtungen gut überein. Beim Wert  $n = 6$  erfolgt ein Übergang aus dem Gelzustand (geordnete Struktur) in den Lösungszustand (ungeordneter Zustand). Die Unters. der Verdünnungswärmen der Nitrocellulose-Aceton-Mischungen u. der spezif. Voll. zeigt,

daß sie in die halbidealen Lsgg. nach GUGGENHEIM von  $n = 25$  an eingereiht werden können. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 553—57. Juli/ Sept. 1945. Marseille, Fac. des Sci., Labor. de chimie générale.) WESTLY. 4050

K. J. Palmer, *Die Molekülstruktur einiger Polyuronide auf Grund von Röntgenuntersuchungen*. Röntgenunters. an Polymannuronsäure (Alginsäure) u. Polygalakturonsäure (Pektinsäure) ergaben das Vorliegen von langen, geraden Ketten. Die Symmetrie der Kette in Alginsäure ist zweizählig, in Na-Alginat dreizählig. Dreizählig ist die Symmetrie in Pektin, Pektinsäure u. deren Na-, K- u. Rb-Salzen. Die Länge der Faserachse in der Polygalakturonidkette beträgt stets ca. 13 Å. Diese Identitätsperiode steht im Einklang mit der allg. angenommenen Struktur für diese Kette unter der Annahme, daß die Pyranose-ringe eine der beiden sich abwechselnden Transkonfiguration besitzen. Feuchtigkeitsisothermen u. Röntgenunters. an Pektinsäure ergaben, daß adsorbiertes W. die polaren Gruppen hydratisiert u. den Interkettenabstand vergrößert. Das nichturonicid. Material, das in den Pektinaten zu 10—20% vorkommt, hat keinen Einfl. auf die Röntgendiagramme. (J. appl. Physics 17. 405. Mai 1946. Albany, Calif., Western Regional Res. Labor.)

GOTTFRIED. 4050

T. M. Shaw, *Die spezifische Oberfläche von kristallisiertem Eialbumin*. Ebenso wie für Montmorillonit erhält man auch für Eialbumin auf Grund der Adsorptionsisotherme für W. bei 25° u. für N<sub>2</sub> bei -183° u. Auswertung nach der Theorie von BRUNAUER, EMMETT u. TELLER zwei vollständig verschied. Werte für die spezif. Oberfläche, nämlich 2,42 m<sup>2</sup> bei N<sub>2</sub> u. 210 m<sup>2</sup> bei Wasser. Dementsprechend ist auch die Differenz der Adsorptionswärmen für die erste adsorbierte Molekülschicht u. die Verflüssigungswärme 648 cal/Mol bei N<sub>2</sub> u. 1100 cal/Mol bei H<sub>2</sub>O. Zur Erklärung dieser Diskrepanz wird angenommen, daß auch die Albuminkristalle aus Schichtgittern aufgebaut sind, deren Zwischenräume den Moll. des W., nicht aber des N<sub>2</sub> zugänglich sind. (J. chem. Physics 12. 391—92. Sept. 1944. Albany, Calif.)

HERTSCHKE. 4070

J. Guastalla, *Monomolekulare Proteinschichten*. Zur Bldg. eines Proteinfilms bekannter M. werden 2 Verf. angewandt: 1. Freiwillige Ausbreitung einer festen Proteinzelle unter Verwendung eines Oberflächenmanometers u. einer CUBE-Mikrowaage; 2. Abscheidung von Tröpfchen einer titrierten Proteinlsg. auf dem W. unter Zusatz von Amylalkohol. In beiden Fällen sind die Filme sofort zeitbeständig, wenn sie während des Bildungsvorganges genügend verd. werden. Die Abhängigkeit der Oberflächenkonz. von den Oberflächendrücken gibt ein Schaubild wieder. Die so entstehende Kompressionskurve wird vom p<sub>H</sub>-Wert des Trägers beeinflusst. Jedes Oberflächenproteinmoll. kann als ein Filmentstück, dessen Ausdehnung durch innere Kräfte begrenzt ist, angesehen werden. Im Laufe einer Kompression beginnen die Moll. sich einander zu nähern. Dann kommen sie miteinander in Berührung; ihre polaren Gruppen nähern sich, u. ihre Oberflächen vermindern sich. Wenn schließlich die polaren Gruppen alle Oberflächenmoll. des darunter befindlichen W. bedecken, wird die Kompression schwieriger. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 42. 71—72. 1945.)

WEBSELY. 4070

Erwin Brand und Beatrice Kassell, *Analyse und Mindestmolekulargewicht von β-Lactoglobulin*. Aus dem Geh. an Tyrosin, Tryptophan, Threonin u. vor allem an Arginin u. den schwefelhaltigen Aminosäuren Cystein, Cystin u. Methionin berechnen Vf. das Mindestmol.-Gew. von β-Lactoglobulin zu 42000, das in guter Übereinstimmung mit dem aus Ultrazentrifugenmessungen ermittelten von 41600 steht. Die Anzahl der Aminosäuren pro Mol. β-Lactoglobulin wird mit Hilfe der Best. des Amino-N u. des Geh. an bas. Aminosäuren festgelegt u. beträgt 364 ± 3 mit 1—6 endständigen Aminosäureresten. Zur Best. der einzelnen Aminosäuren, die nach bereits veröffentlichten Mikro- u. Halbmikromethoden auf meist 2 verschied. Wegen erfolgte, wurde das Protein in inerte Atmosphäre mit HJ bei Ggw. von Harnstoff, mit NaOH oder NaOH-SnCl<sub>4</sub> hydrolysiert. So enthält 1 Mol. β-Lactoglobulin 4 Cysteinreste, 8 Cystinhälften (d. h. 4 Cystinmoll.), 9 Methionin-, 4 Tryptophan-, 9 Tyrosin-, 7 Arginin-, 21 Threonin-, ca. 15 Serin-, 4—6 Histidin- u. 31 bis 36 Lysinreste sowie 32 Amidgruppen. Beachtenswert ist die große Zahl von Oxygruppen, die an der Bldg. von H-Brücken mit Wassermoll. beteiligt sein können. (J. biol. Chemistry 145. 365—78. Okt. 1942. New York, Columbia Univ., Dep. of Biochem., Coll. of Phys. and Surgeons.)

SCHÖBERL. 4070

E. Gorter und G. J. Elings, *Die Ausbreitung des Seroglykoids und des Hewittschen Krystalalbumins*. Nach Fällung der Globuline teilt man die Albuminfraktion in 2 Teile, eine zuckerhaltige, lösl. u. eine wenig Zucker enthaltende, viel weniger lösl. Fraktion; erstere wird nach HEWITT Seroglykoid (mit 7% Kohlenhydraten), letztere Krystalalbumin (mit 5% Saccharid) genannt. Eine Mischung beider Proteine zeigt die gleichen Eigg. wie Serumalbumin. Zur Ermittlung des Unterschiedes im Ausbreitungsbestreben beider

Proteine wird die Ausbreitung bei verschied.  $p_H$ -Wert bestimmt. Krystalbumin weist die Eigg. eines Proteins, in dem nur wenige freie COO- u. NH<sub>3</sub>-Gruppen anwesend sind, auf, wogegen die Ausbreitung von Seroglykoid mit einem Mindestwert bei  $p_H$  3,0 u. einem sehr geringen Ausbreitungsbestreben oberhalb  $p_H$  3,0 der eines Proteins gleicht, in dem die NH<sub>3</sub>- durch saure Gruppen ersetzt worden sind. Es ist möglich, daß die größere Löslichkeit der Seroglykoidfraktion auf der Ggw. mehrerer OH-Gruppen in diesem konjugierten Proteinmol. beruht. Die Unters. der Ausbreitung eines natürlichen Glykoproteids führt zu den gleichen Ergebnissen. Die wss. Fl. von Kalbsaugen zeigt dieselbe Ausbreitung wie das Seroglykoid. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 49. 891—98. Okt. 1946.)

WESLY. 4070

**E. Gorter und G. J. Ellings**, *Die Ausbreitung einzelner Gliadin- und Glutelinpräparate*. Die Oberflächendicke einer monomol. Schicht der Proteine *Gliadin* u. *Glutelin* wird bei verschied.  $p_H$ -Werten der Fl. bestimmt. Die Unters. des Gliadins bereitet wegen seiner großen Löslichkeit Schwierigkeiten. Daher liegen die für die Schichtdicke bei verschied. Drucken erhaltenen Werte nicht auf einer Geraden. Die Schichtdicken werden bei 4 verschied. Drucken ermittelt; die die Abhängigkeit der Schichtdicke vom  $p_H$ -Wert der Legg. wiedergegebenen Kurven stimmen in einigen Punkten überein, unterscheiden sich aber in anderer Hinsicht. Beide Proteine weisen beim gleichen isoelekt. Punkt einen Höchstwert der Ausbreitung auf u. verhalten sich wie die meisten Proteine, indem sie beiderseits des isoelekt. Punktes Mindestwerte zeigen. Sie unterscheiden sich durch die Tiefe des Minimums hauptsächlich auf der sauren Seite des isoelekt. Punktes. Die mögliche Ursache der besonderen Form dieser  $p_H$ -Kurven wird erörtert. Diese werden mit den Ausbreitungskurven bekannter, konjugierter Proteine, wie Ovalbumin-Tartrazin, Insulin-Protamin u. Pepsin-Spermidin, verglichen. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 49. 887—90. Okt. 1946.)

WESLY. 4070

**Hs. Nitschmann und H. Lauener**, *Die Umsetzung des Caseins mit Formaldehyd*. 6. Mitt. *Über die Ursache des Versagens der Methode von Highberger und Ketzsch zur quantitativen Bestimmung des Formaldehyds in gehärteten Caseinen*. (5. vgl. C. 1944. II. 850.) Bei der Säuredest. gegerbter Caseine werden neben Formaldehyd auch Tryptophan u. Histidin abgespalten, die sich mit Formaldehyd unter Ringschluß irreversibel kondensieren. Das Formaldehydefizit wird zwangsläufig um so größer, je kräftiger gegerbt wurde. (Helv. chim. Acta 29. 174—79. 1/2. 1946. Bern, Inst. für allg. u. spezielle organ. Chemie.)

HANSON. 4070

**Hs. Nitschmann und H. Lauener**, *Die Umsetzung des Caseins mit Formaldehyd*. 7. Mitt. *Über die Wirkung erhöhter Temperatur (70°) auf den Verlauf der Härtung*. (6. vgl. vorst. Ref.) Casein bindet bei 70° über 10% Formaldehyd. Die Quellfähigkeit so behandelten Caseins ist kaum anders als die des kaltgegerbten, die Naßbreifestigkeit sogar geringer als dort. (Helv. chim. Acta 29. 180—84. 1/2. 1946.)

HANSON. 4070

**Hs. Nitschmann und H. Lauener**, *Die Umsetzung des Caseins mit Formaldehyd*. 8. Mitt. *Versuche mit Acetylcasein*. (7. vgl. vorst. Ref.) Die Acetylierung wird nach SCHÖBERL u. KRUMEY durch Einleiten von Ketten in Caseinlg. durchgeführt. Das Formaldehydbindungsvermögen des *Acetylcaseins* (I) ist fast so groß wie das des Caseins, jedoch wird W. dabei nicht kondensiert. Mit Formaldehyd in der Kälte behandeltes I ist in verd. NaOH lösl., heißgegerbtes dagegen nicht, zeigt aber bedeutend größeres Quellungsvermögen. (Helv. chim. Acta 29. 184—90. 1/2. 1946.)

HANSON. 4070

**Tauno A. Laine**, *Untersuchungen über die Struktur und enzymatische Spaltung des Samenproteins Zein*. Für die Unterss. wird *Zein* (I) fraktioniert u. die Hauptfraktion, die ca. 50% des ursprünglichen I enthält, mit einem Mol.-Gew. von ca. 40000 verwendet. Der Gesamt N-Geh. (Ng) für asche- u. wasserfreies I beträgt 15,6%. Aminosäurebestimmungen ergeben folgende Gehh.: Glutaminsäure (III) 18,4% (Ng), Asparaginsäure 2,22%, Alanin 9,75%, Phenylalanin 4,0%, Methionin 1,32%, Valin + Leucin 17,29%, Tyrosin 2,61%, Threonin + Serin 1,12%, Arginin 4,03%, Histidin 1,51%, Cystin 0,60%. Oxyglutaminsäure, Glykokoll, Tryptophan u. Lysin fehlen. 1/4 des Peptid-N gehört zu III. Auf Grund der enzymat. Spaltung von I durch Pepsin u. Trypsin wird die Auffassung vertreten, daß das I-Mol. aus 2 ident. parallelen Peptidketten besteht, die durch eine —S—S-Bindung verbunden sind. Bei der pept. Spaltung wird erst die —S—S-Bindung gespalten, dann werden die Teile in Tetrapeptide gespalten. (Suomalaisen Tiedekateemian Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fennicae] Ser. A. II 1944. Nr. 11. 1—97. April.)

MOEWUS. 4070

Thomas de Chezaulx-Meyer, *Über den Einfluß von schwefelhaltigen Verbindungen auf die Eigenschaften von Casein*. Heidelberg. 1942. Karlsruhe, Tech. H. Diss. von 1942. (70 gez. Bl.) 49.

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

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

George Antonoff, *Die Bedeutung der Antonoffschen Regel bei Untersuchungen in flüssigen Systemen. Ihre Anwendung auf biologischem Gebiet.* Bei Unters. der Oberflächenspannung werden große Unterschiede in den Eigg. fl. Systeme, die sich in 2 Schichten trennen, beobachtet. Auch die Eigg. reiner, absol. trockener Fl. (Isoamylalkohol, Phenol), wie Oberflächenspannung u. D., können innerhalb weiter Grenzen schwanken. Zur Erklärung wird angenommen, daß eine enge Analogie zwischen den in 2 fl. Schichten zerfallenden Systemen u. den reinen, unterhalb ihres krit. Punktes kondensierenden Stoffen besteht. Im ersten Fall kondensiert sich eine Fl. innerhalb eines Lösungsm. u. bildet 2 fl. Schichten. Im zweiten Fall ist kein Lösungsm. vorhanden, u. es kondensiert eine einheitliche Substanz im Vakuum. Im ersten Fall enthalten die beiden Phasen infolge der isosmot. Verhältnisse die gleiche Anzahl von Moll. pro Volumeneinheit; so muß das Syst. mehr als eine Molekülart in Lsg. enthalten. Die reinen Substanzen zeigen unterhalb ihres krit. Punktes das gleiche Verhalten. Die verschied. Molekülarten (Polymeren) sind nicht unbedingt untereinander im Gleichgewicht, da der Vorgang der Gleichgewichtseinstellung sehr langsam verläuft. Diese Änderungen sind meist reversibel, sprechen aber bisweilen sehr langsam auf Änderungen der Temp. u. Konz. an. Daher ist der Zeitfaktor ein wesentlicher Parameter bei der Unters. von Fl., die erst nach Einstellung des Gleichgewichts endgültige Eigg. annehmen, u. so hängen die Eigg. der Fl. weitgehend von den durchlaufenen Entwicklungsphasen ab. Es wird auf die Wichtigkeit dieser Erscheinungen bei Kolloiden u. biol. Fragen (Beobachtungen von LUSTIG u. WACHTEL bei Änderungen im Infektionsvermögen eines Virus) hingewiesen. (Arch. Biochemistry 6. 199—213. 1945. New York, Fordham Univ.) HENTSCHEL. 4100

K. Mather, *Die genetische Aktivität von Heterochromatin.* Es wird gezeigt, daß heterochromat. überzählige Chromosomen, die für das n. Wachstum u. Leben der Pflanzen nicht notwendig sind, trotzdem genet. akt. sind. (Proc. Roy. Soc. [London] Ser. B 132. 308—32. 15/12. 1944. London, John Innes Hort. Inst.) MOEWUS. 4130

Hans Brodersen, *Mitosegifte und ionisierende Strahlung.* Nach eingehender Schilderung der Literatur über Mitosegifte u. der Pharmakologie des Colchicins (I) unter besonderer Berücksichtigung seiner Wrkg. auf die Zellteilung u. das Wachstum n. u. patholog. Gewebes, sowie der bisherigen Erfahrungen über die Erfolge einer Kombination von ionisierender Strahlung u. I wird über eigene Vers. berichtet. Durch Röntgenbestrahlung wird die Lebensdauer von Mäusen mit EHRlich-Ascitescarcinom wenig, aber signifikant verlängert. I-Behandlung verlängert wesentlich deutlicher, u. Kombination von Röntgen- u. I-Behandlung hat keinen stärkeren Erfolg. Die durchschnittliche Lebensdauer wird bei den Kontrollen mit 15,1, bei Röntgen mit 17,2, bei I mit 22,1 u. bei I + Röntgen mit 22,1 Tagen berechnet. Das Verh. der Zellteilung unter der I-Behandlung wird studiert. In der Gewebekultur von Ascitescarcinomzellen führen 0,42  $\gamma$  je cm<sup>2</sup> in 24 Std. zum Tod der Zellen. Nach 3std. Bestrahlung mit Mesothorium u. anschließender I-Behandlung kam es in der Zellkultur zu vollkommener Teilungshemmung. Anwendung dieser Maßnahmen in umgekehrter zeitlicher Reihenfolge führte gegenüber Kontrollen mit I allein zu einer Red. der Zahl der I-Mitosen. Einzelne Fälle der Behandlung menschlicher Tumoren mit I-Salbe werden geschildert u. der Einfl. von I auf das Blutbild u. der von Trypaflavin auf die Tumorzelle u. auf die menschliche Leukämie werden besprochen. (Strahlentherapie 73. 196—254. 1/7. 1943. Berlin, Rudolf-Virchow-Krankenhaus, Allg. Inst. gegen die Geschwulstkrankheiten.) JUNKMANN. 4150

Yvonne Khouvine, *Nucleinsäurestoffwechsel des atypischen Rattenepithelioms.* Unters. des Nucleinsäurestoffwechsels im atyp. Rattenepitheliom (Best. der Thymo- u. Ribonucleinsäure, Gesamtnucleotide, Nucleoside u. Purine) ergaben, daß das Tumorgewebe sehr reich an Thyminucleinsäure, bes. in nekrot. Teilen, ist, während Ribonucleinsäure zurücktritt. Ein erhöhter Geh. an Ribonuclease konnte nicht gefunden werden. (Helv. chim. Acta 29. 1348—53. 1/8. 1946. Paris, Inst. de Biologie physico-chimique.) LANGECKER. 4160

Albert Fischer, *Biology of Tissue Cells. Essays.* New York: Stechert & Co. 1946. (VIII + 348 S.) \$ 6,50.  
W. J. Melchers en H. J. Gerritsen, *Koper als onmisbaar element voor plant en dier.* Wageningen: Gebr. Zomer en Keuning. 1944. (56 S. m. 25 Taf.) fl. 1,90.  
W. Stiles, *Trace Elements in Plants and Animals.* Cambridge: Cambridge University Pr. 1946. (IX + 190 S. m. Abb.) s. 12 d. 6.

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

William Ward Pigman, *Klassifizierung von Carbohydrasen.* Es wird folgende ausführlich begründete Umänderung der Klassifizierung nach WEIDENHAGEN (NORD-WEIDENHAGEN, Handb. der Enzymologie 1940, 519) gegeben:

Enzym	Andere bzw. ältere Bezeichnung	Substrate
$\beta$ -Glucosidasen	Emulsin, Cellobiase, Gentiobiase	$\beta$ -d-Glucoside, $\beta$ -d-Xyloside, Cellobiose, Gentibiose; 1-Glycero-d-glucoaldoheptoside (?), $\beta$ -d-Glucuronide (?).
$\alpha$ -Glucosidasen	Maltase, Trehalasen	$\alpha$ -d-Glucoside, $\alpha$ -d-Xyloside (?), Maltose, Saccharose, $\alpha$ -d- u. l-Glycero-d-glucoaldoheptoside (?).
$\beta$ -Galaktosidasen	Laktasen	$\beta$ -d-Galaktoside, $\alpha$ -l-Arabinoside, $\beta$ -d-Fucoside (?), Lactose, $\beta$ -d- u. l-Glycero-d-glucoaldoheptoside, $\alpha$ -d-Galakturonide (?).
$\alpha$ -Galaktosidasen	Melibiasen	$\beta$ -d-Galaktoside, $\beta$ -l-Arabinoside, $\alpha$ -d-Fucoside (?), Melibiose, $\alpha$ -d- u. l-Glycero-d-galaktaldoheptoside(?).
$\beta$ -Fructofuranosidasen oder Invertasen	Saccharase	Fructofuranoside, Saccharose, Inulin (?).
$\alpha$ -d-Mannosidasen	—	$\alpha$ -d-Mannoside, $\alpha$ -d-Lyxoside, $\beta$ -d- u. l-Glycero-d-mannoaldoheptoside (?).
$\beta$ -Thioglucosidasen	Myrosin	$\beta$ -Thioglucoside, Thioxyloside (?), usw.
Nucleosidasen	—	N-Glucoside, Nucleoside.
Amylasen	Diastasen	Stärke, Glykogen.
$\alpha$ -Amylasen	Dextrinogen- oder verflüss. Amylasen	Stärke mit verzweigter Kette u. Glykogen.
Bacillus-macerans-Amylase	„ „	Stärke mit verzweigter Kette u. Glykogen.
Desaggregierende Amylasen	Amylophosphatase	Spaltung der Stärke, vielleicht an den Phosphatbindungen in große Moll.
Phosphoamy lasen	Phosphorylasen	Gerade Ketten der Stärke u. Glykogen unter Phosphorylierung.
$\beta$ -Amylasen	Saccharogenamylase	Unverzweigte Ketten der Stärke (Poly- $\alpha$ -d-glucoside).
Inulasen (vielleicht ident. mit Invertasen)	—	Inulin, Irisin, Polyfructofuranoside.
Cellulasen	—	Cellulose, Poly- $\beta$ -glucopyranoside, gewisse Glucosane.
Hexosanasen u. Pentosanasen	Cytasen	Hexosane, Pentosane, Hemicellulosen.
Chitinasen	—	Chitin u. niedermol. Homologe.
Pektinasen	—	Pektine.
Protopektinase	—	Spaltet native Pektine zu lösl. Pektinen.
Pektolase	—	Polygalakturonide.
(Pektase)	—	Esterase, spaltet Ester der Galakturonsäure.

(J. Res. nat. Bur. Standards 30. 257—65. April 1943. Washington.)

HESSE. 4210

James B. Sumner, G. Fred Somers und Eleanor Sisler, *Der Einfluß von Dextrin auf die synthetische Wirkung der pflanzlichen Phosphorylase*. Bei der synthet. Wrkg. von tier. *Phosphorylase* (I) auf Glucose-1-phosphat erfolgt die Bldg. von Polysaccharid nur, wenn eine Spur von Stärke oder Glykogen als Initiator der Rk. anwesend ist. Vff. fanden, daß bei pflanzlicher I (Sojabohnen; Kartoffel) die Rk. auch durch *Dextrin* in Gang gebracht werden kann. Die Natur der erhaltenen Polysaccharide, gemessen an der Färbung mit Jod, hängt von der Art des Initiators ab. Eine kleine Menge *Achroodextrin* (II) führt zu sich blau färbenden Prodd.; größere Mengen von II zu Prodd. mit roter Jod-Rk., noch größere Mengen führen zu Prodd., welche keine Färbung mit Jod geben. — Die verwendete I war frei von Amylase. (J. biol. Chemistry 152. 479—80. Febr. 1944. Ithaca, Cornell Univ.)

HESSE. 4210



Arda Alden Green, *Die Diffusionskonstante und die elektrophoretische Beweglichkeit der Phosphorylasen a und b.* Phosphorylase a u. b haben die gleiche Diffusionskonstante, jedoch hat a bei Elektrophorese die höhere Beweglichkeit. Der isoelekt. Punkt von b liegt bei  $p_H$  5,8, der von a etwas niedriger. (J. biol. Chemistry 158. 315—19. April 1945. St. Louis, Washington Univ., School of Med.) HESSE. 4210

Gerty T. Cori und Carl F. Cori, *Die enzymatische Umwandlung von Phosphorylase a in Phosphorylase b.* (Vgl. C. 1944. II. 651.) Die Umwandlung von Phosphorylase a (I) in Phosphorylase b wird durch ein als PR bezeichnetes Enzym vermittelt; dieses findet sich in wss. Muskelextrakt u. kann durch isoelekt. Fällung bei  $p_H$  5,8 erhalten werden. Dieselbe Umwandlung wird durch Trypsin bei  $p_H$  6,0—6,2 erzielt. — PR wurde weiter gereinigt. Seine Wrkg. ist in Abwesenheit von Cystein gering u. wird durch Cystein +  $Mn^{++}$  ( $5 \cdot 10^{-4}$  mol.) auf das 2—3fache gesteigert.  $Mg^{++}$ -Ionen hemmen schwach; Co ist ohne Einfluß. Phosphorsäureester (Glycerophosphat, Glucose-1-phosphat u. Mannose-1-phosphat) sowie manche zweiwertigen Ionen hemmen. — Die Umwandlung unter der Einw. von PR verläuft als Rk. erster Ordnung. — Dagegen erfolgt die Umwandlung in Ggw. von Trypsin nicht als Rk. erster Ordnung u. wird nicht durch  $Mn^{++}$  gefördert; Phosphorsäureester hemmen. — Durch beide Agenzien wird von I eine prosthet. Gruppe abgespalten, welche organ. Phosphat enthält. Die Abspaltung ist dem Ausmaß der Umwandlung parallel u. erreicht im Endzustand 0,7  $\gamma$  je mg Protein. (J. biol. Chemistry 158. 321—32. April 1945.) HESSE. 4230

Gerty T. Cori, *Der Einfluß von Stimulierung und Wiederherstellung auf den Gehalt des Muskels an Phosphorylase a.* (Vgl. vorst. Ref.) Ruhender Muskel von Kaninchen enthält hauptsächlich Phosphorylase a (I), was sich sowohl bei Unters. von rohem Muskelextrakt als auch durch Herst. von krist. I in hoher Ausbeute zeigen läßt. — Während starker Muskelkontraktionen, die durch Strychnin oder durch elektr. Reizung bewirkt werden, wird der größte Teil der I durch das Enzym PR in vivo in Phosphorylase b umgewandelt. Krist. Phosphorylase kann aus Muskel, welcher bis zur Ermüdung gereizt wurde, nicht erhalten werden. — Verss. an Fröschen zeigen, daß nach Verringern der I in den Hinterbeinen durch elektr. Reizung der Enzymgeh. nach einer kurzen Ruhepause vollkommen wiederhergestellt ist. — Die zeitweilige Inaktivierung von I durch enzymat. Entfernen der prosthet. Gruppe stellt vielleicht einen regulator. Mechanismus dar, der die Erschöpfung des Vorrates an Glykogen verhindern soll. (J. biol. Chemistry 158. 333—39. April 1945.) HESSE. 4230

Carl F. Cori und Gerty T. Cori, *Die Aktivität und Kristallisation von Phosphorylase b.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei vollständiger Umwandlung von Phosphorylase a (I) in die Phosphorylase b (II) hat die letztere ca. 90% der Wirksamkeit von I, wenn die Rk. in Ggw. von Glycerophosphat-Cystein-Puffer erfolgt. Bei Fehlen von Glycerophosphat beträgt die erreichte Wrkg. nur 77%. Inkubation mit PR ist ohne Einfl. auf die Aktivität der b-Modifikation. Die Möglichkeit einer Zerstörung während der Umwandlung ist nicht ausgeschlossen. — Fraktionieren von II mit  $(NH_4)_2SO_4$  oder mittels Kristallisation führt nicht zu Fraktionen von höherer Wirksamkeit. (J. biol. Chemistry 158. 341—45. April 1945. St. Louis, Washington Univ., School of Med.) HESSE. 4230

Eugene F. Jansen und L. R. MacDonnell, *Einfluß des Methoxylgehaltes der Pektin-substanzen auf die Wirkung der Polygalacturonase.* Die Pektinase (I) (Nomenklatur nach KERESZ) hydrolysiert die Pektinsäure, welche mit Pektinesterase oder mit Alkali hergestellt wurde, 17mal rascher als das ursprüngliche Pektin. Man kann die Polygalacturonase (II) durch mehrfache Säurebehandlung ( $p_H$  0,6) u. Konzentrieren mit Ammoniumsulfat während der Behandlungen vom Pektinasekomplex abtrennen. Das Verhältnis wird dann 1350 statt 10 für II:I. Die Spezifität der Enzyme wird nicht geändert. Für die Wrkg. der II sind nur die deesterifizierten Teile der Pektine zugänglich. Das Ausmaß der Spaltung von Pektin-substanzen erweist sich als eine Funktion der Deesterifizierung. Es scheinen für die Wrkg. der II mindestens zwei benachbarte freie Carboxylgruppen erforderlich zu sein. — Enzymat. Hydrolyse von 2% der Glykosidbindungen der Substrate bewirkt bereits einen Abfall der Viscosität um 50%. Beim Erhitzen wird eine Änderung des Pektins erzielt, die einer glykosid. Hydrolyse bei  $p_H$  3,5 entspricht. — Die Hydrolyse von Pektinsäure durch II erfolgt in zwei Stufen: in einem raschen Anfangsstadium erfolgt Hydrolyse von 45—50% der Glykosidbindungen; dann werden die restlichen Bindungen (15mal) langsamer gespalten. Das „halbhydrolysierte“ Material hemmt nicht die Hydrolyse der Pektinsäure. — Die Dissoziationskonstante  $K_m$  nach MICHAELIS-MENTEN war für die erste Stufe kleiner als 0,03%, für die zweite Stufe größer als 1%. Offenbar stellt die zweite Stufe eine Spaltung von Digalakturonsäure dar. (Arch. Biochemistry 8. 97—112. 1945. Albany, Calif., Western Regional Res. Labor.) HESSE. 4210

Eugene F. Jansen, L. R. MacDonnell und Rosie Jang, *Gleichzeitige Wirkung von Polygalacturonase und Pektinesterase.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Notwendigkeit der De-

esterifizierung des Pektins vor Einw. der *Polygalakturonase* (II) u. die früher (MACDONNELL u. a., vgl. nachst. Ref.) aufgedundene Tatsache, daß bei geeigneter Kontrolle der Kationen mindestens 50% der maximalen Wrkg. der *Pektinesterase* (I) bei allen pH-Werten zwischen 4 u. 9 erhalten werden, führen zu Verss. der gleichzeitigen Einw. von I u. II auf Pektin. Als Rohmaterial für I diente Flavedo von Orangen; um die Bedingungen für II ( $p_H$  4,0) einzuhalten, mußte die I in Ggw. von Mg wirken. Hierbei wird die II um 48% gehemmt. — Wirkt II oder Pektinase zusammen mit I auf Pektin, so erfolgt bei  $p_H$  4,0 eine erhebliche Steigerung. Die Geschwindigkeit der Spaltung nähert sich dem bei Pektinsäure beobachteten Wert. — In genügend hoher Konz. hemmt ungereinigte I die Wrkg. der II, vermutlich wegen Ggw. von inertem Protein. — Die techn. Verwendung von Pektinase zur Entfernung von Pektin kann durch Zusatz von Pektinesterase wesentlich verbessert werden. (Arch. Biochemistry 8. 113—18. 1945. Albany, Calif., Western Regional Res. Labor.) HESSE. 4210

L. R. MacDonnell, Eugene F. Jansen und Hans Lineweaver, *Die Eigenschaften der Orangen-Pektin-Esterase*. (Vgl. vorst. Ref.) Die *Pektinesterase* (I) aus Orangen wurde untersucht, weil die Orangenschale eine billige Quelle dieses Enzyms darstellt, u. weil die I aus dieser Quelle (anders als z. B. die I der Tomaten) frei von Polygalakturonase ist. I wird gewonnen als Nebenprod. der Gewinnung von Öl u. Pektin. Man erreicht mit I die Esterspaltung bei  $p_H < 7$ . Das Enzym hängt an den festen Partikeln. Weder der Saft des eßbaren Teils der Orangen, noch der Flavedopreßsaft enthielt I in nennenswerter Menge. Optimale Wrkg. bei  $p_H$  7,5 in 0,15 mol. NaCl. Mit Erniedrigung der Konz. an Salz rückt das Optimum mehr in das alkal. Gebiet. Durch Salz werden auch Extraktion, Adsorption u. Elution sowie die Stabilität beeinflußt. Das Enzym wird bei 40° langsam inaktiviert; bei 56° verliert es  $\frac{2}{3}$  seiner Wrkg. in 5 Minuten. Größte Stabilität besteht bei 5° u.  $p_H$  6—7. (Arch. Biochemistry 6. 389—401. 1945.) HESSE. 4210

Hans Lineweaver und Gerald A. Ballou, *Die Wirkung von Kationen auf die Aktivität der Pektinesterase (Pektase) von Alfalfa*. Das Enzym wurde aus Preßsaft von Alfalfa durch Fällen mit kaltem A. erhalten. Die Aktivität der *Pektinesterase* (I) wird bei  $p_H$  5,7 durch Ggw. von 0,2 Mol monovalenten Kationen oder 0,02 Mol zweiwertigen Ionen auf das 30fache gesteigert. Bei  $p_H$  8,5 sind diese Ionen fast ohne Einfluß. Durch Pektat erfolgt bei  $p_H$  8,5 eine leichte, bei  $p_H$  5,7 eine starke Hemmung. An Celit wird I bei  $p_H$  5 adsorbiert; es wird durch verd. Salzlg. eluiert. Hieraus wird die Vorstellung entwickelt, daß die Kationen die Wrkg. durch Komplexbldg. an den Carboxylgruppen des Pektins beeinflussen, u. daß die in alkal. Lsg. existierende Form der I eine verringerte Neigung zur Bldg. eines solchen inakt. Komplexes hat. (Arch. Biochemistry 6. 373—87. 1945. Albany, Calif., Western Res. Labor.) HESSE. 4210

R. Lemberg, *Neue Ansichten über die Theorie der Atmungs- (Hämatin-) Enzyme*. Übersichtsbericht über *Cytochromoxydase*, *Katalase* u. *Peroxydase*. (Rep. Meet. Austral. New Zealand Assoc. Advancement Sci. 25. 277—91. Aug. 1946.) HESSE. 4210

Joseph L. Melnick, *Das photochemische Spektrum der Cytochromoxydase*. Das Absorptionsspektr. der CO-Verb. der *Cytochromoxydase* (I) (Herzmuskel der Ratte) zeigt nach der photochem. Meth. von WARBURG Absorptionsbanden bei 450  $\mu$  sowie zwei sek. Banden bei 510 u. 589  $\mu$ . Dies zeigt, daß I zur Klasse der Phaeohämäzine gehört. (J. biol. Chemistry 146. 385—90. Dez. 1942. New Haven, Yale Univ., School of Med.) HESSE. 4210

Erwin Haas, *Aufspaltung der Cytochromoxydase in zwei Komponenten*. Mit der C. 1944. I. 1289 beschriebenen Meth. gelingt der Nachw. von zwei Komponenten in der die Oxydation von Cytochrom c katalysierenden *Cytochromoxydase*, welche in der Hitze-stabilität erhebliche Unterschiede zeigen: Komponente I verliert 80% ihrer Wrkg. in 15 Min. bei 50°; Komponente II zeigt bei dieser Behandlung keine Einbuße an Wirkung. Komponente I wird erhalten durch Zentrifugieren der verd. Lsg. der Oxydase bei 10000 U./Min.; dabei verbleibt in dem Nd. ein geringer Anteil der Komponente II. Diese selbst wird erhalten durch 3 Min. langes Halten der Lsg. der Oxydase in sd. W., Abschleudern des dabei denaturierten Proteins, Auswaschen, Zentrifugieren der mit dem Waschwasser vereinigten Lsg. (2 Stdn., 10000 g); die erhaltene schwach gelbliche Lsg. enthält 72% der ursprünglichen Wirkung. Auch II scheint ein Protein zu sein; es wird durch  $(NH_4)_2SO_4$  gefällt, ist nicht dialysabel u. erfährt bei Dialyse (15 Stdn., 0°, gegen 0,004 mol. Pyrophosphat  $p_H$  7,9) keine Veränderung; jedoch ist die Stabilität gegenüber der ungespaltenen Oxydase wesentlich verringert: bei Stehen über Nacht (0°, in Ammonpuffer von  $p_H$  9) werden 40% der Wrkg. verloren. — Für die Oxydation von Cytochrom durch mol.  $O_2$  ist gemeinsame Wrkg. der beiden Komponenten erforderlich. Danach scheinen diese Oxydase u. das Sauerstoff übertragende Enzym von WARBURG nicht ident. zu sein. (J. biol. Chemistry 152. 695—96. März 1944. Chicago, Univ. of Chicago, Dep. of Chem.) HESSE. 4210

Kurt I. Altman, *Der Einfluß von Sulfonamiden auf die Atmungsenzyme*. Bei der Hemmung der Atmung von Bakterien, Hefen u. Geweben durch *Sulfonamide* (I) scheint Parallelität zu bestehen zwischen der Hemmung des Wachstums u. der Hemmung der Atmung. Anscheinend wird die Synth. der Coenzyme der Atmung gestört. Jedoch scheint die Wrkg. auf die Atmung nur indirekt mit der Wrkg. auf das Wachstum zusammenzuhängen. Zur Aufklärung untersucht Vf. den Einfl. der I auf die isolierten Komponenten des Atmungssyst., welche mit der Oxydation von Glucose-6-phosphat zusammenhängen. Als I dienen: *Sulfanilamid*, *Sulfapyridin*, *Sulfathiazol*, *N<sup>1</sup>-Benzoylsulfanilamid* u. *Sulfadiazin*, wobei die prozentuale Hemmung gegenüber „Zwischenferment“ in dieser Reihenfolge von 70% auf 25% abnahm. Die Wrkg. gegenüber Cytochrom c, Cytochrom c-Reduktase u. Milchsäuredehydrogenase ist wesentlich geringer. Gegenüber Triphosphopyridinnucleotid u. Cytochromoxydase wird überhaupt keine Wrkg. beobachtet. — Zusatz der prosthet. Gruppe zur Proteinhälfte der Dehydrogenase schützt das Protein vor dem Einfl. der I, kann aber nicht die Wrkg. der I rückgängig machen. I wirken also irreversibel auf das Zwischenferment u. konkurrieren mit der prosthet. Gruppe um die Proteinhälfte des Enzyms. — Das Enzymprotein verbindet sich leichter mit seiner prosthet. Gruppe als mit I: Triphosphopyridinnucleotid wirkt den I in 50mal höherer Konz. entgegen. — Ähnlich wurde auch ein Antagonismus zwischen I u. Substrat demonstriert: die Hemmung durch I kann durch Zusatz von Glucose-6-phosphat verhindert werden. (J. biol. Chemistry 166. 149—60. Nov. 1946. Chicago, Univ. of Chicago.) HESSE. 4210

Robert J. Sumner, *Untersuchungen über Lipoxydase*. 2. Mitt. *Die Spezifität des Enzyms Lipoxydase*. (I. vgl. SUMNER, Ind. Engng. Chem., analyt. Ed. 15. [1943.] 14.) Die sogenannte „Carotinoxidase“ der Sojabohnen wirkt nur in Ggw. von ungesätt. Fetten (SUMNER, C. 1940. II. 3044; TAUBER, C. 1941. I. 3234). Dieses Enzym wurde mit der von ANDRÉ u. HOU (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 194. [1932.] 645) aufgefundenen *Lipoxydase* (I) ident. gefunden. Bei der jetzt untersuchten Einw. auf ungesätt. Fette entstehen Peroxyde; diese vermögen Fe<sup>II</sup> zu Fe<sup>III</sup> zu oxydieren; das Fe<sup>III</sup> wird als Thio-cyanat mit Hilfe eines elektrophotometr. Colorimeters bestimmt (vgl. 1. Mitt.). — I war unwirksam gegen Allylalkohol, Mesityloxyd, Linalool sowie 3,7-Dimethyloctadien-(1,6)-ol-(3). Von ungesätt. Fettsäuren wurde *Ölsäure* oxydiert, nicht aber die ihr isomere Elaidinsäure u. auch nicht Erucasäure. Dagegen wurden oxydiert *Linolsäure* (mit großer Geschwindigkeit zu über 90% des theoret. Wertes für eine Doppelbindung oder 45% für beide Doppelbindungen) sowie in ähnlicher Weise  $\alpha$ -*Eläostearinsäure* aus „chines. Holzöl“ (innerhalb von 10 Min. das Maximum erreichend), ferner sehr rasch *Linolensäure*. Die Glyceride der ungesätt. Fettsäuren, nämlich techn. *Triolein* sowie ein ungereinigtes Präp. aus den säurefreien Glyceriden des *Leinöles* wurden ebenso rasch oxydiert wie die entsprechenden rohen Fette. Offenbar ist die I am wirksamsten gegenüber der Gruppierung  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{(CH}_2)_7\text{COOH}$ , wobei diejenige Doppelbindung, welche der COOH-Gruppe benachbart ist, vermutlich in cis-Form vorliegen muß. — Die Unters. erfolgte so, daß die ungesätt. Verb. in A. oder Aceton gelöst wurde, diese Lsg. mit 20 Teilen W. verd. wurde u. die erhaltene koll. Suspension mit wss. Auszug aus fettfreiem Sojamehl behandelt wurde. Auf dieser Arbeitsweise beruht vielleicht, daß Vf. nur teilweise Übereinstimmung mit den mit anderer Meth. erhaltenen Befunden von SPOEHR, SMITH u. STRAIN (Carnegie Inst., Washington Year Book 39. [1940.] 151) erzielen konnte. (J. biol. Chemistry 146. 211—13. Nov. 1942. Geneva, New York State Agric. Exp. Stat., Div. of Chem.) HESSE. 4210

Robert J. Sumner, *Untersuchungen über Lipoxydase*. 3. Mitt. *Die Beziehung zwischen der Oxydation von Carotin und der enzymatischen Peroxydierung von ungesättigten Fettsäuren*. (2. vgl. vorst. Ref.) TAUBER (C. 1941. I. 3234) meinte, daß die Oxydation von *Carotin* (I) in Ggw. von ungesätt. Fetten darin besteht, daß die zunächst gebildeten Peroxyde das Carotin oxydieren. In Verss. mit einem hochoxydierten Leinöl erfolgte die Entfärbung von I erst nach mehreren Stunden. Ferner wurde gezeigt, daß Sojabohnenmehl kein weiteres Enzym enthält, welches O<sub>2</sub> von den Peroxyden auf I übertragen kann. Die Oxydation des Fettes, dem Carotin zugesetzt wurde, muß bereits begonnen haben, bevor I oxydiert wird. Ist bereits weitgehende Peroxydbldg. erfolgt, so wird I nicht oxydiert. Unter Bedingungen, unter denen die Geschwindigkeit der Peroxydbldg. verlangsamt wird, wird eine stärkere Oxydation des I — bezogen auf die Menge des gebildeten Peroxyds — gefunden. Bei Zusatz von I ist die Peroxydbldg. im Leinöl verringert. — Vf. schließt daraus, daß I nicht von den gebildeten Peroxyden oxydiert wird. Es ist möglich, daß der mit I reagierende O<sub>2</sub> von einem instabilen Zwischenprod. stammt, welches bei der Bldg. der Peroxyde aus ungesätt. Fetten entsteht. Bei längerem Stehen von peroxydierter Fettsäure mit I wird letzteres langsam gebleicht. — Die Oxydation von I erfolgt auch durch rauchende HNO<sub>3</sub> oder durch KMnO<sub>4</sub> in kurzer Zeit. (J. biol. Chemistry 146. 215—18. Nov. 1942.) HESSE. 4210

A. K. Balls, Bernard Axelrod und Marian W. Kies, *Sojabohnenlipoxydase*. (Vgl. vorst. Ref.) SUMNER fand, daß die Oxydation von *Carotin* (I) in Ggw. von ungesätt. Fettsäuren durch *Lipoxydase* (II) der Sojabohne nicht durch das stabile Endprod. der Fettoxydation, sondern durch ein instabiles Zwischenprod. bewirkt wird. — Vff. arbeiteten eine neue Meth. zur Best. der II aus, bei welcher ein Gemisch von Linolsäureäthylester u. I (10%  $\alpha$ - u. 90%  $\beta$ -I), u. zwar  $100 \gamma + 43 \gamma$  je  $\text{cm}^3$ , in Phosphatpuffer von pH 6,5 mit der Lsg. von II versetzt u. die Abnahme des I colorimetr. verfolgt wurde; die Genauigkeit war am größten, wenn 50% des I in 30 Sek. zerstört wurden. An Stelle von I kann auch *Leuko-o-chlorphenolindophenol* verwendet werden. Es wurde außerdem auch das im Fett gebildete Peroxyd in ähnlicher Weise wie von SUMNER bestimmt. — Mit dieser Meth. konnte die Reinigung der II verfolgt werden. Dabei ergab sich, daß die rohen Präpp. einen thermostabilen Aktivator enthalten, welcher die Wrkg. beschleunigt. Es ist kein „Aktivator“ im üblichen Sinne, da es sich zeigte, daß diese Substanz auf das Fett u. nicht auf das Enzym wirkt. Möglicherweise beruht die Beschleunigung auf einer Beeinflussung der Oberflächenspannung, so wie von BALLS, HALE u. HARRIS (Cereal Chemistry 19. [1942.] 279) dies für die hemmende Wrkg. von *Purothionin* (aus Weizenmehl) gezeigt wurde. — Der Aktivator konnte weiter angereichert werden. Er konnte auch aus anderen Materialien (Gerstenmalz, Polierabfälle von Reis, verschied. Gemüse, Hefe, Herzmuskel des Kaninchens, Rindermuskel u. Milch) erhalten werden; keines der genannten Materialien enthielt II. Unwirksam waren: viele Aminosäuren, einige B-Vitamine, Uracil, Xanthin, Adenin sowie zahlreiche anorgan. Ionen. Phosphat hat selbst nur einen geringen Einfl., vermag aber die Wrkg. des Aktivators zu steigern, so daß geringere Mengen desselben benötigt werden; Citrat wirkt ebenso, aber nicht so ausgeprägt. Der Aktivator enthält Peptide; 16,2% N u. 0,068% P, < 0,05% Fe u. < 0,01% Mn; er gibt positive Rk. mit verschied. Eiweißreagentien. Durch Behandeln mit Papain wird die Wrkg. vernichtet. Seine Wrkg. hängt von der Menge des vorhandenen Fettes ab. — Die Spezifität ist erheblich. Nicht oxydiert werden: Ölsäuremethylester, Ölsäure, Erucasäure, Hexadecensäure; wenig angegriffen wird *Linolsäureäthylester*; gut oxydiert werden: *Linolsäure*, *Linolensäure*, *Arachidonsäuremethylester* sowie die *Methylester* des *Menhadenöles* (Öl aus dem Fisch *Brenvoortia tyrannus*). — Auf Grund der hemmenden Wrkg. der Fettsuspensionen in Abwesenheit des Aktivators wird die Annahme gemacht, daß eine inakt. Verb. von Fett u. II entsteht. Das erklärt auch die Tatsache, daß der Aktivator unwirksam ist, wenn er erst nach dem Enzym zum Substrat zugesetzt wird. Vielleicht wirkt der Aktivator als Schutzstoff, welcher die II gegen die Peroxyde des Fettes schützt. (J. biol. Chemistry 149. 491—504. Aug. 1943. Washington, U. S. Dep. of Agricult., Enzyme Res. Labor.)

HESSE. 4210

A. K. Balls und Marian W. Kies, *Über die Art der Wirkung der Lipoxydase*. Im Anschluß an BALLS, AXELROD u. KIES (vgl. vorst. Ref.) wird gegen Befunde von HUMMEL u. MATTILL (Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 55. [1944.] 31) Stellung genommen. Diese halten *Lipoxydase* (I) für eine aerobe Dehydrase, vor allem wegen der Hemmbarkeit durch z. B. *NaCN* sowie wegen der Beobachtung, daß *2,6-Dichlorphenolindophenol* (II) rascher durch ungereinigtes Enzym + Äthylester von Fetten als durch das Enzym allein red. wird. Demgegenüber fanden Vff., daß Einw. eines Extraktes aus entfettetem Sojabohnenmehl auf II dieses entfärbt; dies wird weder durch Linolsäureäthylester noch durch Äthylester von Schweinefett verstärkt. Wurde dieser Extrakt zur Zerstörung der I 15 Min. im kochenden Wasserbad erhitzt, so wurde II in Ggw. wie in Abwesenheit von Fett innerhalb von 5 Stdn. gebleicht. Gereinigte I konnte II auch nicht innerhalb von 48 Stdn. bleichen; nach dieser Zeit waren noch 80% von I vorhanden. — Vff. meinen daher, daß die anaerobe Red. des II unabhängig von der Aktivität der I ist, weil die Rk. nicht ungesätt. Fett benötigt, weil bei der Hitzezerstörung der I die Wrkg. gegen II erhalten bleibt, u. weil teilweise gereinigte I nicht II zu bleichen vermag. Die von HUMMEL u. MATTILL gefundenen Tatsachen reichen für die beabsichtigte Klassifizierung der I nicht aus. (J. biol. Chemistry 153. 337—38. April 1944. Washington, George Washington Univ., School of Med.)

HESSE. 4210

Evelyn L. Cosby und James B. Sumner, *Lipoxydase*. *Lipoxydase* (I) aus Sojabohnen führt ungesätt. Fette in Peroxyde über u. bleicht Carotinoide. Die letztere Rk., welche seit 1928 zum techn. Bleichen von Weizenmehl verwendet wird (BOHN u. HAAS, Mitt. der J. R. Short Milling Co., Chicago), ist nach SUMNER u. SUMNER (C. 1940. II. 3044) nicht eine direkte Wrkg., sondern eine induzierte Rk., in der ein intermediäres Oxydationsprod. von Fett das eigentliche Agens ist. Vff. beschreiben die Reinigung der I auf das 60fache. — Zur Best. der Wrkg. von I bedienen sich die Vff. der Entfärbung von Carotin unter Messung im photoelektr. Colorimeter. — Die Angaben von BALLS, AXELROD u. KIES (vgl. vorst. Ref.) können von den Vff. nicht bestätigt werden. (Arch. Biochemistry 8. 259—64. 1945. Ithaca, New York, Cornell Univ.)

HESSE. 4210

Herschel K. Mitchell und William D. McElroy, *Adenosin-desaminase aus Aspergillus oryzae*. Takadiastase u. andere Präpp. aus *Aspergillus oryzae* enthalten größere Mengen von *Adenosin-desaminase*, deren Reinigung beschrieben wird. Das gereinigte Enzym wirkt optimal bei  $p_H$  5—8 (Phosphatpuffer) bzw.  $p_H$  6,5 (Succinatpuffer) u. 35—45° (bei niedriger Konz. des Substrates) bzw. 45° (bei hoher Konz. des Substrates). — Bis zu einer Umwandlung von 50% Adenosin ist die Rk. pseudo-monomolekular. (Arch. Biochemistry 10. 351—58. 1946. Palo Alto, Calif., Stanford Univ.) HESSE. 4210

Charles A. Zittle, *Adenosin-Desaminase aus Darmschleimhaut des Kalbes*. Präpp. von Phosphorsäure-Esterasen aus der Dünndarmschleimhaut des Kalbes enthalten nach ZITTLE (J. biol. Chemistry 166. [1946.] 491) eine *Adenosin-Desaminase* (I). Diese ist wahrscheinlich ident. mit dem von BRADY (C. 1943. I. 402) erhaltenen Enzym. Dieses Enzym desaminiert *Ribonucleinsäure*, *Desoxyribonucleinsäure* (depolymerisiert) u. *Adenylsäure* bei  $p_H$  7,6, nicht aber bei  $p_H$  5,9; *Adenosin* (II) wird dagegen bei beiden genannten  $p_H$ -Werten desaminiert. Da das Enzympräp. der I Phosphoesterasen enthält, die bei dem niedrigeren  $p_H$ -Wert unwirksam sind, ist anzunehmen, daß die erstgenannten Substrate erst nach Dephosphorylierung angegriffen werden. Spezif. Substrate sind daher II (optimal bei  $p_H$  7,0 mit breiter optimaler Zone etwa von 6,6—7,3) u. *Desoxyriboadenosin*. Gegenüber II ist I unwirksam. — Die Best. erfolgt im WARBURG-App. durch direkte Messung des freigesetzten  $NH_3$  oder indirekt durch Absorption von  $CO_2$  in dem durch das  $NH_3$  alkal. gewordenen System. — Durch Ag (als  $AgNO_3$ ) erfolgt Hemmung, u. zwar zu 50% bei  $4,0 \cdot 10^{-7}$  Mol Ag im Liter. (J. biol. Chemistry 166. 499—503. Dez. 1946. Newark, Del., Biochem. Res. Found.) HESSE. 4210

Jesse P. Greenstein und Harold W. Chalkley, *Desaminasen für Ribonucleinsäure und Desoxyribonucleinsäure*. Von der bei vollständiger Desaminierung von *Nucleinsäuren* (Hefe bzw. Thymus), welche 3  $NH_2$ -Gruppen je Tetranucleotid enthalten, die zum Adenin-, Guanin- bzw. Cytosinanteil gehören, zu erwartenden Menge  $NH_3$  wird bei Einw. von tier. *Desaminase* (I) nur soviel erhalten, wie der Desaminierung von 2 Gruppen entspricht; Vff. glauben, daß dabei Cytidin resistent ist. — Die Wrkg. der I der Gewebe nimmt ab in der Reihenfolge Milz > Niere > Knoten > Gehirn > Leber. Muskel-extrakte sind frei von I. Für dasselbe Gewebe verschied. Tiere wird folgende absteigende Reihenfolge der Wrkg. gefunden: Ratte > Maus > Meerschweinchen > Kaninchen. Stets wird die Nucleinsäure der Hefe stärker als die des Thymus desaminiert. — Es wird stets Spaltung von *Guanosin*, nicht aber von *Adenin* beobachtet; Desaminierung von *Adenylsäure* u. von Guanin geht nicht parallel mit der Wrkg. der I gegen Nucleinsäuren. — Desaminierung von Hefenucleinsäure (II) wird teilweise, die von Thymusnucleinsäure (III) vollständig durch 0,01 mol. *Fluorid* gehemmt; bei fortschreitender Verdünnung der Extrakte mit dest. W. fällt die Fähigkeit zur Desaminierung von III rascher ab als die von II. Dialysiert man sowohl Leberextrakt als auch die Lsgg. der Nucleinsäuren, so ist die Fähigkeit zur Desaminierung von II unverändert, die für III aber verschwunden. Die zweite kann aber durch Halogensalze (außer *Fluorid*), ferner durch die Sulfate, Nitrate u. Acetate des Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>, Sr<sup>++</sup>, Ba<sup>++</sup>, Mn<sup>++</sup>, Ni<sup>++</sup>, Co<sup>++</sup>, Fe<sup>++</sup> in 0,01 bis 0,001 mol. Konz. wiederhergestellt werden. In gleicher Weise wirken Arginin- u. Guanidinhydrochlorid-Salze des Be, Ag, Hg sowie der dreiwertigen Metalle führen nicht zur Wiederherst.; in frischen Extrakten hemmen diese Salze. — Ohne wiederherstellende Wrkg. sind Glykokoll, Glycylglycin usw. in 0,01 mol. Konzentration. — Die obigen Ergebnisse bei der Dialyse zeigen, daß die desaminierenden Fähigkeiten gegen die beiden Arten von Nucleinsäuren scharf zu trennen sind. — Desaminierung von Nucleinsäuren in situ kann auf *Ribonucleodesaminase* u. *Desoxyribonucleodesaminase* zurückgeführt werden unter gesonderter Bezeichnung der Enzyme. (Arch. Biochemistry 7. 451—55. Juni/Aug. 1945. Bethesda, Md., Nat. Cancer Inst.) HESSE. 4210

Jesse P. Greenstein, Charles E. Carter und Harold W. Chalkley, *Die enzymatische Desaminierung, Dephosphorylierung und der Abbau von Nucleinsäuren zu dialysierbaren Substanzen*. In früheren Arbeiten (vgl. vorst. Ref.) war bereits die Desaminierung von *Ribonucleinsäure* (I) der Hefe u. von *Desoxyribonucleinsäure* (II) des Thymus durch wss. Extrakte aus Rattenhirn untersucht worden. Das Ergebnis dieser Unters. wurde bestätigt u. erweitert. — Durch dialysierte Extrakte aus Leber u. Gehirn wird aus I mehr P u.  $NH_3$  freigesetzt als durch frische Extrakte. Bei Ribonucleotid ist jedoch die Menge P u.  $NH_3$  bei frischen u. dialysierten Extrakten gleich u. dabei größer als die aus I durch frische Extrakte u. fast so groß wie die aus I mit dialysierten Extrakten gebildete Menge. — I scheint in dialysierten Extrakten der Desaminierung u. der Dephosphorylierung in gleichem Umfang zugänglich zu sein wie ein äquivalentes Gemisch von äquimol. Mengen der Mononucleotide *Adenyl-*, *Guanyl-*, *Cytidyl-* u. *Uridylsäure*. — II wird nur in Ggw. von Salzen (0,01 mol. von NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, Arginin-HCl) durch die dialysierten

Extrakte desaminiert u. dephosphoryliert, u. zwar in größerem Ausmaße als durch frische Extrakte derselben Gewebe. Diese Aktivierung erfolgt nicht mit Bicarbonat oder mit Fluorid. Unter denselben Bedingungen bewirken frische Extrakte aus Niere Desaminierung u. Dephosphorylierung von Nucleinsäuren fast bis zum Höchstwert, wogegen frische Extrakte aus Milz zwar beträchtlich desaminieren, aber nur wenig dephosphorylieren. In den dialysierten Extrakten dieser Gewebe besteht die Tendenz zur Verminderung dieser Unterschiede: sowohl Desaminierung als auch Dephosphorylierung erreichen Werte, welche über denen der schwächer wirksamen Gewebe liegen. — In den Lsgg., welche bei Einw. von frischen Extrakten aus Milz auf II erhalten werden, ist der größere Teil des säurelösl. P organ. gebunden; bei dialysierten Extrakten findet sich jedoch größtenteils anorgan. gebundener P. — Werte für dialysierbare Spaltprodd. (NH<sub>3</sub>-N, Gesamt-P, Ribose, Desoxyribose), welche aus den Nucleinsäuren bei Einw. von frischen Extrakten aus Rattenleber unter Zusatz von Salz erhalten wurden, sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Arch. Biochemistry 11. 307—18. Okt. 1946.) HESSE. 4210

D. E. Green, Luis F. Leloir und V. Nocito, *Transaminasen*. Nach BRAUNSTEIN u. KRITZMANN (C. 1938. II. 2964) existieren zwei Transaminasen, welche als *Glutaminsäure-* bzw. *Asparaginsäure-Aminopherasen* bezeichnet wurden u. welche die Aminogruppe aus den beiden genannten Säuren auf Ketosäuren übertragen. COHEN (Federation Proc. 1. Teil 2. [1942.] 273) findet dagegen mit einer spezif. Meth. zur Best. der *Glutaminsäure*, daß es sich hier um ein einziges Enzym handelt, u. daß außer Alanin, Glutaminsäure u. Asparaginsäure keine der natürlichen Aminosäuren der Transaminierung unterliegt. Demgegenüber zeigen Vff., daß zwei Enzyme für folgende Rkk. vorhanden sind: 1. Glutaminsäure + Oxalessigsäure (I)  $\rightleftharpoons$   $\alpha$ -Ketoglutaräure (II) + Asparaginsäure, 2. Glutaminsäure + Brenztraubensäure (III)  $\rightleftharpoons$  II + Alanin. Sie bezeichnen die beiden Enzyme als *Asparaginsäure-Glutaminsäure-Transaminase* (IV) bzw. als *Alanin-Glutaminsäure-Transaminase* (V). Diese unterscheiden sich also nur in der Spezifität für die zweite Komponente. Für die Existenz der beiden von BRAUNSTEIN angenommenen Aminopherasen wurde kein Hinweis gefunden. Auch konnte nicht ein Enzym gefunden werden, welches die Transaminierung zwischen dem Paar Asparaginsäure—III katalysiert. Diese Rk. ist nur in Ggw. der beiden Enzyme u. mit Glutaminsäure oder II möglich, d. h. die Rk. zwischen Asparaginsäure u. Alanin erfolgt nicht direkt, sondern ist vielmehr eine Folge, wenn die zwei von den Vff. gefundenen Transaminierungs-Rkk. ins Gleichgewicht miteinander kommen. — Die beiden Enzyme konnten weitgehend gereinigt werden. Es wurde wahrscheinlich gemacht, daß *Pyridoxalphosphat* die prosthet. Gruppe beider Enzyme darstellt. — Die Best. von IV beruht auf der Verfolgung des Auftretens bzw. Verschwindens von I bzw. von II. I wird manometr. erfaßt an der von OSFERN (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 218. [1933.] 160) gefundenen Bldg. von CO<sub>2</sub> in Ggw. einer konz. Lsg. von Anilin bei 38°. Die Best. kann auch spektrometr. erfolgen, wofür Kurven der Absorptionsspektren von I, II u. III gegeben werden. Mit ihrer Hilfe kann die Transaminierung kontinuierlich verfolgt werden. — Manometr. Best. der II ist möglich, indem sie mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu Bernsteinäure oxydiert wird u. dann die bei Einw. der spezif. Bernsteinäureoxydase eintretende O<sub>2</sub>-Aufnahme manometr. bestimmt wird. — V wird bestimmt an Bldg. bzw. Verschwinden von II (unter manometr. Best., s. oben) oder von Brenztraubensäure. III wird colorimetr. erfaßt nach STRAUB (C. 1937. II. 1396) an der bei Kondensation mit Salicylaldehyd in stark alkal. Lsg. auftretenden Färbung mit maximaler Lichtabsorption bei 440  $\mu$ . (J. biol. Chemistry 161. 559—82. Dez. 1945. New York, Columbia Univ.) HESSE. 4210

Stanley R. Ames und C. A. Elvehjem, *Bestimmung der Asparaginsäure-Glutaminsäure-Transaminase in Gewebe-Homogenaten*. Vff. benötigten eine Meth. zur einfachen Best. der *Transaminase* (I), bei welcher es nicht auf die Best. der einzelnen Bestandteile des Syst., sondern auf die Ermittlung der Konz. einer einzelnen Komponente in rascher u. exakter Weise ankommt. Dazu änderten Vff. die Meth. von GREEN (vgl. vorst. Ref.) ab. Dabei wird Oxalessigsäure (entstanden bei der Rk.: Asparaginsäure +  $\alpha$ -Ketoglutaräure  $\rightleftharpoons$  Oxalessigsäure + Glutaminsäure) manometr. bestimmt durch Messen der bei Behandeln mit *Anilincitrat* (nach EDSON, Biochemic. J. 29. [1935.] 2082) auftretenden Menge CO<sub>2</sub>. Im Reaktionsgemisch waren: 0,50 cm<sup>3</sup> einer 0,25 mol. Lsg. von Natrium-Kalium-Phosphatpuffer p<sub>H</sub> 7,3; 0,50 cm<sup>3</sup> einer 0,20 mol. Lsg. von Natriumasparaginat; 0,50 cm<sup>3</sup> einer 0,10 mol. Lsg. von  $\alpha$ -ketoglutarsaurem Natrium (in einem Seitengefäß der WARBURG-App.); 0,5 cm<sup>3</sup> des Anilincitratreagens (im zweiten Seitengefäß); die zu untersuchende Menge Gewebehomogenat in 0,10 mol. Phosphatpuffer von p<sub>H</sub> 7,3; die zur Ergänzung auf 3,0 cm<sup>3</sup> erforderliche Menge Phosphatpuffer. Nach Temperatúrausgleich (6—8 Min.) wird aus dem einen Seitengefäß die Ketoglutaräure zugekippt. Nach genau 10 Min. wird durch Zukippen des Anilincitrats aus dem anderen Seitengefäß die Rk. gestoppt. Es wird dann sorgfältig gemischt, um die Zers. des

Oxalacetats zu sichern. Die Bldg. von CO<sub>2</sub> ist in 10 Min. beendet. — Als Maß dient Q<sub>10</sub><sup>T</sup> = bei T° in 10 Min. aus einer äquivalenten Menge Oxalacetat je mg Trockensubstanz des Gewebes freigesetzten mm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>. — Die durchschnittliche Aktivität in Geweben der Albinoratten betrug: Herzmuskel 234—266; Nierenrinde 94,5; Leber 68; Lunge 16. (J. biol. Chemistry 166, 81—86. Nov. 1946. Madison, Univ. of Wisconsin.) HESSE. 4210

Fritz Schlenk und Aline Fisher, *Notiz über Reinigung und Eigenschaften von Glutamin-Asparagin-Transaminase*. Beim Reinigen der Glutaminsäure-Asparaginsäure-Transaminase ergab sich, daß die Transaminase im Gegensatz zu den Angaben von COHEN (C. 1941. I. 2807) ein sehr stabiles Enzym ist. (Arch. Biochemistry 8, 337—38. 1945. Houston, Tex., Univ. of Texas, M. D. Anderson Inst. for Cancer Res.) HESSE. 4210

Nelson R. Eldred und Gertrude Rodney, *Die Wirkung von proteolytischen Enzymen auf rohes und auf erhitztes Casein*. Kombinierte Einw. von kr. St. Pepsin, Trypsin, Chymotrypsin auf rohes u. erhitztes Casein ergab keine wesentlichen Unterschiede im Abbau. Jedoch ist das freigesetzte Lysin (bestimmt durch eine spezif. Lysin-Decarboxylase) bei gekochtem Casein auffallend niedrig. Ähnliche Ergebnisse wurden mit ungereinigtem Pankreas erhalten. (J. biol. Chemistry 162, 261—65. Febr. 1946. Detroit, Parke, Davis and Co.) HESSE. 4210

Theodore Winnick, *Allgemeine Charakteristik der bei partiellen Hydrolysen unter Einwirkung von proteolytischen Enzymen auf Casein erhaltenen Produkte*. Untersucht wurde die Einw. von Chymotrypsin, Trypsin, Pepsin, Ficin u. Papain auf Casein (hergestellt nach VAN SLYKE u. BAKER, J. biol. Chemistry 35, [1918.] 127). Der Vgl. der Prodd. nach kurzer u. nach verlängerter Einw. der Proteasen ergab keine wesentlichen Unterschiede in der spezif. Drehung u. im Verhältnis Amino-N/Gesamt-N. Es scheint sich die Meinung von TISELIUS u. ERIKSSON-QUENSEL (C. 1940. I. 2496) sowie von HAUGAARD u. ROBERTS (C. 1945. I. 1383) zu bestätigen, daß in jedem Zeitabschnitt der enzymat. Hydrolyse nur verhältnismäßig wenige Proteinmoll. rasch gespalten werden. — Bei Einw. von Carboxypeptidase auf die Hydrolysenprodd. können die Ergebnisse als Abspalten von Aminosäuren von den Enden des Polypeptides her erklärt werden. (J. biol. Chemistry 152, 465—73. Febr. 1944. Moscow, Univ. of Idaho.) HESSE. 4210

Werner G. Jaffé, *Die Aktivierung von Papain und verwandten Pflanzenenzymen mit Natriumthiosulfat*. Untersucht wurden: Papain, Chymopapain, Ficin, Bromelin, Tabermontanain (Jaffé, Rev. brasil. bio. 3, [1943.] 3) sowie Calatropain (aus Calatropis gigantea). Bei allen Enzymen fördert Thiosulfat (I) die Spaltung von Gelatine u. (als zeitlich verlaufende Rk.) die Koagulierung von Milch. Bei der Aktivierung trifft ca. 1 Mol I auf 1 Mol Ficin bzw. Papain. Bei frischen Latex von Ficus wird die Spaltung von Gelatine u. die Koagulierung von Milch durch I verhindert, die Wrkg. gegen Pepton aber aktiviert. — In einer Fußnote bemerken Vff., daß sie nachträglich auf das D. R. P. 532398 betreffs Aktivierung von Papain durch I aufmerksam gemacht wurden. (Arch. Biochemistry 8, 385—92. 1945. Caracas, Venezuela, Ist. Quimico-Biologico.) HESSE. 4210

Leon E. Tenenbaum und H. Jensen, *Catecholase (Tyrosinase): Eine verbesserte Methode der Herstellung*. Vff. beschreibt eine verbesserte Meth. zur Darst. von Tyrosinase (Catecholase), wobei Präpp. mit 500 Einheiten je mg trockene organ. Substanz erhalten wurden. (J. biol. Chemistry 145, 293—95. Sept. 1942. Kalamazoo, Upjohn Co.) HESSE. 4210

Frederick Bernheim und Mary L. C. Bernheim, *Die Wirkung von Phenylthiocarbamid auf Tyrosinase*. Phenylthiocarbamid (I) hemmt die Tyrosinase, welche ein Kupfer-Protein-Enzym ist, stark. Es ist jedoch ohne Einfl. auf Oxydationen, welche durch anorgan. Cu katalysiert werden. Da mit wahrscheinlicher Ausnahme der Dopaoxydase der Haut, die noch nicht isoliert wurde, Cu-haltige Enzyme keine bedeutende Rolle in der Katalyse von Oxydationen im Säugetierkörper spielen, kann die tox. Wrkg. von I bei der Ratte nicht durch die Wrkg. auf Tyrosinase erklärt werden. (J. biol. Chemistry 145, 213—17. Sept. 1942. Durham, N. C., Duke Univ., School of Med.) HESSE. 4210

Charles I. Wright und Howard S. Mason, *Die Oxydation von Brenzcatechin durch Tyrosinase*. Von verschied. Autoren wird angegeben, daß zur vollständigen Oxydation von Brenzcatechin (I) durch Tyrosinase 2 Atome O je Mol verbraucht werden. Bei Nachprüfung fanden Vff., daß dieser Wert von den Versuchsbedingungen abhängt; unter bestimmten Bedingungen werden bis zu 3 Atome verbraucht. Je höher die Konz. an I ist, desto kleiner wird der Verbrauch an O. (J. biol. Chemistry 165, 45—53. Sept. 1946. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health.) HESSE. 4210

Joseph Hall Bodine, Theodore Newton Tahmisian und David Leal Hill, *Einwirkung von Hitze auf Prototyrosinase*. — Hitzeaktivierung, -hemmung und -schädigung von Prototyrosinase und Tyrosinase. Es werden die Angaben von BODINE u. ALLEN (C. 1940. I. 227)

über Aktivierung der *Protyrosinase* aus den Eiern der Heuschrecken, *Melanoplus differentialis*, ergänzt. Temp. von 55–70° bewirken maximale Aktivierung. Höhere Temp. schädigen die bereits gebildete Tyrosinase. Bei 83° erfolgt Zerstörung. — Die durch verschied. Aktivatoren hervorgebrachte Tyrosinase ist je nach der Natur der Aktivatoren empfindlich gegen Temp. in folgender Reihe: durch Aerosol T > Harnstoff > Natrium-dodecylsulfat > Hitze > Natriumoleat aktiviertes Ferment. (Arch. Biochemistry 4. 403–12. 1944. Iowa City, Io., Iowa State Coll.) HESSE. 4210

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

A. Boivin, A. Delaunay, R. Vendrely und Y. Lehault, *Bakterielle Zwischenwirkungen bei Colibakterien: Antagonistische Wirkung und Induktion von Umwandlungen der Eigenschaften der Keime*. *Coli*-Bakterien kommen als zahlreiche Typen mit verschied. Antigenen vor, deren jedes ein besonderes spezif. Polysaccharid von charakterist. serolog. Verh. u. chem. Zus. besitzt. Durch gleichzeitige oder aufeinanderfolgende Beimpfung einer fl. Nährsg. (I) (Peptonbouillon) mit Keimen zweier Typen, Beimpfung der durch eine Kollodiummembran oder eine poröse Scheidewand getrennten Hälften von I mit je einem Colityp, sowie Einimpfen eines Colibakteriums in das Kulturfiltrat eines anderen wurde die gegenseitige Beeinflussung der biochem. Eigg. verschied. Typen untersucht. Im allg. wurde die Vermehrung der Keime gegenseitig nicht beeinflusst, in einigen Fällen jedoch gehemmt oder beeinträchtigt, während in anderen eine Umwandlung der biochem. oder antigenen Eigg. stattfand. Die antagonist. Wrkg. eines Keims kann auf dem Einbringen eines gegenüber dem 2. Typ wirksamen Phagen oder auf Bldg. bakteriostat. Substanzen noch unbekannter Natur beruhen. Die Ausbildung neuer biochem. Eigg. ohne gleichzeitige Änderung der Antigenstruktur erfolgt in Ggw. eines 2. Keims zum Teil in einfacher Weise durch sehr langen Kontakt mit den Fermentationsprodd. des Substrats. In anderen Fällen wird gleichzeitig eine Veränderung des enzymat. App. u. der Antigenespezifität unter dem Einfl. eines seitens des einen Keims gebildeten, induzierend wirkenden Prinzips von *Thymonucleinsäure*-Charakter ausgelöst. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 139. 1046–47. Dez. 1945. Inst. Pasteur, Service des Recherches immunologiques.) K. MATER. 4300

Stina Ställberg-Stenhagen und Einar Stenhagen, *Über die Natur von 2 Carbonsäuren hohen Molekulargewichtes, gewonnen aus dem Wachs säurefester Bakterien*. Die aus den „mycolic acids“ verschied. Herkunft beim Erhitzen erhaltenen Prodd. sind noch nicht sicher aufgeklärt; es steht bes. noch nicht fest, ob es sich um Gemische aus verzweigter und unverzweigter-kettigen Carbonsäuren handelt. Da sich solche Gemische in ihrem physikal. Verh. in monomol. Schicht eindeutig unterscheiden, wird eine diesbzgl. Unters. mit einer durch Thermostaten kontrollierten verbesserten LANGMUIR-ADAM-Waage durchgeführt (s. Original), wobei eine neu entwickelte Arbeitsweise zur Ausbreitung der monomol. Schicht auf 0,1 nHCl (Lsg. der Fettsäuren in Bzl.-Chlf. 9:1) herangezogen wird. Dabei zeigt sich, daß die Kraft (Dyn per cm)-Fläche (per Mol.)-Diagramme der reinen Säuren denen von Gemischen aus Fettsäuren der etwa gleichen Kettenlängen sehr ähnlich sind, sich aber eindeutig unterscheiden, wenn Glieder sehr unterschiedlicher Kettenlänge oder verzweigter Kette vorliegen. Als weiteres analyt. Verf. wird die Unters. polymol. Schichten (mit BaCl<sub>2</sub> u. KHCO<sub>3</sub>) mittels Röntgenstrahlen herangezogen; Mischungen liefern dabei Abstände, die zwischen denen der Komponenten liegen. In Anwendung dieser Methoden auf die *Pentacosansäure* (durch Pyrolyse aus „Vögel- $\alpha$ -mycolic-acid“) gewonnen, sowie auf *Tetracosansäure* aus Rinder-Tuberkelbacillen-Wachs ergibt sich, daß beide Fettsäuren Gemische aus unverzweigten, hinsichtlich der Kettenlänge nahe verwandten Carbonsäuren darstellen. (J. biol. Chemistry 165. 599–604. Okt. 1946. Upsala, Univ., Inst. of Physiol., u. Inst. of Med. Chem.) TÄUFEL. 4300

Jean Régnier, Suzanne Lambin und Maurice Dubost, *Veränderung des Nahrungsfaktorcharakters von Ammoniak gegenüber zwei Aspergillaceen in Abhängigkeit von der salzbildenden Säure*. Vff. untersuchten die Entw. von *A. niger* VAN TIEGHEM u. *A. repens* DE BARY in Ggw. der gleichen NH<sub>3</sub>-Menge, aber in Form verschied. Salze. NH<sub>3</sub> wurde nur verwertet, wenn Salze von HCl oder organ. Säuren mit zusätzlichen funktionellen polaren Gruppen (*Weinsäure*, *Bernsteinsäure*, *Gluconsäure* (*Citronensäure*) vorlagen. Salze von Fettsäuren oder Säuren mit alicycl. Kette (Phenylelessigsäure, Phenylbuttersäure usw.) erlaubten keine Mycelbildung. Die Unters. der Toxizität verschied. Salze in SABOURAUD-Nährsg. mit ausreichendem N-Geh. zeigte, daß die der Mineralsäuren u. der Säuren mit funktionellen Gruppen mit 1–5 g/150 cm<sup>3</sup> nicht tox., die von Fettsäuren u. Säuren mit alicycl. Kette in Konz. von 0,005–0,1 g/150 cm<sup>3</sup> tox. wirkten. Freie Mineralsäuren waren mit 2–5 g, Fettsäuren mit funktionellen Gruppen bis zu 5 g ungiftig, während Säuren mit Fettresten oder alicycl. Kette ohne funktionelle Gruppen bereits in Konz. von 0,1 g/150 cm<sup>3</sup> das Wachstum hemmten. Ein einheitlicher Einfl. des p<sub>H</sub> auf die Verwer-



tung der NH<sub>4</sub>-Salze konnte nicht festgestellt werden. (Ann. pharmac. franç. 4. 149—53. Juni-Sept. 1946.) K. MAIER. 4310

René Martin, Bernard Sureau, Jean Berrod, André Fribourg-Blanc, F. Depin und O. Schurr, *Die Technik der Blutkultur bei Penicillin-behandelten Endocarditis lenta-Kranken.* Bei Anlegung von Blutkulturen von *Endocarditis lenta*-Patienten, die mit *Penicillin* (I) bzw. *Sulfonamiden* (II) behandelt werden, ist es notwendig, den Kulturen zur Ausschaltung der I- bzw. II-Wrkg. *Penicillinase* (steriles Filtrat von *B. subtilis*-Kulturen) bzw. *p-Amino-benzoesäure* (bei kombinierter I- u. II-Verabreichung beide) zuzusetzen. (Ann. pharmac. franç. 4. 204—07. Juni Sept. 1946.) K. MAIER. 4310

S. H. Hutner, *Notwendigkeit von Uracil für einen Stamm von Shigella paradyserteriae* (Flexner). Ein außerordentlich anspruchsvoller Stamm von FLEXNER-Dysenteriae-Bakterien benötigt zum Wachstum neben Nicotinsäure bzw. Nicotinsäureamid u. Tryptophan (I) *Uracil* (II). I kann durch Indol, aber nicht durch Anthranilsäure ersetzt werden. Die Tatsache der Notwendigkeit von II scheint geeignet zu sein, den Pyrimidinstoffwechsel der mikrobiol. Unters. zugänglich zu machen (Wachstum des Bacteriums als Funktion der II-Konz.). 19 andere Stämme benötigten zum Teil Ammoniumsalze als Stickstoffquelle, teils nur Nicotinsäure, teils letztere zusammen mit Pantothenensäure. (Arch. Biochemistry 4. 119—22. 1944. New York, N. Y., Haskins Labor.) BAERTICH. 4350

P. Gastinel und R. Fasquelle, *Die Veränderungen der Ansprechbarkeit auf intradermale Tuberkulinreaktionen unter dem Einfluß von Diffusionsfaktoren.* Die in Organextrakten enthaltenen *Diffusionsfaktoren* verändern wahrscheinlich die Grundsubstanz des Bindegewebes, das hierdurch eine größere Permeabilität für in die Haut injizierte Fil. u. Suspensionen erhält. Intracutane *Tuberkulin* (I)-Verabreichung in Verb. mit einem Diffusionsfaktor (II) läßt beim tuberkulösen Meerschweinchen verschied. Reaktionstypen erkennen: im Gegensatz zur Rk. auf I allein erfolgen schwächere oder negative, jedoch auch verstärkte Reaktionen. Bei Patienten mit verschied. Erkrankungen waren die Rkk. auf I + II gegenüber denen mit I allein in der Mehrzahl der Fälle ebenfalls abgeschwächt oder negativ, zuweilen auch stärker. Bei Kaninchen, die mit *Pockenvirus* behandelt waren, wurden bei intracutaner Injektion von *Vaccine* (III) + II gegenüber der Rk. mit III allein die gleichen Abwandlungen der Allergieerscheinungen gesehen. Bei Patienten mit bestimmten Erkrankungen (Prostatakrebs mit Metastasen, Amyloidentartung, Lipoidnephrose usw.) u. im kachekt. Zustand erfolgt bei intracutaner Injektion von *Chicagoblau* eine beträchtliche Farbstoffausbreitung, während diese bei n. Personen auf ein engbegrenztes Gebiet beschränkt ist. Infolge der erhöhten Gewebespermeabilität solcher Kranken sind die Allergie-Rkk. in diesen Fällen deutlich vermindert oder negativ, da das auslösende Agens sehr rasch wegdiffundiert. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 139. 1049—51. Dez. 1945. Fac. de méd., Labor. de bactériol.) K. MAIER. 4370

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

Harald Kylin, *Über den chemischen Aufbau der Zellwände bei Ulva und Enteromorpha* Es werden 2 Pektine aus getrocknetem Material der Grünalgen *Ulva* u. *Enteromorpha* beschrieben. *Ulvin* ist in W. leicht lösl., enthält Ca u. Mg, nach Hydrolyse mit verd. HCl ist H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nachweisbar; bei Oxydation mit HNO<sub>3</sub> entsteht keine Schleimsäure, so daß also *Ulvin* keine Galaktose enthält, jedoch lassen sich *Methylpentosen* nachweisen. *Ulvacin* ist in W. unlösl.; es wird als Ca-Mg-Salz der *Ulvacinsäure* angesehen (Analysen nicht angegeben). (Kungl. fysiogr. Sällsk. Lund Förh. 16. 102—05. 1946.) MOEWUS. 4420

T. Thunberg, *Der Citratgehalt der Kartoffel.* Im Anschluß an Unterss. über Getreide (vgl. MUNCH-PETERSEN, C. 1945. I. 789) wird der Citratgeh. der Kartoffeln bestimmt (nach der STABESchen Pentabromacetonmeth., colorimetr.). Durchschnittlich sind in eingekellerten Kartoffeln 0,25% Citronensäure enthalten. (Kungl. fysiogr. Sällsk. Lund Förh. 15. 58—62. 1945.) MOEWUS. 4420

Bruno Steinhardt, *Citronensäure aus rohen Kartoffeln.* Um aus Kartoffeln *Citronensäure* (I) zu gewinnen (vgl. vorst. Ref.) wird durch Zentrifugieren des gemahlenden Materials ein Rohsaft hergestellt, der 680 mg/100 cm<sup>3</sup> I enthält. Nach sorgfältigem Erwärmen bis zum Kochen u. Zentrifugieren wird der gekochte Saft erhalten mit 560 mg/100 cm<sup>3</sup> I. Nach Zusatz von 2% CaCl<sub>2</sub> u. Neutralisation mit NaOH wird ca. 12 Std. später zentrifugiert (443 mg/100 cm<sup>3</sup> I). Die klare Lsg. wird auf 1/5 auf dem Wasserbad eingengt, wobei Ca-Citrat ausfällt. Nach Reinigung wird eine Ausbeute von 370 mg/100 cm<sup>3</sup> I erhalten, d. h. 54,4% der im Rohsaft enthaltenen I. (Kungl. fysiogr. Sällsk. Lund Förh. 15. 211—14. 1945.) MOEWUS. 4420

Reginald Child und Wilfred R. N. Nathanael, *Das Samen Fett von Litsea longifolia Bth. und Hk.* Die Samen enthalten rund 29% Fett (Trockensubstanz), das im gereinigten Zustand folgende Kennzahlen aufweist: VZ. 233; JZ. 10,1. Auf Grund der Unters. (Methyl-

esterdest. im Vakuum, fraktionierte Kristallisation) ergibt sich für die Zus. der abgetrennten Fettsäuren: Laurinsäure 81,9%; Palmitinsäure 3,1%; Stearinsäure 2,2%; Ölsäure 5,5%. Unverseifbares 7,2%. Die konstituierenden Glyceride bestehen zu mindestens 80% aus Triaurin. Das Samen Fett von *Litsea*-Arten ähnelt sehr dem anderer trop. Lauraceen: es hat kaum wirtschaftliche Bedeutung. (J. Amer. chem. Soc. 84. 1079—81. Mai 1942. Lunuwila, Ceylon, Coconut Res. Scheme, Bandirippuwa Estate.) TÄUFEL. 4420

Ernest Anderson, *Die Isolierung von Pektinsubstanzen aus Weichhölzern. Pektinsubstanzen*, die in reifen Hölzern mit großen Mengen von Cellulose, Lignin, Hemicellulose u. anderem Kohlenhydratmaterial gemischt oder verbunden sind, lassen sich aus Weichhölzern weit schwieriger isolieren als aus Harthölzern. Die zur Isolierung angewandten Methoden sind nicht quantitativ u. erfordern große Mengen Holz. Das reinste Pektinmaterial hat folgende Eigg.:  $[\alpha]_D^{20}$  ca.  $-235^\circ$  in 2% ig.  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Die freien Säuren ergeben 19,5—22%  $\text{CO}_2$  u. ca. 19,5% Furfurol. Die Ca-Salze enthalten 7,5—9,5% Ca. Wenn sie mit  $\text{CaCl}_2$  gefällt werden, sind sie löslicher u. gelieren weniger als Ca-Pektat aus Citruspektin. In vorliegender Arbeit berichtet Vf. über Vork. von Pektinsubstanzen in 5 wichtigen reifen Weichhölzern: *Pseudotsuga taxifolia*, *Tsuga heterophylla*, *Thuja plicata*, *Pinus taeda* u. *Picea mariana*. Das bis zu 0,5% isolierte Pektinmaterial zeigt in Zus. u. Eigg. Ähnlichkeit mit Pektinsäure. Veränderungen in der Löslichkeit u. Verluste lassen sich durch Hydrolyse während der Isolierung u. Reinigung erklären. Die Isolierungsmeth. wurde durch Umwandlung in *Holocellulose* u. Extraktion mit 2,5% ig.  $\text{NH}_4\text{OH}$  verbessert. Auch in der Trennung des Pektinmaterials von Lignin, Hemicellulose u. anderen Kohlenhydraten wurde eine Vereinfachung erreicht. Werden die Hemicellulosen nicht abgetrennt, so entstehen beträchtliche Analysefehler. Tabellen s. Original. (J. biol. Chemistry 185. 233—40. Sept. 1946. Appleton, Wis., Inst. of Paper Chem.; Tucson, Ariz., Univ.) AMELUNG. 4420

A. A. Wetuchowa, *Die physiologischen Ursachen der Frostbeständigkeit von Pflanzen und der Versuch ihrer Erhöhung durch chemische Einwirkung auf die Samen*. In der Literatur vorliegende Angaben sowie eigene experimentelle Unters. des Vf. beweisen einen engen Zusammenhang zwischen der Frostbeständigkeit u. dem Zustand des koll. Komplexes der Pflanze, was vermuten läßt, daß die Frostbeständigkeit sich durch Verstärkung der Stabilität des koll. Syst. der Pflanze erhöhen läßt. Mit aus den Blättern von Winterweizen erhaltenen koll. Lsgg. angestellte Vers. zeigten, daß die Salze der Alkali- u. die Hydroxyde der Alkali- u. Erdalkalimetalle die Beständigkeit der koll. Lsg. gegenüber der Koagulation erhöhen. Die Behandlung der Samen von Winterweizen mit schwachen Konz. dieser Salze u. Hydroxydlegg. erhöht ebenfalls die Beständigkeit der jungen Pflanzen gegenüber niedrigen Temperaturen. Die Wrkg. der chem. Behandlung der Samen spiegelte sich in beträchtlichem Maße in der Stabilität des koll. Syst. der Pflanze wider; unter dem Einfl. von  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaOH}$  u. citronensaurem Na stieg die Hydrophilie der Kolloide an. — Feldvers. mit nach der beschriebenen Meth. präpariertem Saatgut zeigten die gleichen günstigen Resultate bzgl. der Frostbeständigkeit; dabei wurde die Ernte weder quantitativ noch qualitativ beeinträchtigt. [Доклады Всесоюзного Совещания по Физиологии Растений [Ber. Allunions-Tag. für Pflanzenphysiol.] 4. 104—11. 1946. Charkow, Ukrain. Inst. für sozialist. Ackerbau.) v. PEZOLD. 4450

G. Krotkov, *Tägliche Schwankungen der Kohlenhydrate von Weizenblättern*. An Weizenpflanzen verschied. Alters werden die täglichen Schwankungen (24 Std., alle 3 Std.) der Gehh. an Invertzucker, reduzierenden Zuckern (I) u. Totalzucker (II) bestimmt, außerdem die Atmung. In jungen Blättern, die eine hohe Atmungsintensität haben, ist I relativ hoch, u. die Schwankungen folgen denen von II. In älteren Blättern, die eine geringe Atmungsintensität haben, ist I geringer u. konstant über 24 Stunden. Die Maxima von II liegen um 3 Uhr nachmittags. Die Best. der täglichen Schwankungen der Hydrolyse u. Synth. sowie der Translokation der Zucker in den Blättern wird mit den Ergebnissen in Übereinstimmung zu bringen versucht. Wichtig sind bei diesen Vorgängen vor allem die Beleuchtungsbedingungen. (Canad. J. Res., Sect. C 21. 26—40. Jan. 1943. Kingston Ont., Canada, Univ., Dep. of Biol.) MOEWUS. 4450

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

William C. Stadie und Benjamin C. Riggs, *Eine Apparatur zur Bestimmung des Gasstoffwechsels überlebender Gewebe in vitro bei hohem Sauerstoffdruck*. Ausführliche, mit zahlreichen Zeichnungen belegte Beschreibung der App. u. Meßtechnik für die Best. des Gasstoffwechsels überlebender Gewebe in vitro, enzymat. Systeme usw. unter 8 at  $\text{O}_2$ . Der App. besteht aus einer zylindr. Hochdruckkammer, die 6 WARBURG-Respiratoren u. Manometer enthält. Die Manometerablesung geschieht durch Fenster, u. die erforderlichen Handgriffe erfolgen von außen. (J. biol. Chemistry 154. 669—86. Aug. 1941. Philadelphia Univ. of Pennsylvania.) LANGECKER. 4500

A. Richard Baldwin und Herbert E. Longenecker, *Konstituierende Fettsäuren des Meeresschweinechörperfettes*. Um aufzuklären, ob durch Vitamin-C-Mangel herbeigeführter Skorbut sich in der Zus. des Körperfettes äußert, wird das acetonlösl. Fett von 2 Gruppen von Meerschweinchen — Gruppe A fortgeschritten skorbut., Gruppe B frei von Skorbut — nach der Meth. der Methylsterdest. im Vakuum einer eingehenden Unters. auf die konstituierenden Fettsäuren unterzogen; Charakterisierung der Fraktionen nach Ausbeute, VZ, JZ (WIRTS), Brechungsindex u. spektrograph. Verh. nach vorheriger Alkalikonjugation. Trotz weitgehender Abmagerung beider Gruppen der Versuchstiere stellen sich hinsichtlich der Fettsäuren in der Zus. prakt. keine Unterschiede ein; Zus. in Gew.-% der Gruppen A (B): Laurinsäure — (1.1), Myristinsäure 3.7 (5.3), Palmitinsäure 22.7 (19.4), Stearinsäure 7.3 (5.7), Tetradecensäure 0.4 (0.8), Hexadecensäure 1.7 (2.1), Octadecensäure 34.2 (36.2), Octadecadiensäure 18.4 (18.8), Octadecatriensäure 2.0 (1.2), Eicosäuretrienensäure 2.4 (2.4), andere Säuren C<sub>20</sub> u. C<sub>22</sub>, berechnet als C<sub>20</sub> 7.2 (7.0). (Arch. Biochemistry 5, 147—51. Sept./Dez. 1944. Pittsburgh, Pa., Univ., Dep. of Chem.) TAUFEL 4525

Ahmed Hassan Mohammed, *Herstellung von Antiskorpionserum unter Anwendung von Atropin und Ergosterin*. Paralytische des sympath. u. parasympath. Nervensyst. mit einem Gemisch von Atropin (I) u. Ergosterin (II) oder Ergosterin (III) allein erwies sich als wirksames Mittel zur sensationslosen Immunisierung gegen akt. Skorpiontoxin u. damit zur Gewinnung von Immunsorum von Pferden. Beim Hund wird die Wrkg. einer 2fachen DL<sub>50</sub> (DL<sub>50</sub> = 30 γ/kg) durch ein Gemisch von 33 γ I/kg + 5 γ II/kg oder durch 40 γ III/kg nahezu reaktionslos unterbunden. (Die Menge des mit einem Biß abgegebenen Toxins schwankt je nach Größe des Bißreizes zwischen 60 u. 70 γ.) Die mit einem Abstand von 5 Tagen für einen Zeitraum von 5½ Monaten vorgenommene derartige Behandlung machte Hunde gegenüber der 55fachen, ja sogar 150fachen DL<sub>50</sub> unempfindlich. 1 ml des von diesen Tieren gewonnenen Serums mit Toxin für eine Std. zusammengegeben u. dann unbehandelten Ratten injiziert, machte diese gegenüber der 40fachen Ratten-DL<sub>50</sub> (DL<sub>50</sub> = 20 γ) immun. Vt. gibt hierzu abschließend Beispiele für Immunisierungsvers. bei Kaninchen u. Ziegen. (Lancet 243, 364—65. 26.9. 1942. Cairo, Fond. I. Univ., Fac. of Med., Physiol. Labor.) LAURCHAT. 4551

Hans Selye und S. Albert, *Morphogenetische Wirkungen verschiedener Steroide auf kastrierte adulten Ratten*. Die morphogenet. Wrkg. verschied. Steroide (I) wird unter vergleichbaren Laboratoriumsbedingungen an geschlechtsreifen u. -unreifen kastrierten ♂ Ratten untersucht. Es ergibt sich: Gewisse I stimulieren die Nebengeschlechtsorgane in verhältnismäßig selektiver Weise. Testosteron stimuliert die Samenbläschen. Androsteron die Prostata u. Androstendiol die Präputialdrüsen vergleichsweise mehr als die anderen Nebengeschlechtsorgane. Die KENDALLsche Verb. „E“ weist eine deutliche, wenn auch nicht sehr starke Wrkg. als Prostatastimulans auf. Die Ggw. von Testiculargewebe ist für die Samenbläschen stimulierende Wrkg. gewisser I, wie Progesteron u. Pregnendiol, unerlässlich. Andere Verb., wie Androstendiol, üben eine gewisse, die Samenbläschen stimulierende Wrkg. selbst bei den kastrierten Tieren aus; ihre Wirksamkeit wird jedoch in Ggw. von Testiculargewebe beträchtlich erhöht. Im Gegensatz zu früheren Behauptungen weist Desorgosteronacetat nicht nur keine testicid. Wrkg. auf, sondern neigt dazu, die Größe der Nebengeschlechtsorgane unter das n. für kastrierte Tiere gültige Maß zu vermindern. Die Wechselbeziehungen zwischen chem. Konst. u. pharmakol. Wrkg. der angewandten I werden erörtert. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 76, 137—48. Okt. 1942. Montreal, Canada, McGill Univ., Dep. of Anat.) WESLY. 4559

H. J. Hübsmann, *Ausscheidung von Gonadotropinen, Östrogenen und 17-Ketosteroiden während des Cyclus der normalen Frau*. Biol. Best. der Gonadotropine, der Östrogene an Mäusen u. colorimetr. Best. der 17-Ketosteroide jeweils in den Tagesharnen während des Cyclus n. Frauen. Die Ausscheidung der 3 Stoffgruppen zeigt im Verlauf des Cyclus 2 Maxima, eines an den Tagen zwischen dem 12. u. 16. Tag, das andere gegen Ende des Cyclus. (Acta brevis neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. 14, 56—60. 1946. Amsterdam, Nederlands Cancer Inst., Labor.) JUNKMANN. 4559

E. Fels und L. M. Diaz, *Luteinogen und bistructelles Hormon*. In Vers. an infantilen u. erwachsenen ♀ Meerschweinchen zeigte sich, daß durch tägliche Injektion von Prolan (Luteinisierung der Ovarien) beim nichtkastrierten ♀ Tier Veränderungen im Sinne einer Maskulinisierung zu erzielen sind, wie sie bereits von STEINACH u. KUN (Arch. ges. Physiol. 227, [1931.] 265) beschrieben wurden. Diese Veränderungen ließen nach Beendigung der Hormonapplikation u. sogar nach Kastration bestehen. Beim n. u. kastrierten ♀ Meerschweinchen ist die Injektion von Progesteron ohne Wirkung. — Vtt. schließen, daß im Luteinogenewebe ♂ Sexualhormon produziert wird, worauf die hormonale Maskulinisierung zurückzuführen ist. (Helv. med. Acta 5, 366—71. Juni 1938. Buenos Aires, Inst. de Maternidad de la Soc. de Beneficencia.) VINCKE. 4559

M. Polonovski, I. Grundland und H. Bulliard, *Schwankungen des Gehaltes des Blutes an Aminosäuren, Glucose und Chlorid unter der Einwirkung der Östrogene*. Bei n. Ratten, denen 1 mg Östradiol oder 2,5 mg Dioxydiäthylstilbendipropionat bzw. bei kastrierten Ratten, denen 100 mg 3,4-Benzpyren in Sesamöl injiziert wurden, bestimmte man nach 48, 72, 110 u. 150 Std. den Geh. des Vollblutes an Glucose, Chlorid u. Amino-N, sowie den Plasmachloridgehalt. Dieselben Daten wurden auch in den verschied. Östrusstadien bei n. Tieren bestimmt. — Vff. schließen aus ihren Verss., daß alle Östrogene einen Anstieg des Glucose- u. Amino-N-Geh. u. ein leichtes Absinken des Chlorid-Geh. bewirken, u. daß dieselben Veränderungen im Verlauf des östralen Cyclus auftreten. (Bull. Soc. Chim. biol. 28. 729—32. Okt./Dez. 1946. Paris, Fac. de Méd., Labor. de Biochim.) VINCKE. 4559

S. E. Dicker und H. Heller, *Die Hypophysenhinterlappenaktivität von Hypophysenvorderlappenpräparaten des Handels*. In zahlreichen Verss. wurden 9 Hypophysenvorderlappen (HVL)-Präpp. des Handels auf *Hypophysenhinterlappenhormon* (HHH) untersucht. Die Prüfung erstreckte sich auf die antidiuret. Wrkg. (am nichtnarkotisierten Kaninchen), die Blutdruckwrkg. (an der decapitierten Katze) u. die oxytoc. Wrkg. (am infantilen Meerschweinchenuterus). Ferner wurde die Alkaliresistenz (gegen 2nNaOH) einer etwa beobachteten HHH-Aktivität untersucht. Die Präpp. enthielten nach der Deklaration Gesamtwirkstoffe des HVL, oder Gonadotropin des HVL, gegebenenfalls kombiniert mit Choriongonadotropin, Wuchshormon, Prolactin oder thyreotropes Hormon. — Es zeigte sich, daß 7 Präpp. eine zu vernachlässigende HHH-Aktivität aufwiesen, während bei einem weiteren Präp. diese 0,04—0,1 E. HHH/cm<sup>3</sup> entsprach. Bei dem letzten Extrakt schwankte der Geh. der einzelnen Chargen erheblich u. betrug in einem Falle sogar ca. 10 E. HHH/cm<sup>3</sup>. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 83. 11—20. Jan. 1945. Bristol, Univ., Dep. of Pharmacol.) VINCKE. 4560

Eldon M. Boyd und D. H. M. Hall, *Die Wirkung von Hypophysenhinterlappenextrakt auf variierte Wasserbelastung von Fröschen*. Frösche, denen steigende Mengen W. verabreicht worden sind, erhalten eine subcutane Injektion von *Hypophysenhinterlappenextrakt*. Dieser hält umso mehr W. zurück, je mehr W. verabreicht worden ist, bis eine Höchstwrkg. erreicht wird, die bei 6—8 cm<sup>3</sup> W. je 100 g Körpergewicht liegt. Bei weiterer Verabreichung von W. ist nur eine geringe oder gar keine Wrkg. des Extraktes mehr festzustellen. Die wasserzurückhaltende Wrkg. des Extraktes ist begrenzt auf verhältnismäßig große Dosen in der Größenordnung von 1 I.E./10 g Körpergewicht. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 76. 175—78. Okt. 1942. Kingston, Ont., Canada, Queen's Univ., Dep. of Pharmacol.) WESLY. 4560

R. A. Woodbury, W. F. Hamilton, B. E. Abreu, R. Torpin und P. H. Fried, *Wirkungen von Hypophysenhinterlappenextrakt, Oxytocin (Pitocin) und Ergonovinydracrylat (Ergotrat) auf den Uterus-, Arterien-, Venen- und effektiven Placentaarteriendruck bei schwangeren Frauen*. *Hypophysen-* u. *Ergotin-*Präpp. können die Kraft der Uteruskontraktion zu einer Stärke steigern, die mindestens gleich der während der Geburt des Kopfes normalerweise vorhandenen Kraft ist. Jedoch ist die Gefahr einer Uterusruptur größer, weil diese verlängerten Höchstkontraktionen u. der Druck auf das Organ unabhängig von dessen Zustand einwirken. Der auf die Uteruswandung ausgeübte Druck beträgt rund 700 g je cm<sup>2</sup>. Die üblichen Dosen der Hypophysen- u. Ergotinpräpp. verursachen bei manchen Patientinnen eine anomale Uterusaktivität. Diese durch verlängerte Interferenz u. Relaxation gek., anomale Aktivität vermindert den effektiven Placentaarteriendruck besorgniserregend u. kann eine Erstickung des Kindes im Uterus verursachen. Diese Gefahr ist um so größer, wenn die Patientin an einer Hypotension leidet oder wenn *Oxytocin* an Stelle des ganzen Hypophysenhinterlappenextraktes angewandt wird. Einige Mechanismen, die die Ischämie der Placenta verhindern, werden beschrieben u. besprochen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 80. 256—63. März 1944. Augusta, Geo., Univ. of Georgia, School of Med., Dep. of Pharmacol., Dep. of Physiol. u. Dep. of Obstetrics and Gynecol.) WESLY. 4560

Eleanor C. Hay, *Bestimmung der renotropen Wirksamkeit des Hypophysenvorderlappens*. Die renotrope Wirksamkeit des Hypophysenvorderlappens (HVL) kann man an n., nicht geschlechtsreifen männlichen Ratten von 40—50 g Körpergewicht, die 7 Tage lang 2 mal täglich eine subcutane Injektion des Hypophysenpräp. als Suspension oder Lsg. erhalten, ermitteln, wobei die Nierengewichte im Verhältnis zum Körpergewicht u. zur Körperoberfläche ausgedrückt u. quantitative Vgl. zwischen den Gruppen einer Versuchsreihe ausgeführt werden. Nach der Hypophysenresektion können Ratten in befriedigender Weise als Test sorgfältig gereinigt, nicht aber roher Präpp. verwendet werden. Ein starker, thyreotroper Extrakt wirkt renotrop, wogegen ein sehr somato- u. adrenotropes Präp. keine besondere Nierenvergrößerung hervorruft. Die renotrope Wrkg. ist jedoch nicht einfach mit einer Thyreoidstimulation verknüpft, weil sie in Ratten, die einer Thyreoidk-

tomie unterzogen worden sind, festgestellt werden kann. Eine kennzeichnende Wrkg. erhält man mit täglich an 3—4 Tage hungernde Ratten verabreichten großen Dosen lyophiler HVL-Suspension; sie ist jedoch nicht größer als die Wrkg., die an 7 Tage mit kleineren Tagesdosen behandelten Ratten beobachtet wird. Die Kastration hat keinen Einfl. auf die Wirkung. Behält man die Zufuhr der Gesamtnahrung u. damit der Proteine an die mit lyophiler HVL-Suspension behandelten Ratten u. die unbehandelten Kontrollratten bei, so wird das Auftreten der renotropen Wrkg. nicht verhindert. Die Fütterung der Ratten, die 14 Tage lang täglich 20 mg lyophile HVL-Suspension erhalten, mit 20% Stärke oder Mazolaöl u. 80% Purinen verhindert die Vergrößerung der Nieren, die folgerichtig an gleich behandelten, nur mit Purinen gefütterten Ratten beobachtet wird. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 88. 208—15. Nov. 1946. Montreal, Can., McGill Univ., Dep. of Anat., u. Inst. de Méd. et de Chir. exp.) WESLY. 4560

**J. H. Gaarenstroom** (unter Mitarbeit von **J. van der Hoeve**), *Die Bedeutung des Wachstumshormons und des Schilddrüsenhormons auf das Wachstum der Eingeweide*. 2. Mitt. Der Einfl. des Wachstumshormons auf das Wachstum der Eingeweide (Leber u. Niere hypophysenloser Ratten) ist nur dann einwandfrei zu bewerten, wenn Schwankungen in der Leistung der das Wachstum der Eingeweide gleichfalls stimulierenden Schilddrüse ausgeschlossen sind. Diese Bedingung wird erfüllt, wenn man die Schilddrüse vor dem Vers. atroph. werden läßt. Es zeigt sich, daß das Wachstum der Eingeweide parallel mit dem des Körpers verläuft. Einen besonderen Angriffspunkt braucht man dort also nicht anzunehmen. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 49. 265—69. Febr. 1946.) WESLY. 4560

**K. Kjerulf-Jensen** und **E. Meulengracht**, *Einige Erfahrungen mit Propylthiouracil bei der Behandlung der Basedowschen Krankheit*. Nach klin. Erfahrungen, die Vf. mit Propylthiouracil (I) bei der Behandlung von Mb. Basedow machten, konnten sie die Angaben von ASTWOOD u. VAN DER LAAN, wonach I dem Methylthiouracil (II) gegenüber eine 5fache Wrkg. hat, nicht bestätigen. Sie mußten 40% der üblichen II-Dosis anwenden, fanden aber eine verminderte tox. Nebenwrkg., bes. bei Patienten mit Überempfindlichkeit gegen II. (Nordisk Med. 32. 2809—11. 6/12. 1946. Hosp. Bispebjerg, Med. Abt. B.) KRAFT. 4562

**E. Freiesleben** und **K. Kjerulf-Jensen**, *Über die Wirkung von Thiouracilverbindungen auf Feten*. Es wurden folgende Verss. der Wrkg. von Thiouracilverb. auf Ratten angestellt: Durch Zuführung von Methylthiouracil (I) an stillende Ratten wurde bei den Jungen Myxödem erzeugt: Übergang von I in die Muttermilch. Die Verfütterung von Feten von mit Propylthiouracil (II) behandelten graviden Ratten an n. Ratten erzeugte bei diesen thyreoiden Hyperplasie: Durchgang von II durch die Placenta. Neugeborene Ratten, die der Wrkg. von I in utero ausgesetzt waren, zeigten geringe vorübergehende thyreoiden Hyperplasie. Bei gleichzeitiger Zufuhr von I u. Schilddrüsenhormon entstanden keine infantilen Myxödeme, somit verursacht I nicht das Myxödem, sondern blockiert lediglich das Hormon. Daraus schließen Vf., daß eine Behandlung gravidur Basedowkranker mit I (oder II) dem Kinde keinen Schaden zufügt, solange Überdosierungen vermieden werden. Bei stillenden Müttern muß entweder die Behandlung mit I oder das Stillen eingestellt werden. (Nordisk Med. 32. 2811—12. 6/12. 1946. Hosp. Bispebjerg.) KRAFT. 4562

**Leo Spira**, *Fluorose und Parathyreoida*. Bei der Ratte führt Exstirpation der Beischilddrüsen zu sehr ähnlichen Zahnveränderungen wie sie beim Menschen als Zahnfleckenkrankheit infolge Einw. von Fluoriden auftreten. Gemeinsame Grundlage scheint das Vorliegen von Gewebedystrophien zu sein, die auch Dermatosen, Nagelflecken u. Haar-ausfall bewirken können. (J. of Hyg. 42. 500—04. Okt. 1942.) R. K. MÜLLER. 4563

**W. Grob**, *Beitrag zur Tetaniebehandlung mit Calcamin Wander* (Kasuist. Mitt.). Bericht über die Behandlung von Tetanie nach einer Strumektomie mit Calcamin (DR. A-WANDER AKT.-GES.). Während hohe Dosen von A.T. 10 nicht ansprachen, führte Calcamin innerhalb weniger Tage zu einer Behebung der Krankheitssymptome. Dies ist erstaunlich, da es sich bei beiden Präpp. um Dihydrosterine handelt. (Schweiz. med. Wschr. 76. 1141. 2/11. 1946. Luzern, Kantonsspital.) R. KÖNIG. 4563

**Otto Gsell**, *Diabetes mellitus durch Narkose? Vf.* teilt einen Fall mit, bei dem durch eine Kurznarkose eine vorher schon vorhandene Anlage zum Diabetes mellitus zum Ausbruch der Erkrankung führte. Die Narkose selbst war nicht die Ursache, der Diabetes wäre auch sonst zum Ausbruch gekommen. (Schweiz. med. Wschr. 76. 1017—18. 5/10. 1946. St. Gallen, Kantonsspital.) LAPP. 4564

**J. H. Higgins**, *Empfindlichkeit gegen Insulin*. Krankengeschichte eines Falles von Insulinüberempfindlichkeit. (U. S. naval med. Bull. 40. 127—32. Jan. 1942. United States Navy, Med. Corps.) LANGECKER. 4564

R. Kapeller-Adler und E. Adler, *Weitere Untersuchungen über den Histidin- und Histaminstoffwechsel bei normaler und pathologischer Schwangerschaft*. In toxäm. Fällen wird entweder n. oder schwach verminderte *Histidin* (I)-Ausscheidung bei erheblicher *Histamin* (II)-Urie, Schwangerschaftserbrechen u. milder präekl. Toxämie gefunden oder wenig bzw. kein I u. II im Urin bei schwerer präekl. Toxämie u. Eklampsie. Ob Fälle der ersten Art toxäm. Ursprungs sind, wäre noch zu prüfen. (J. Obstetr. Gynaecol. Brit. Empire 50. 177—83. Juni 1943. Edinburgh, Royal Infirmary.) R. K. MÜLLER. 4569

C. van der Meer (unter Mitarbeit von H. G. Bungenberg de Jong), *Komplexe Beziehungen in der 2. Phase der Blutkoagulation*. Die Unters. der Einflüsse der 2. Phase der Blutkoagulation auf die Koagulationszeit zeigt: a) Neutralsalze (I) ordnen sich in bezug auf die Behinderung der 2. Phase gemäß dem Gesetz der Doppelwertigkeiten. b) Bei Anwendung einer gleichbleibenden Menge *Fibrinogen* (II) u. einer wechselnden *Thrombin* (III)-Konz. weist die Koagulationsgeschwindigkeit ein Optimum auf. c) Dieses Optimum verlagert sich mit fallenden II-Konz. nach niedrigeren III-Konzentrationen. d) Der Widerstand gegen I ist am größten im Optimum u. nimmt mit Entfernung von ihm ab. e) I mit einem mehrwertigen (einwertigen) Kation u. einem einwertigen (mehrwertigen) Anion verlagern das Optimum zu niedrigeren (höheren) III-Konzentrationen. f) Das im Optimum herrschende Gesetz gleicher Wertigkeit der Kationen wird durch Zugabe von III in ein Gesetz doppelter Wertigkeiten verwandelt. Ein entsprechendes Gesetz für die Anionen kann nicht aufgezeigt werden. — Daraus ist die Annahme entstanden, daß in der 2. Phase der Blutkoagulation eine Komplexbildung auftritt, wobei die positiven Ladungen von III, die negativen von II geliefert werden. Es ist wahrscheinlich, daß III nach seiner gemäß den Komplexbeziehungen erfolgenden Bindung an II noch weiter auf II einwirkt. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 49. 251—64. Febr. 1946.) WESLEY. 4574

Louis A. Kazal und L. Earle Arnow, *Thromboplastin aus Pferdehirn als Reagens zur quantitativen Bestimmung von Prothrombin*. Die verwendeten *Thromboplastin* (I)-Präp. aus Pferdehirn brachten menschliches Plasma bei optimaler Konz. an CaCl<sub>2</sub> in 16,8—25,8 Sek. (bei den Verss. der Vff. 0,184%) zum Gerinnen. Verdünnung der Gehirnsuspensionen mit dem gleichen Vol. W. nach QUICK führte zu Präp., welche minimale Gerinnungszeiten ergaben. Trotz der stärkeren Aktivität von Ratten-I erscheint das Pferdehirnpräp. für die quantitative Best. von *Prothrombin* (II) geeigneter zu sein. Mit Plasma von bekanntem Geh. an II konnten Bestimmungen mit einer Genauigkeit von 9% durchgeführt werden. *Lyophiles I* aus Pferdehirn behielt seine Wirksamkeit für eine Dauer von 14 Monaten mit geringen Schwankungen. (Arch. Biochemistry 4. 183—94. 1944. Glendolen, Pa., Sharp & Dohme Inc.) BAERTICH. 4574

Max Laszewower, *Zur Frage der Blutkonservierung unter besonderer Berücksichtigung ihrer Technik*. Vf. beschreibt ein neues Gerät zur Bluttransfusion, das gleichzeitig die Herst. von Blutkonserven gestattet. Es wurden Verss. über die K- u. *Hämoglobin*-Diffusion unternommen. Diese ist abhängig von der Größe der Grenzfläche zwischen Plasma u. Erythrocyten, sowie von der Höhe der Blut- bzw. Plasmasäule. Mit Hilfe eines neu entwickelten Gefäßes zur Konservierung u. Transfusion von Blut u. Plasma gelingt die temporäre Trennung von Blutkörperchen u. Plasma. Das beschriebene Gerät gestattet die wahlweise Verwendung von Vollblut oder, nach Ablauf der üblichen Konservierungsfrist, von prakt. ungeschädigtem Plasma zur unmittelbaren Transfusion. (Schweiz. med. Wschr. 75. 532—39. 16/6. 1945. Zürich, Univ., Frauenklinik, u. Pharmakol. Inst.) R. KÖNIG. 4576

Otto Schales und Selma S. Schales, *Die regelmäßige Ausscheidung einer chromogenen Substanz im Harn während der Schwangerschaft*. In einem Patent von GUTSCHMIDT (D. R. P. 680 223) wurde mitgeteilt, daß bei Zugabe von Jod oder von Stoffen, die J abgeben, zu heißem Harn von Graviden sich ein *roter Farbstoff* (I) ausbildet. Vff. untersuchten diesen Farbstoff; I konnte weder durch Ae., Chlf., n-Butanol, Isoamylalkohol oder Bzl. aus neutralem, saurem oder alkal. Harn extrahiert werden, war mit Wasserdampf nicht flüchtig u. konnte nach Verdampfen des Harns unverändert gewonnen werden. I dialysiert leicht durch Cellophan u. wird an einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule nicht adsorbiert. I zeigt folgende Absorptionsmaxima: bei p<sub>H</sub> 5,3: 494, 525 u. 560 m $\mu$ , bei p<sub>H</sub> 6,4: 523 u. 561 m $\mu$ , bei p<sub>H</sub> 7,4: 475, 492 u. 523 m $\mu$ . I ist nicht ident. mit einem der bekannten roten Farbstoffe des Harns. (Arch. Biochemistry 4. 163—69. 1944. Boston, Harvard Med. School, Dep. of Med.) BAERTICH. 4577

Max Hartmann, *Befruchtungstoffe (Gamone) bei Fischen (Regenbogenforelle)*. Allen Metazoen, auch den Wirbeltieren, kommen 4 hormonartige Wirkstoffe, Gamone genannt, zu. Es gibt 2♀ (*Gyno*-) u. 2♂ (*Androgamone*), die sich gegenseitig neutralisieren. Laichreifen Regenbogenforellen (*Salmo irideus*) werden Eier u. Samen entnommen. Versetzt man Spermien, die kurz vorher in Teichwasser gebracht worden sind, mit Eisekretwasser,

so wird ihre Beweglichkeit für kurze Zeit verstärkt. Im Eisekretwasser ist also das aktivierende *Gynogamon I* enthalten. Die gleichzeitig auftretende, agglutinierende Wrkg. des Eisekretwassers (*Gynogamon II*) ist sehr stark. — Versetzt man eine Mischung von starkem Eisekretwasser u. Spermaextrakt mit Trockensperma, so unterbleiben Aktivierung u. Agglutination der Spermien. Im Spermaextrakt befindet sich mithin sowohl ein Stoff, der die aktivierende Wrkg. des Gynogamons I neutralisiert, also *Androgamon I*, wie ein ein Stoff, der die agglutinierende Wrkg. des Gynogamons II aufhebt, nämlich *Androgamon II*. Somit weisen auch Fische je 2 ♀ u. ♂ Gamone auf (vgl. C. 1949. I. 316). (Naturwiss. 32. 231. Juli/Sept. 1944.) WESLY. 4582

R. K. Boutwell, R. P. Geyer, C. A. Elvehjem und E. B. Hart, *Untersuchungen über die Wechselbeziehungen zwischen Fetten, Kohlenhydraten und B-Vitaminen bei der Ernährung von Ratten*. Ausgehend von der experimentellen, aber noch nicht aufgeklärten Feststellung, daß von der Mutter abgesetzte Ratten bei einem lactosehaltigen Futter mit Anteilen von Butterfett besser gedeihen als mit Maisöl, werden systemat. Fütterungsverss. mit definiert abgewandelten Diäten an männlichen Albino-Ratten durchgeführt. Beide Fette werden unter Variierung des Anteils an Kohlenhydraten nach Menge u. Art (*Galaktose, Glucose, Stärke u. Dextrine* aus Mais, *Dextri-Maltose, Saccharose, Fructose, α- u. β-Lactose*) sowie der *B-Vitamine (I)* unter Ergänzung durch *Casein* u. Mineralsalze verfüttert u. die Wachstumskurven aufgenommen. Die Ergebnisse führen zu folgenden Schlußfolgerungen: Jeder Wechsel in der Diät verändert den Bedarf der Ratten an I; dies gilt für alle geprüften Kohlenhydrate. Die Wachstumsverzögerung bei der Verabfolgung von Maisöl gegenüber der von Butterfett ist auf Lactose zurückzuführen; der Ausfall verschwindet, wenn der I-Spiegel erhöht u. zusätzlich *Inosit, p-Aminobenzoessäure, Nicotinsäure* u. 1% eines vollen Leberpulvers gereicht werden. Ein Unterschied zwischen Butterfett u. Maisöl tritt bei verändertem I-Spiegel nicht auf, wenn Glucose oder eine Glucose-Galaktose-Mischung verfüttert werden. Die Wachstumsverzögerung bei lactosehaltiger Diät wird durch Erhöhung der I-Dosen behoben. Unter den Möglichkeiten, die zur Erklärung der beobachteten Tatsachen herangezogen werden könnten, dürfte diejenige einer Veränderung der Darmflora bes. hinsichtlich der die I-Bldg. oder -Ausnutzung beeinflussenden Mikroorganismen von Bedeutung sein. (Arch. Biochemistry 7. 143—57. Juni/Aug. 1945. Madison, Univ. of Wisconsin, Coll. of Agricult., Dep. of Biochem.) TÄUFEL. 4587

E. Lejeune, *Vitamin B<sub>1</sub> gegen Muskelkrämpfe*. Vf. berichtet über beste Erfolge mit *Vitamin-B<sub>1</sub> (I)*-Injektionen bei ton. u. tetan. Muskelkrämpfen. I spielt beim Kohlenhydratabbau eine entscheidende Rolle. Wird es bei gesteigertem Muskelstoffwechsel reichlich gegeben, so scheint es die Energieerzeugung zu erleichtern u. die Bldg. von schädlichen Zwischenprodd. zu verhindern. Vf. schlägt vor, das Präp. bei echtem Wundstarrkrampf zu versuchen. (Schweiz. med. Wschr. 75. 542. 16/8. 1945. Kölliken.) R. KÖNIG. 4587

D. W. Woolley, *Das Vorkommen eines „pellagragenen“ Wirkstoffes im Mais*. In Unters. zur Aufklärung der Pellagra erzeugenden Wrkg. des Maises wurden Mäuse mit einem Gemisch aus 85 (%) Saccharose, 9 Casein, 0,2 Cystin, 5 Salzgemisch, 1 verstärktem Maisöl u. wasserlös. Vitaminen außer Nicotinsäure gefüttert. Durch Zulagen von Mais wurde dabei das Wachstum nicht vermindert (wie bei Ratten), durch Zulagen eines Extraktes aus Mais (mit  $\text{CHCl}_3 + \text{NaOH}$ ) jedoch deutlich gehemmt. Dabei traten mäßiger Durchfall u. starke Rötung der Haut u. Zunge auf, wie bei Pellagra, u. die Erscheinungen wurden durch Zufuhr von Nicotinsäureamid (0,2% in der Nahrung) geheilt. Das Maisöl des Handels zeigte keine schädliche Wirkung. Die wirksame Substanz ist eine schwach bas., wasserlös. Verbindung. Durch entsprechende Extraktionen wurde eine in Ae. u. W. lös. Fraktion erhalten, die in einer Konz. von 1 mg in 100 g Nahrung eine maximale Wachstumshemmung bewirkt. (J. biol. Chemistry 163. 773—74. Juni 1946. New York, Rockefeller Inst. of Med. Res., Labors.) SCHWAIBOLD. 4587

Klaus Unna (unter techn. Mitarbeit von Joseph Greslin), *Untersuchungen über die Toxizität und Pharmakologie von Vitamin B<sub>6</sub> [2-Methyl-3-oxy-4,5-bis-(oxymethyl)-pyridin]*. Die LD<sub>50</sub> für *Vitamin B<sub>6</sub> (I)* u. *I-Hydrochlorid* beträgt für Ratten bei subcutaner Injektion 3,1 bzw. 3,7 g/kg (entsprechend dem Mol.-Gew.), bei peroraler Applikation 5,5 g/kg für *I-Hydrochlorid*. Sie liegt im Mittel also 1000mal höher als die therapeut. Dosis. Die Vergiftung äußert sich im wesentlichen in Koordinationsstörungen u. Krämpfen. Dosen bis zu 1 g/kg werden anstandslos vertragen. Die geringe Toxizität des I deckt sich gut mit der guten Verträglichkeit aller anderen Verb. des *B-Komplexes*, ist jedoch zum Unterschied gegenüber letzteren durch charakterist. Manifestationen ausgezeichnet. Im Gegensatz zur akuten Toxizität konnte eine chron. in keiner Hinsicht (Allgemeinbefinden, O<sub>2</sub>-Konsum, Wasserstoffwechsel, Atmung, Herz- u. Darmmuskulatur) nachgewiesen werden. Die im Biovers. festgestellte *I-Ausscheidung* beträgt bei Mensch u. Hund ca.

0,5 mg/ml Harn. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 70. 400—07. Dez. 1940. Rahway, N. J., Merck Inst.) LAUBSCHAT. 4587

K. E. Armbrust und H. D. Bett, *Die Wirkung von Leberextraktpräparaten auf Knochenmarkkulturen*. Interess. über die Zellauswanderung bei Knochenmarkkulturen von Meeresschweinen. Die Zellauswanderung wurde kontrolliert durch Hinzufügen von Extrakten, die den Antiperniciosa-Faktor enthielten, zum Kulturmedium (*Folsäure, Xanthopterin*). In 90% dieser Verss. konnte die Beziehung zwischen Konz. u. Auswanderung als lineare Funktion betrachtet werden. Dieser Vers. ist also als quantitativer Test von Leberextrakten auf ihre Antiperniciosa-Aktivität anzuwenden. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 88. 382—83. Dez. 1946. Toronto, Canada, Univ., Connaught Med. Res. Labor.) HOHENADEL. 4587

Hello Pace und R. S. Fisher, *Versuche mit antiperniciösen Leberkonzentraten an Knochenmarkkulturen*. An Hand von Knochenmarkkulturen konnte die Beziehung zwischen der Verdünnung von Leberextrakten u. dem Wachstumsareal von Knochenmarkzellen geprüft werden. Bei gewissen optimalen Leberextrakten wurde eine vermehrte Zellauswanderung beobachtet, so daß diese Meth. als geeignet angesehen wird zur Prüfung der erwarteten klin. Wrkg. unbekannter Leberextrakte. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 74. 256—61. März 1942. Richmond, Va., Med. Coll., Dep. of Physiol. and Pharmacol.) HOHENADEL. 4587

D. W. Woolley, *Die Umkehrung der Wirkung von Phenylpantothenen durch Aminosäuren*. Nachdem festgestellt worden war, daß die Wachstumshemmung durch das *Phenylketon der Pantothensäure* (= N-( $\alpha,\gamma$ -Dioxy- $\beta,\beta$ -dimethylbutyryl)-aminoäthylphenylketon; I) bei Mikroorganismen, die *Pantothensäure* (II) benötigen, durch Zulagen von II aufgehoben wird, nicht aber bei solchen, die II wegen Eigensynth. nicht benötigen, wurde gefunden, daß in Naturprodd. Stoffe vorkommen, die auch bei letzteren Organismen die Wrkg. von I aufheben. Als wirksame Verb. ergaben sich bei Verss. mit Caseinhydrolysat verschied. Aminosäuren. Bei *Saccharomyces cerevisiae* erwies sich *Histidin* in dieser Hinsicht als am wirksamsten. Glutaminsäure war etwas weniger wirksam, Prolin, Asparaginsäure u. Glycin wirkten schwach, andere noch schwächer u. weitere gar nicht. Auf Ähnlichkeiten der Beziehungen zwischen diesen Stoffen mit denen zwischen Sulfonamiden, p-Aminobenzoesäure u. Methionin, sowie zwischen 3-Acetylpyridin, Nicotinsäure u. Tryptophan wird hingewiesen. Die verwendete synthet. Nährlsg. enthielt Zusätze von 0,14  $\gamma$  Ca-Pantothenat u. 160  $\gamma$  I je cm<sup>3</sup>. (J. biol. Chemistry 163. 481—86. Mai 1946. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res., Labors.) SCHWAIBOLD. 4587

E. L. Tatum, *Desthiobiotin bei der Biosynthese von Biotin*. Durch Unteres. mit diesen beiden Verb. sowie Biotinabkömmlingen u. Biotinsulfon bei verschied. Kleinwesen wurde festgestellt, daß durch *Neurospora crassa*, *Escherichia coli* 58 u. *Penicillium notatum* 21464 sowohl *Biotin* (I) als auch *Desthiobiotin* (II) ausgenutzt werden kann, durch *Penicillium chrysogenum* 62078 dagegen nur I. Durch letzteres Kleinwesen wird jedoch eine Substanz mit der spezif. Wrkg. von II gebildet, deren Bldg. durch Zusatz von *Pimelinsäure* auf das 10fache erhöht wird. Zusatz von Cystin hat keine derartige Wirkung. II ist demnach als n. Zwischenprod. bei der Biosynth. von I bei verschied. Kleinwesen anzusehen. (J. biol. Chemistry 160. 455—59. Okt. 1945. Stanford, Calif., Univ., School of Biol. Sci.) SCHWAIBOLD. 4587

Klaus Hofmann und Theodore Winnick, *Die Bestimmung von Oxybiotin in Gegenwart von Biotin*. Zur Klärung der Frage, ob *Oxybiotin* (I) selbst wirkt oder erst nach seiner Überführung in *Biotin* (II) in den Organismen biol. wirksam wird, wurde ein Verf. zur Best. der beiden Verb. nebeneinander ausgearbeitet. Es beruht darauf, daß die zu untersuchenden Materialien bzw. Extrakte oder Hydrolysate mit verd. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. behandelt werden, wodurch II in das biol. inakt. Sulfon übergeführt wird, während I nicht verändert wird u. daher biol. akt. bleibt. Die Einw. erfolgt bei einer Lsg. von 0,001  $\gamma$  d-Biotin oder 0,004  $\gamma$  dl-Oxybiotin in 10 cm<sup>3</sup> mit 10 cm<sup>3</sup> 0,01nKMnO<sub>4</sub> während 5—10 Min. bei gewöhnlicher Temperatur. Mit dieser Meth. wurde gefunden, daß nach Zusatz von I diese Verb. bei *Saccharomyces cerevisiae* u. *Rhizobium trifolii* nicht in II übergeführt wird u. demnach als solches biol. wirksam ist. Damit wurde nachgewiesen, daß das S-Atom für die biol. Wirksamkeit von II nicht notwendig ist. (J. biol. Chemistry 160. 449—53. Okt. 1945. Pittsburgh, Univ., Dep. of Chem.) SCHWAIBOLD. 4587

Harry J. Deuel jr. und Adelle Davis, *Sexuelle Unterschiede im Kohlenhydratstoffwechsel*. 10. Mitt. Vergleich der Glucosetoleranz von normalen Ratten und solchen mit verfetteten Lebern. (9. vgl. C. 1938. II. 108.) Die 3—4 Monate alten Versuchstiere wurden in 4 Gruppen unterteilt: Gruppe I ( $\delta$ ) u. Gruppe II ( $\sigma$ ) wurden 12 Tage bei n. Diät gehalten, Gruppe III ( $\delta$ ) u. Gruppe IV ( $\sigma$ ) 12 Tage auf eine fettreiche u. proteinarme Diät gesetzt.



Nach 24std. Fasten wurden die Nüchtern-Blutzuckerwerte bestimmt, dann allen Tieren 200 mg Glucose/100 g Körpergewicht per Schlundsonde verabfolgt u. nach 30, 60, 90 u. 120 Min. der Blutzuckerspiegel nach JEGHER u. MYEN bestimmt. Die statist. Auswertung der Ergebnisse zeigte, daß der Anstieg des Blutzuckerspiegels bei Gruppe I u. III prakt. gleich war, bei Gruppe II deutlich höher als bei Gruppe I, aber wieder auf n. Werte zurückging, bei Gruppe IV jedoch die höchsten Werte erreichte, die auch nach 120 Min. noch beträchtlich über denen von II u. III lagen. Die Nüchternwerte der Gruppe III lagen beträchtlich über denen der Gruppe I. Der Glykogengeh. der Leber betrug bei Gruppe IV nur ca. 50% von dem der Gruppe II, der Fettgeh. der Leber bei Gruppe II > bei Gruppe III. Der hohe Blutzuckeranstieg bei den Tieren der Gruppe IV wird daher auf eine verlangsamte Glykogenbildg. in der Leber zurückgeführt. (J. biol. Chemistry 146. 649—53. Dez. 1942. Los Angeles, Univ.) OHLE. 4596

**D. Rittenberg und Konrad Bloch**, *Einige biologische Reaktionen der Essigsäure*. Ausgehend von der Tatsache, daß der tier. Organismus Acetylgruppen zur Synth. verwenden u. Essigsäure rasch oxydieren kann, wird die Frage nach dem Mechanismus des stoffwechselhem. Umsatzes des Acetats aufgeworfen. Es ist bisher vermutet worden, daß Acetat oder Acetoacetat in den Citronensäurecyclus eingehen, da Hefe aus *Acetat* u. *Oxalacetat*, die Niere aus *Acetoacetat* u. *Oxalacetat* Citronensäure bilden. Verss. an Ratten u. Mäusen mit Acetat, das durch <sup>13</sup>C gek. ist, lehren, daß die Aminodicarbonsäuren Glutamin- u. Asparaginsäure aus dem Lebergewebe der Versuchstiere nur gewisse Anteile des <sup>13</sup>C enthalten; er tritt auch im Glykogen, Arginin, Harnstoff u. dem respirator. CO<sub>2</sub> auf. Aus den Ergebnissen wird gefolgert, daß ein Teil des <sup>13</sup>C über CO<sub>2</sub> eingeführt, ein anderer Teil aber zu Intermediärprod. des Kohlenhydratstoffwechsels umgeformt wird. Da die Gewebeproteine viel *Asparagin-* u. *Glutaminsäure* enthalten u. letztere im biol. Gleichgewicht mit den  $\alpha$ -Ketosäuren (Ketoglut- u. Oxaloesigsäure) stehen, kann ein hoher Geh. an <sup>13</sup>C in den Aminodicarbonsäuren nicht erwartet werden, selbst wenn das gesamte Acetat zur Bldg. dieser Intermediärprod. verwendet wird. (J. biol. Chemistry 157. 749—50. Febr. 1945. New York, Columbia Univ., Coll. of Phys. and Surg., Dep. of Biochem.) TÄUFEL. 4596

**Grace Medes, Sidney Weinhouse und Norman F. Floyd**, *Ketonkörperbildung aus Acetat in der Niere, mit isotopem Kohlenstoff als tracer*. Anknüpfend an die Bldg. von Ketonkörpern durch Fettsäureabbau in der Leber, werden Verss. mit durch isotopen Kohlenstoff (<sup>13</sup>C) markiertem Acetat mit Schnitten von überlebender Rattenniere in RINGER-Phosphatlg. ausgeführt. Versuchssubstrat ist ein Gemisch aus Natriumacetat mit <sup>13</sup>C in der Carboxylgruppe u. aus *Natriumacetoacetat*. Aus den Verss. geht hervor, daß mindestens 55% des isotopen Acetats zu Ketonkörpern umgesetzt werden, indem die Acetylgruppen miteinander verknüpft werden. Es liegt der gleiche Mechanismus vor, wie er sich in der Leber abspielt. Ketonkörperbildg. ist keine spezif. Funktion der Leber, sondern findet allg. in Geweben statt, die Acetat im Stoffwechsel umsetzen. (J. biol. Chemistry 157. 751—52. Febr. 1945. Philadelphia, Lankenau Hosp., Res. Inst.) TÄUFEL. 4596

**Albert L. Lehninger**, *Die Beziehung zwischen Adenosinpolyphosphaten und Fettsäureoxydation in homogenisierten Leberpräparaten*. Durch das Schrifttum belegte, ausführliche krit. Darst. der Vorstellungen über den Chemismus des oxydativen Abbaues der gesätt. Fettsäuren in vivo; Hinweis auf die die Oxydation aktivierenden *Adenosinpolyphosphate*. Es werden die herangezogenen Präpp. (Fettsäuren, Adenosintriphosphat, Adenosindiphosphat, Inositriphosphat, Phosphagen, Phosphobrenztraubensäure usw.) charakterisiert, die Herst. der Leberhomogenisate (Rattenleber) beschrieben u. nähere Angaben über angewandte Versuchsmeth. gemacht (Messung der O<sub>2</sub>-Aufnahme der variierend zusammengesetzten Versuchssysteme in der WARBURG-App.). Die Ergebnisse der Experimente führen zu folgenden Schlußfolgerungen: Die Oxydation der geprüften n. gesätt. Fettsäuren (C<sub>4</sub> bis C<sub>16</sub>) mittels Leberzubereitungen setzt die Ggw. von *Adenosintri-* bzw. *-diphosphat* voraus; das Optimum der Oxydation wird bei jenen Konz. an Adenosintriphosphat erreicht, wie sie im Lebergewebe in vivo vorhanden sind. Die Oxydation findet auch statt, wenn neben Adenylsäure ein geeigneter Donator für Phosphorsäure vorhanden ist, oder wenn eine Phosphorylierung unter O<sub>2</sub>-Mitwrkg. wie bei der Oxydation von Brenztrauben- oder Fumarsäure Platz greifen kann. Für eine vorgeschaltete Desaturierung der gesätt. Fettsäuren sind Anhaltspunkte nicht vorhanden. Zusammenfassend wird gefolgert, daß der prim. Schritt zur Aktivierung der Fettsäureoxydation in vivo in einer Phosphorylierung der Fettsäuren besteht, wobei als funktionelle Gruppe die Carboxylgruppe derselben in Betracht zu ziehen ist. Die entstehenden Intermediärprod. müssen stark dissoziiert, hydrophil u. von geringerer Oberflächenaktivität sein als die Fettsäuren u. ihre Seifen. Die entwickelte Arbeitshypothese, die eine Brücke zu dem unter Phosphorylierung ablaufenden biol. Umsatz der Hexosen schlägt,

regt zum Studium des Verh. von Fettsäure-Phosphorsäure-Verbb. (R·COOPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>) an. (J. biol. Chemistry 157. 363—81. Jan. 1945. Madison, Univ. of Wisconsin, Med. School, Dep. of Physiol. Chem.)  
TAUFEL. 4596

**Fritz Lipmann**, *Versuche mit Acylphosphaten*. Auf Grund von Unters. über die mögliche Bedeutung von Acetylphosphat u. ähnlichen Verbb. als Zwischenprodd. bei der Ketonsäureoxydation wurde gefunden, daß Acetylphosphat in Gewebsextrakten rasch abgebaut wird. Die Darst. von Succinylphosphat wird angegeben. (J. biol. Chemistry 140. 79. Juli 1941. New York, Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Biochem.) SCHWABOLD. 4596

**P. E. Lindahl** und **Chr. Wernstedt**, *Ausmaß der Oxydation verschiedener Substrate in der Froschleber*. An Leberbrei u. Leberschnitten von Sommerfröschen wird gefunden, daß mit hohem O<sub>2</sub>-Verbrauch niedriger respirator. Quotient u. umgekehrt verbunden ist. Daraus wird geschlossen, daß verschied. in der Leber des Frosches vorkommende Substrate in verschied. Ausmaß oxydiert werden. (Nature [London] 155. 19—20. 6/1. 1945. Stockholm, Univ., Wenner-Gren's Inst. for Exper. Biol.) JUNKMANN. 4596

**V. J. Konigsberger**, **E. J. Siljper** und **H. J. Vonk**, *Tabulae Biologicae*. Vol. XXI. Digestion. Part 1. Amsterdam. 1946. (XVI + 284 S.)

**R. W. Moneriff**, *The chemical Senses*. London: Leonard Hall Limited. 1944. (VII + 424 S.) \$ 3.50.

**Pietro Rondoni**, *Biochimica patologica (Chimica fisiologica)*. 2 vol. Torino. 1945.

**L.-M. Sandoz**, *Hormones et Vitamines*. Lausanne: Libr. de l'Univ. F. Rouge & Cie. S. A. 1946. (112 S.) fr. 4.50.

**Max Wallat**, *L'hyperfolliculinite*. Paris: Masson & Cie. 1946. (354 S. m. 25 Fig.) fr. 700.—

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

**W. Schneider** und **P. Diezel**, *Allgemeinwirkungen des UV-Lichtes auf den Organismus*. Nach Vorbemerkungen über Strahlenwirkungen im allg. wird über Verss. an 2 Personen berichtet, die einem UV-Lichtbad zwischen 2 JESIONEK-Lampen unterworfen wurden. Die Dosierung war so gewählt, daß ein ausreichendes Erythem zu erwarten war. Es wurde gefunden: Ansteigen des Serum-Ca mit Maximum nach 6 Std., gefolgt von Senkung mit Maximum nach 10 Std.; analoge Veränderungen des Serum-K, wobei jedoch das Minimum weniger ausgesprochen ist, so daß der K/Ca-Quotient ansteigt. Synchroon mit den Veränderungen des Ca u. K zeigt das Haut-pH zuerst Erhöhung u. dann Abnahme. Das Erythem tritt etwa zu dem Zeitpunkt ein, an dem der K/Ca-Quotient nach Ablauf einer kurzen prim. Senkung wieder die Norm erreicht, um von dort dann weiter anzusteigen. Der Blutzucker sinkt nach 3 Std. stark ab u. erreicht sein tiefstes Niveau ca. 6 Std. nach der Bestrahlung. 6 Std. nach der Bestrahlung steigen außerdem freie u. gebundene HCl im Magensaft stark an. Die gefundenen Veränderungen werden durch entsprechende Änderungen der vegetativen Tonuslage erklärt. Die durch das Lichtbad ausgelösten Schwankungen der vegetativen Tonuslage überschreiten in ihrem Ausmaß wesentlich die physiol. Tageschwankungen. (Dtsch. med. Wschr. 71. 315—18. 13/12. 1946. Tübingen, Univ., Hautklinik.) JUNKMANN. 4601

**J. Aimard**, *Ein Fall von Maltafieber, geheilt durch Teleröntgentherapie*. 8mal 25 r (1,5 m Abstand, 10 mm Cu + 20 mm Al) bewirkten Genesung in 14 Tagen. (J. Radiol. Electrol. 26. 369. 1944—45. Vichy.) E. LEHMANN. 4601

**Fred H. Snyder**, **Hartmann Goetze** und **Fred W. Oberst**, *Stoffwechseluntersuchungen an β-Phenyläthylaminderivaten*. Vff. prüften den Einfl. von Aminoxydase (Ratten-u. Meer-schweinchenleberhomogenat) auf zehn β-Phenyläthylamin (I)-Derivv. sowie den Grad ihrer Ausscheidung nach subcutaner Injektion bei Ratten. N-Methyl-β'-methyl-I (Vondrin) (II), β'-Methyl-I (III), I u. β-(p-Oxyphenyl)-äthylamin (Thyrcmin) (IV) wurden in gleichsinnig abnehmender Weise durch den Leberbrei abgebaut, III nur wenig mehr als IV. Ganz offenbar hat die β-Methyl-Gruppe einen deutlichen Einfl. auf den enzymat. Abbau von I-Derivaten. α-Methyl-I (Amphetamin, Benzedrin) (V), α-Methyl-β'-oxy-I (Propadrin) (VI), N-Methyl-VI (Ephedrin) (VII), N'-Methyl-VII (Nithamin) (VIII), N-Äthyl-N'-methyl-β'-methyl-I (IX) u. β'-III (X) blieben unbeeinflusst. — Die Ausscheidung der vier α-methyl-substituierten I-Derivv. V, VI, VII u. VIII, sowie bei X war viel höher als bei allen anderen I-Derivaten. Die Ausscheidung von VII u. X erfolgte im Gegensatz zu den anderen I-Derivv. in gebundener Form, da für sie die Harnwerte nach HCl-Hydrolyse höher lagen als vordem. Die Dosierung war in allen Fällen auf den Ausscheidungsgrad ohne Einfl. Interessanterweise wiesen die den genannten Verbb. prinzipiell entsprechenden α-Aminosäuren hinsichtlich des Verh. gegenüber Aminoxydase u. hinsichtlich des Ausscheidungsgrades analoge Eig. auf. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 86. 145—50. Febr. 1946. Cineinnati, O., Univ., Dep. of Biochem.) LAUBSCHAT. 4607

**Jean-Louis Parrot**, **Charles Debray** und **Gabriel Richet**, *Über den Mechanismus der durch Cinchophen hervorgerufenen Magengeschwüre. Erhöhung des Bluthistamins*. Durch

wiederholte Injektionen von *Cinchophen* (I) werden mit großer Regelmäßigkeit beim Tier ähnliche Geschwüre erzeugt wie beim Menschen (vgl. CODE, C. 1937. II. 2876). Ein Hund von 15 kg erhielt täglich 150 mg I: täglich gastroskop. Unterss. u. Histaminauswertung am Meerschweindünndarm. Außerdem Best. einer neuartigen gefäßerweiternden Substanz im Gesamtblut (vgl. PARROT u. RICHET, C. 1944. II. 657). Nach 2 Wochen steigt der Bluthistaminwert steil an, u. es zeigen sich die ersten Geschwüre, bes. auf dem Kamm der Falten der Magenschleimhaut. Damit wird die Rolle des Histamins in der Physiopathologie der Geschwürentstehung bestätigt, aber es ist nur ein Faktor in einem komplexen Mechanismus. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 729—31. Dez. 1943. Faculté de méd., Labor. d'hydrol. thérapeut. et climatol. u. Hôpital Boucicaud, Labor. de physiol.)

LANGECKER. 4607

**Ahmed Hassan Mohammed**, *Isolierung von Scorpiontoxin*. Die getrockneten Telsons (letztes Segment + Stachel) werden mit etwas Quarzsand u. wenigen ml physiol. NaCl-Lsg. (1 ml/Stachel) insgesamt 4mal zerreibend extrahiert u. der unlösl. Rückstand durch Dekantieren entfernt. Die vereinigten, dekantierten Extrakte werden mit Hilfe von etwas  $Al_2(SO_4)_3$  u. Leimwasser geklärt, das *Toxin* mit reinem Aceton gefällt, die Fällung zentrifugiert, nacheinander mit trockenem Aceton u. *Ae.* gewaschen u. im Vakuum getrocknet: Weißes amorphes Pulver. Wird das nicht zentrifugierte Präcipitat unter vermindertem Druck bei 30° eingengt, so resultieren über  $P_2O_5$  im Vakuum zu trocknende Kristalle: 1000 Telsons liefern 1,4 g krist. Toxin. Dessen tödliche Dosis beträgt 10  $\mu$ /100 g Ratte. (Vgl. C. 1945. II. 1038.) (Lancet 244. 337. 13/3. 1943. Cairo, Fouad I. Univ., Fac. of Agricult., Physiol. Dep.)

LAUBSCHAT. 4609

**Gougerot, A. Carteau und J. Petit**, *Aktivierung einer Syphilis unter der Form eines papulös-schuppigen, gummösen Syphilids infolge unzureichender Wismut-Quecksilber-Behandlung*. Einzelbericht. (Ann. Maladies vénér. 34. 283—86. Mai 1939.) LAUBSCHAT. 4610

**C. S. Stephenson, W. M. Chambers und Laura T. Anderson**, *Toxische Wirkungen von Arsenpräparaten in der Krankenbehandlung der United States Navy 1940*. Übersicht bzgl. Nebenwirkungen nach *Neoarsphenamin* u. *Mapharsen* hinsichtlich Dermatitis, Vasomotorenphänomenen, Leberschäden, morpholog. Blutveränderungen, JARISCH-HERXHEIMER-Rk., Magen-Darm-Störungen u. akuten Nierenschäden. (U. S. naval med. Bull. 40. 215—24. Jan. 1942.)

LANGECKER. 4610

**J.-R. Forbes**, *Wismuttherapie bei Icterus während antisiphilitischer Behandlung*. Es werden 2 Gruppen jugendlicher Luiker mit Icterus verglichen, von denen die eine mit 2maligen wöchentlichen Injektionen von je 2 cm<sup>3</sup> *Bicreol* (= 2 g Bi) weiterbehandelt wurde, während bei der 2. Gruppe eine solche Behandlung unterblieb. Die Zeit bis zur Erholung, gemessen an n. *Hippursäure*-Ausscheidung nach QUICK, wurde bestimmt. Sie betrug bei 10 Patienten der 1. Gruppe im Durchschnitt 28,5, bei 11 Patienten der 2. Gruppe 34,4 Tage. Obwohl diese Differenz nicht für signifikant erachtet wird, beweisen diese Verss. doch, daß der Bi-Therapie keine nennenswerten schädigenden Folgen für die Leber zukommen. (Brit. med. J. 1944. II. 852. 30/12. R. N. V. R.) JUNKMANN. 4610

**C. E. Sonck**, *Über Salvarsanrheumatismus*. In einem Beitrag zur Kasuistik schreibt Vf. die rheumat. Beschwerden eines Patienten nach einer antiluet. Abortivkur auf Grund von speziellen Beobachtungen den Heilmitteln, bes. dem *Salvarsan*, zu. (Nordisk Med. 32. 2750—51. 29/11. 1946. Helsingfors.)

KRAFT. 4610

**Girard, Ardorino und Jaubert**, *Eine neue Methode zur Behandlung des weichen Schankers*. Sofern andere Therapien versagen, die Läsionen schwer zugänglich sind, Kauterisation zu Verschlüssen führen kann oder Bubo vorliegt, empfiehlt Vf. folgende, mit 12 Erfolgsberichten belegte Therapie: Im Abstand von 48 Std. je eine, total 3 intramuskuläre Injektionen *Rubiazol* (I); dazu in den ersten beiden Tagen je 6, in den folgenden 3 Tagen je 8 Tabletten I. Während der ganzen Zeit Lokalbehandlung mit *Rubiaderm*. Behandlungsdauer ca. 7 Tage. Versager, die sich durch verzögerte Narbenbildg. ankünden, reagieren gut auf DMELCOS-Therapie. (Ann. Maladies vénér. 34. 278—82. Mai 1939. Toulon, Centre de Prophyl. antivénér.)

LAUBSCHAT. 4610

**W. Aegg**, *Über eine neuartige Anwendungsweise der Percainalsalbe in der Kinderpraxis*. Percainalsalbe (I) (CIBA) enthält 1% *Percain*. Es wird empfohlen, bei allen Schleimhauterkrankungen der Mundhöhle, 5—10 Min. vor jeder Mahlzeit, ein 1,5—2 cm langes Stück unmittelbar auf die Zunge zu streichen. Man erzielt sofortige Beschwerdefreiheit u. ermöglicht dadurch die Nahrungsaufnahme. I wird als das Mittel der Wahl bei schmerzhaften Stomatitiden bezeichnet. (Schweiz. med. Wschr. 76. 644. 13/7. 1946. Zürich.)

DOSSMANN. 4610

**Fritz Lipmann**, *Acetylierung von Sulfanilamid durch Leberhomogenate und Extrakte*. Es wurde gefunden, daß das Homogenat von Taubenleber bei Ggw. von O<sub>2</sub> beträchtliche Mengen *Sulfanilamid* (I) zu acetylieren vermag. Bei O<sub>2</sub>-Ausschluß ist die Acetylierung

nur schwach, während die Zugabe von Acetat die Wrkg. verdoppelt. I läßt sich am leichtesten acetylieren, es folgen *p*-Aminobenzoesäure, Sulfathiazol u. Sulfadiazin. Bei Leberhomogenaten aus Tauben, die durch entsprechende Ernährung Mangel an Thiamin aufwiesen, wurde die Acetylierungswrkg. nach Zugabe von Carboxylase erhöht. Zufuhr von Adenylpyrophosphat zum Homogenat führte zu einer Erhöhung der anaeroben Acetylierung zu Beträgen ähnlich dem aeroben Effekt. Ein im tier. Gewebe allgegenwärtiges Enzym „Acetylphosphatase“ erschwerte den Vers. einer Testung von Acetylphosphat. Für den Wirkungsmechanismus der Acetylierung wird eine Gleichung angegeben, die auch den energet. Verhältnissen Rechnung zu tragen versucht. (J. biol. Chemistry 160. 173—90. Sept. 1945. Boston, Mass., Gen. Hosp.) R. KÖNIG. 4610

D. Rourke Gilligan, *Die Blutspiegel von Sulfadiazin, Sulfamerazin und Sulfamethazin in Beziehung zur plasmatischen Bindung.* Die Bindung von Sulfamerazin (I) u. Sulfamethazin (II) an Plasmaalbumin zu bakteriostat. unwirksamen Addukten ist weit stärker als die des Sulfadiazins (III). Sie wird prozentual um so größer, je geringer die Plasmakonz. an I, II oder III ist. Bei einer Plasmakonz. von 18,8 mg/100 cm<sup>3</sup> beträgt sie für I 54%, für II ca. 84% u. für III ca. 85%. Sie ist von dem Dissoziationsgrad des Sulfonamids (S.A.) unabhängig. Für die Acetylderiv. von I, II u. III liegen die Bindungswerte etwas höher als für die Stammverbindungen. Die Versuchsergebnisse berechtigen zu dem Schluß, daß die Beurteilung von Blutspiegeln zum Studium der Adsorptionsverhältnisse verschied. Sulfonamide sowie zur Klärung therapeut. Fragestellungen nur dann zu zutreffenden Ergebnissen führen kann, wenn das Verhältnis gebundenes S.A./ungebundenes S.A. mit berücksichtigt wird: Es werden z. B. Sulfonamide trotz gleicher Adsorbierbarkeit zufolge verschieden starker Plasmabindung zu bakteriostat. verschieden wirksamen Blutspiegeln u. damit zu verschieden starken therapeut. Wirkungen führen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 79. 320—28. Dez. 1943. New York, Cornell Univ., New York Hosp., u. Dep. of Med.) LAUBSCHAT. 4610

Robert B. Failey jr., Robert C. Anderson, Francis G. Henderson und K. K. Chen, *Das Schicksal von Sulfonamiden und p-Aminobenzoesäure in Kalblütern.* Ergänzt u. in Übereinstimmung mit den von MARSHALL an Fröschen u. Fischen gemachten Beobachtungen wurde festgestellt, daß Sulfanilamid (I), Sulfapyridin (II), Sulfathiazol (III), Sulfadiazin (IV) u. *p*-Aminobenzoesäure (V), in Form der *N*-Salze in den ventralen Lymphsack von *Scaphiopus holbrookii* oder *Bufo valliceps* injiziert, nach Maßgabe von Harn- u. Blutanalysen nur zu einem geringen Teil, viel weniger als bei der Ratte, in die Acetylform übergeführt werden. Im Falle von IV war bei *Bufo vall.* überhaupt keine Acetylform nachweisbar. Ähnlich verhielten sich I, II, III u. IV bei *Hyla cinerea*. I, II u. III blieben im Blut von *Rana pipiens*, I—IV bei *Rana catesbyana* unacetyliert. Von *Pseudemys elegans* wurde nur IV im geringen Umfang acetyliert. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 78. 363—71. Aug. 1943. Indianapolis, Lilly Res. Labor.) LAUBSCHAT. 4610

Fritz T. Callomon, *Über die Wirkung oraler Applikation von Succinylsulfapyrazin auf die coliforme Bakterienflora des Darmes gesunder Mäuse.* Vgl. der bactericiden Wrkg. von Succinylsulfapyrazin (I) u. Methylsulfathiazol (II) mit der von Sulfaguanidin (III) u. Sulfasuccidin (Succinylsulfathiazol) (IV) gegenüber der coliformen Intestinalflora von Mäusen, gemessen an der Dichte von Faeceskulturen vor, während u. nach oraler Behandlung mit I, II, III u. IV. Nach den Versuchsergebnissen ist I mindestens so wirksam wie III u. viel kräftiger als IV, das etwa ebenso wirksam ist wie II. Die Toxizität aller genannten Verb. ist verschwindend gering. Orale fraktionierte oder totale Eingabe von 5 g I—IV wurde reaktionslos vertragen. Die unter beschriebenen Bedingungen nach oraler Eingabe von I—IV erzielten Blutspiegel waren äußerst gering u. lagen für I etwas höher als für II, III u. IV. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 79. 200—07. Nov. 1943. Philadelphia, Pa., Res. Inst. of Cut. Med.) LAUBSCHAT. 4610

Sverre Aarseth, *Tödliche Agranulocytose nach Sulfathiazol.* Es wird ein Fall von tödlich verlaufener Agranulocytose nach Einnahme von 60 g Sulfathiazol innerhalb von 16 Tagen beschrieben u. auf ihre Bekämpfung mit Penicillin hingewiesen. (Nordisk. Med. 32. 2774—76. 29/11. 1946. New York, Norweg. öffentl. Gesundheitsdienst.) KRAFT. 4610

Martin E. Conti, *Therapie der Gonorrhoe mit Sulfanilamid und verwandten Verbindungen.* Literaturübersicht und Bericht über 150 behandelte Fälle im Norfolk Naval Hospital. (U. S. naval med. Bull. 40. 94—104. Jan. 1942. United States Navy, Med. Corps.) LANGECKER. 4610

Maurice Joses, *Sulfathiazolprophylaxe der Gonorrhoe und des Cancroids.* Bericht über 150 Fälle mit 3 g Sulfathiazol als Prophylakticum. (U. S. naval med. Bull. 40. 113—15. Jan. 1942. United States Navy, Med. Corps.) LANGECKER. 4610

—, *Penicillin bei sulfonamidresistenter Gonorrhoe.* Mitt. befaßt sich mit dem Bericht von SCARCELLO (New England, J. of Med. 231. [1944.] 609) über 200 sulfonamidresistente

Fälle von Gonorrhoe, die intramuskulär mit *Penicillin* (I) behandelt wurden. In mehr als 80% der Fälle war der Harn nach 24 Std. symptomfrei. Der Krankenhausaufenthalt konnte durch I auf ca.  $\frac{1}{3}$  der bis dahin üblichen Zeit herabgesetzt werden, nur nicht bei den Fällen mit Epididymitis. Je höher die erste I-Gabe gewählt wird, um so seltener sind Rückfälle. Es werden 100000 E. empfohlen. Selbst wenn die Sulfonamidtherapie keinen klin. Erfolg bedingt, sollte sie so lange wie möglich fortgesetzt werden, um die Infektion zu lokalisieren. (Practitioner 154. 124. Febr. 1945.) DOSSMANN. 4611

E. Tytgat, *Das Paradoxon verlängerter Wirkungen anästhesierender Injektionen bei Algien und bei funktionellen Störungen*. Es werden mehrere Fälle (vasomotor. Störungen, Nervenleiden, akute Arthritis usw.) mitgeteilt, bei denen Injektion eines anästhesierenden Mittels, z. B. einer *Novocain*-Lsg., zu einer länger dauernden Besserung (bis zu einigen Jahren) führte. Eine befriedigende Erklärung für diese Erscheinungen kann noch nicht gegeben werden. Einige Deutungsmöglichkeiten werden vom Vf. diskutiert. (Bull. Acad. roy. Méd. Belgique [6] 6. 466—73. 1941.) R. KÖNIG. 4621

Co Tui, A. L. Preiss, C. L. Burstein und W. F. Ruggiero, *Tierreste zur Bestimmung der akuten Toxizität von Spinalanaesthetics*. Geprüft wurden *Procain*, *Nupercain* u. *Monocainformiathydrochlorid* (I). Für die an Kaninchen u. Katzen vorgenommenen Unterss. ist wesentlich, daß die wirksamen Dosen zur Rückenmarkslänge u. nicht zum Körpergewicht in Relation gebracht werden. Abweichend vom Usus erfolgen die Angaben daher nicht als *MLD* (kleinste letale Dosen), sondern in *MLC* = kleinste letale (Spinal-)Konzentrationen. I erwies sich hierbei gegenüber den beiden anderen Anaesthetics als in der Wrkg. gleichwertig, in der Anwendung jedoch gefahrloser. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 75. 137—44. Juni 1942. New York City, Univ., Coll. of Med.) LAUBSCHAT. 4621

Hans-Rudolf Fromm, *Rheumatismus, die Volkskrankheit des 20. Jahrhunderts*. Nach kurzem geschichtlichem Überblick gibt Vf. einen Überblick über den Rheumabegriff im Laufe der Zeit, über Ätiologie u. Rheumagenese, Chemotherapie u. physikal. Therapie des Rheumatismus. — Literaturangaben. (Chemiker-Ztg. 68. 117—20. 12/7. 1944. Berlin-Wilmersdorf.) BARZ. 4621

Ole Storstein, *Nitroglycerinkollaps*. Es wird ein Fall beschrieben, in dem ein Patient nach sublingualer Applikation von 3 Tropfen einer 1%ig. alkoh. *Nitroglycerin*(I)-Lsg. kollabierte. Es wird angenommen, daß das I einen bestehenden Coronarinfarkt verschlimmert hat, u. es wird empfohlen, probeweise nur einen Tropfen zu geben u. 5 Min. zu beobachten. (Nordisk Med. 32. 2772—74. 29/11. 1946. Krankenhaus Bodö.) KRAFT. 4630

W. Pulver und H. Meier, *Vergleichende Beobachtungen der Larostidin-, Robuden- und der diätetischen Behandlung der Ulcera ventriculi et duodeni*. Vortrag. Es wird über günstige Erfahrungen mit *Larostidin* (4%ig. Lsg. von *Histidinmonohydrochlorid*) u. *Robuden* (Magen-Duodenalschleimhaut-Extrakt) sowie über die diätet. Behandlung (calorien- u. vitaminreich) nach MEULENBRACHT berichtet. Nach Ansicht der Vff. ist die Ursache der Ulcuskrankheit jedoch so komplex, daß eine einzige Behandlungsart nicht genügt. (Schweiz. med. Wschr. 76. 1151—53. 9/11. 1946. Luzern, Kantonsspital.) R. KÖNIG. 4645

R. J. Irving-Bell, *Der Wert von Lethane 384 (Special) in der Pediculosebekämpfung*. *Lethane 384 (Special)* (I) setzt sich zusammen aus: 12,5% *n-Butylcarbitolthiocyanat*, 37,5%  $\beta$ -*Thiocyanatolaurinsäureäthylester* u. 50% gereinigtem *Paraffin*. I hat sich als äußerst wirksam gegen Läuse u. ihre Eier erwiesen u. gibt für wenigstens 1 Woche eine gewisse Immunität. Die Anwendungsmeth. wird beschrieben. Leichte Anwendbarkeit u. hohe Wirksamkeit gegen alle Arten von Läusen werden vom Vf. bes. hervorgehoben. (J. Roy. Sanit. Inst. 63. 124—26. Juni 1943. Bristol.) R. KÖNIG. 4665

Morten H. Gjessing, *Indikationen für Glucosetherapie. Können wir mit einfachen Mitteln den postoperativen Schock und den Spinalanästhesieschock beeinflussen?* Es wird empfohlen, vor Operationen in Fällen, in denen mit Schock gerechnet werden kann, bei Herzkranken u. betagten Patienten u. zu hoher Spinalanästhesie prophylakt. hyperton. (40% ig.) *Glucose*-Lsg. intravenös zu geben. Die günstigste Wrkg. wird auf die Erweiterung der Coronargefäße, Erhöhung des Blutvolumens, Wasserentzug aus dem Gewebe u. Erhaltung des Glykogengeh. der Leber zurückgeführt. (Nordisk Med. 32. 2813—15. 6/12. 1946. Krankenhaus Söre Sunnmøre.) KRAFT. 4670

Herbert A. Braun, Lehman M. Lusky und Herbert O. Calvery, *Die Wirksamkeit von 2,3-Dimercaptopropanol (BAL) in der Behandlung von Vergiftungen durch Antimon-, Wismut-, Chrom-, Quecksilber- und Nickelverbindungen*. Vff. untersuchten an einer größeren Anzahl von Kaninchen die Wirksamkeit von *BAL* (I) auf *Sb.*, *Bi.*, *Cr.*, *Hg.*, *Ni.*, *Se.*, *Pb.* u. *Tl.*-Vergiftungen. Es zeigt sich, daß I ein spezif. Gegenmittel selbst bei tödlichen Dosen von *Sb.*, *Bi.*, *Cr.*, *Hg.* u. *Ni* ist, während es bei *Se.*, *Pb.* u. *Tl.*-Intoxikationen unwirk-

sam bleibt u. die Wrkg. von Se u. Pb verstärkt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 87. 119 bis 125. Aug. 1946. Washington, Food and Drug Administration, Div. of Pharmacol.)  
ARNOLD. 4675

Paul Chauchard, Henriette Mazoué und Raoul Lecoq, *Chronaximetrische Untersuchungen über die Verhinderung der Cyanwasserstoffvergiftung durch Zucker und Natriumhyposulfit*. Chronaximetr. Unterss. an weißen Ratten, die subcutan täglich 0,5 mg HCN (Kirschchlorbeerwasser), 2 mg KCN oder 1 mg Hg(CN)<sub>2</sub> u. gleichzeitige Injektionen von Zuckern (I) erhielten, zeigten, daß keine Beeinflussung der Giftwrkg. erfolgte. Keine Schädigungen traten ein, wenn I Std. vor der Injektion oder der Zuführung per os ein reduzierender Zucker, z. B. *Glucose*, *Lävulose*, *Lactose* oder *Maltose*, mit den Blausäurepräpp. (II) gemischt wurde. Dagegen verhütete die subcutane Injektion von 1 mg Na-Hyposulfit die durch II verursachten chronaximetr. Störungen, wenn sie gleichzeitig mit oder nach vorangegangener II-Zuführung stattfand. Die Neutralisation der I-Wrkg. durch reduzierende I unterscheidet sich grundsätzlich von dem zwischen I u. *Purinbasen* bestehenden Antagonismus. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 139. 1043—44. Dez. 1945. Paris, Sorbonne, Hautes-Études, Labor. de Neurophysiol., u. Hôpital de Saint-Germain-Laye.)  
K. MAIER. 4675

D. Danielopolu, *La Digitale et les Strophantines*. Paris: Masson & Cie. 1946. (206 S. m. Fig.) f. 300.—  
Ehinger, *The Biologic Fundamentals of Radiation Therapy. A Textbook*. Amsterdam. 1946. (360 S. m. Abb.) Sfr. 25.—

W. Grüniger, *Penicillin*. Bern: Hans Huber. 1946. (176 S.) Sfr. 9,80.

Pitkin, *Conduction Anesthesia (Clinical Studies)*. New York: Lippincott. 1946. (981 S. m. Abb.) \$ 15.—  
Miriam Reiner, *Manuel of Clinical Chemistry*. New York: Interscience Publishers, Inc. 1941. (296 S. m. 18 Abb.)

Zapatero und Ballesterro, *Penicilina: Historia, Farmacologia y Aplicaciones Clínicas*. Valladolid: Martini. 1946. (79 S.) ptas. 10.—

## F. Pharmazie. Desinfektion.

Dragutin Tomić, *Das kriechende Fünffingerkraut (Potentilla reptans L.)* Ausführliche Angaben über Botanik, Phytopathologie, chem. Zus., mögliche pharmazeut. Anwendung mit Anföhrung von Rezepten von *Potentilla reptans L.* (Izvanredna Izdanja Zavoda za Farmakologiju Toksikologiju medicinskog Fak. Zagrebu [Veröff. Inst. Pharmakol. Toxikol. med. Fak. Zagreb] 1944. 1—77. Extraausgabe.)  
GORDIJKENKO. 4782

C. Aguilar und A. de Gregorio-Rocasolano-Turmo, *Neue Beiträge zur Kenntnis der Centaurea Salmantica L.* Verss. zur Isolierung des wirksamen Prinzips dieser Pflanze, die eine im Tiervers. bewiesene andauernde hypoglykäm. Wrkg. hat, mittels Extraktion in wss., alkal. u. saurer Lsg. ergaben Anreicherung in letzteren; Isolierung durch Fällen der sauren Lsg. mit NH<sub>3</sub> gelang jedoch nicht. Das Prod. ist nicht giftig. (An. Fisica Quím. 39. [55.] 782—87. Dez. 1943. Saragossa, Chem. Inst. „Alonso Barba“, Abt. für Biochem.)  
V. DECHEND. 4782

Gelatin Products Co., Detroit, Mich., übert. von: Sereek H. Fox und Laurence P. Opfermann, Birmingham, Mich., V. St. A., *Gelatinekapseln für medizinische Zwecke*. Zur Herst. von Gelatine-kapseln, die von Magensäure nicht angegriffen werden, sondern sich erst im Darm lösen, wird zu einer Lsg. von Gelatine u. Glycerin in W. in Mengenverhältnissen 1 : 1 : 1 5—10% mit NaHCO<sub>3</sub> genau neutralisiertes *Celluloseacetathydrophthalat* (I) zuge-setzt u. das Gemisch bei einem p<sub>H</sub>-Werte von 7—7,5 solange auf 60° erhitzt, bis die gesamte Luft u. CO<sub>2</sub> entwichen ist. Es wird dann in der üblichen Weise in Band- oder Blattform getrocknet u. in der Gelatine-kapselmaschine verarbeitet. Die fertigen Kapseln werden durch 40—60 Sek. langes Eintauchen in 1% ig. Formalinlsg. gehärtet, gewaschen u. getrocknet. Ein erfindungsgemäßes Gemisch enthält z. B. 10 (Teile) Gelatine, 13 W., 4 1/2 Glycerin, 1 1/2 I u. 160 NaHCO<sub>3</sub>. (A. P. 2 390 088 vom 24/9. 1947, ausg. 4/12. 1945.)  
KALIX. 4767

Merz & Co., Frankfurt/M., *Herstellen salbenartiger Produkte*. Trockene Schleimstoffe, wie Traganth, Carrageen, werden mit A. durchfeuchtet, darauf durch Erhitzen mit W. gequollen. Der zum Durchfeuchten der Schleimstoffe verwendete A. wird vor dem Quellungs-vorgang wenigstens zum Teil zu Essigsäure vergoren, die wenigstens zum Teil mittels Metallcarbonaten, Metallhydroxyden oder organ. Basen in Salze übergeführt wird. (Schwz. P. 238 281 vom 21/5. 1942, ausg. 16/10. 1945. D. Prior. 17/1. 1942.)  
E. PETERSEN. 4793

\*Sankyo Co., *Acetylcholinhydrochlorid*. Cholin-HCl setzt man mit HgCl<sub>2</sub> zu einem Hg-Salz um u. acetyliert in Pyridin mit wasserfreier Essigsäure. Entfernt man aus dem erhaltenen Prod. das Hg mit H<sub>2</sub>S; so erhält man in 85% ig. Ausbeute *Acetylcholin-HCl*. (Japan. P. 162 283, ausg. 1/3. 1944.)  
ROICK. 4807

**American Lecithin Co.**, Cleveland, O., übert. von: Percy L. Julian, Maywood, und Edwin W. Meyer, Evanston, Ill., V. St. A., *Verbesserung der Eigenschaften von Phosphatiden*. Reine Phosphatide besitzen eine geringe Stabilität u. die gewöhnlichen Phosphatidpräpp. enthalten eine geringe Menge von Fetten oder Ölen als Stabilisierungsmittel. Sojabohnenphosphatide enthalten 55—65% Phosphatide u. 35—45% Sojaöl. Kakaobutterlecithin enthält ca. 20% Kakaobutter. Die gewöhnlichen Phosphatidpräpp. haben emulgierende Eig. u. eine schwere, viscose u. nichtfließende Konsistenz, was unerwünscht ist. Die Phosphatide werden verbessert durch Zusatz von wasserlösl. Säuren, welche das Prod. neutralisieren, den  $pH$ -Wert herabsetzen, ebenso die Wasserlöslichkeit, die Viscosität u. die unerwünschten emulgierenden Eig. herabsetzen, während die Öllöslichkeit erhöht wird. Als Zusätze geeignete wasserlösl. Säuren sind z. B. Mineralsäuren oder Glycerophosphorsäure. (A. P. 2 391 462 vom 25/7. 1941, ausg. 25/12. 1945.)

M. F. MÜLLER. 4807

**Herbert Schwaneberg**, Lemberg, Polen, *1-Phenyl-2-aminopropan* entsteht beim Erhitzen von *Phenylacetone* mit  $HCO_2NH_4$  auf  $185^\circ$  u. nachfolgenden Kochen des entstandenen *Phenyl-2-formaminopropan*s mit  $HCl$ . Kp.  $202-205^\circ$ . — *Oxalat*, F.  $160^\circ$ . — *Sulfat*, F.  $300^\circ$ . Verwendung als *Therapeuticum*. (Schwz. P. 237 088 vom 17/5. 1943, ausg. 1/8. 1945; D. Prior. 16/6. 1942.)

LANGER. 4807

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Diphenyl-3-diäthylaminopropylcarbinol* (I). Man versetzt 4,8 (g) Mg mit wenig  $J_2$  unter  $20\text{ cm}^3$  absol. Ae., dann mit  $0,7\text{ cm}^3\text{ C}_2\text{H}_5\text{Br}$ , läßt innerhalb 3—5 Min.  $30\text{ l- Chlorpropyl-}(3)\text{-diäthylamin}$  in  $50\text{ cm}^3$  Ae. zufließen, versetzt mit  $0,5\text{ cm}^3\text{ C}_2\text{H}_5\text{Br}$ , dann portionsweise mit 18 Benzophenon in  $80\text{ cm}^3$  absol. Ae. bei  $45-50^\circ$  u. zers. nach 12 Std. mit Eis u.  $NH_4Cl$ . *I-Hydrochlorid*, Kristalle, F.  $179-179,5^\circ$ . Verwendung als *Therapeuticum* oder Zwischenprodukt. (Schwz. P. 234 935 vom 25/7. 1941, ausg. 1/3. 1945. Zusatz zu Schwz. P. 232 887.) LANGER. 4807

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Diphenyl-3-dibutylaminopropylcarbinol* (I). Man erwärmt 3,9 (g) Mg, das mit  $J_2$  u.  $C_2H_5Br$  angeätzt wurde, mit  $30,9\text{ l- Chlorpropyl-}(3)\text{-dibutylamin}$  in  $50\text{ cm}^3$  Ae., versetzt bei  $45^\circ$  portionsweise mit 18 Benzophenon in  $50\text{ cm}^3$  Ae., hält weitere 3 Std. bei  $45^\circ$ , zers. mit Eis u.  $HCl$  u. extrahiert die Base mit verd.  $HCl$ . — *I-Hydrochlorid*: Kristalle (aus  $Chlf.$ -Essigester), F.  $158-159^\circ$ . Verwendung als *Therapeuticum* oder Zwischenprodukt. (Schwz. P. 234 936 vom 25/7. 1941, ausg. 1/3. 1945. Zusatz zu Schwz. P. 232 887.)

LANGER. 4807

**Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc**, Paris, Frankreich, *N-Äthyl-N-dimethylaminopropylanilin* (I). Man erhitzt 48,4 (g) *N-Äthylanilin* mit 16,8 *l-Dimethylamino-3-chlorpropanhydrochlorid* auf  $140^\circ$ . Kp.  $130^\circ$ . *I-Hydrochlorid*, farblose Nadeln. Zeigt *Antihistaminwirkung*. (Schwz. P. 239 118 vom 22/12. 1942, ausg. 3/12. 1945. F. Prior. 11/4. 1942.)

LANGER. 4807

**Scherzing Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von aromatischen Sulfonsäurechloriden*. Aryldiazoniumchloride geben mit  $SO_2$  in nichtwss. Lsg. oder in Ggw. von hochkonz.  $HCl$  oder  $HBr$  unter Abspaltung von  $N_2$  Arylsulfonsäurechloride nach der Gleichung  $ArN_2Cl + SO_2 = ArSO_2Cl + N_2$ . An Stelle der Diazoniumchloride können auch ihre Doppelsalze mit  $ZnCl_2$  verwendet werden. Als Katalysatoren werden  $Cu$ -Verbb. benutzt. Man löst z. B. in einer bei n. Temp. gesätt. Lsg. von  $SO_2$  in Tetrahydrofuran  $30\text{ g p- Chlorbenzoldiazoniumchlorid}$  u. gibt  $3,5\text{ g CuCl}$  zu. Nach 4 Stdn. ist bei n. Temp. die  $N_2$ -Abgabe beendet,  $CuCl$  wird abfiltriert,  $SO_2$  u. Lösungsm. abdest. u. der Rückstand im Vakuum destilliert. Man erhält  $27\text{ g p- Chlorbenzolsulfonsäurechlorid}$ , Kp.  $141^\circ$ , F.  $53,3^\circ$ . Die Reaktionsbedingungen können vielfach variiert werden, indem man z. B. die Diazoniumverb. erst im Reaktionsgemisch entstehen läßt, wobei man  $SO_2$  in einem mit W. mischbaren Lösungsm., wie Eisessig, löst. (F. P. 900 240 vom 30/11. 1943, ausg. 22/6. 1945. D. Prior. 1/12. 1942.)

KALIX. 4807

**Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc**, Frankreich (Erfinder: Pierre Vaud), *Herstellung löslicher Salze von p-Aminobenzolsulfonylthioharnstoff*. Zur Erhöhung der Wasserlöslichkeit von *p-Aminobenzolsulfonylthioharnstoff* (I) bis auf  $0,33\text{ g}$  in  $1\text{ cm}^3$  werden Äthanolaminsalze gebildet, bes. *Triäthanolamin-I*. Zur Erhöhung der Beständigkeit der Lsgg. beim Abkühlen setzt man  $0,2-0,5\%$   $Na_2SO_3$  zu. Solche Lsgg. eignen sich bes. für intramuskuläre u. intravenöse Injektionen. Man verrührt z. B.  $165\text{ g I}$ ,  $110\text{ g}$  reines *Triäthanolamin* u.  $1\text{ g Na}_2SO_3$  in  $500\text{ g}$  dest. W. bis zur Bldg. einer klaren Lsg. u. filtriert diese durch Aktivkohle. (F. P. 913 943 vom 16/11. 1942, ausg. 24/9. 1946.) KALIX. 4807

**Gesellschaft für Sterilisation Oskar Marr**, Deutschland, *Stabilisierung der Alkalicarbinolate von 4,4'-Dialkylamino-3,5,3',5'-tetraaminoarsenobenzolen und ihren kernhalogenierten Derivaten in wässriger Lösung*. Man schützt die Carbinolate vor Oxydation dadurch, daß die für ihre Herst. aus den Hydrohalogeniden der 4,4'-Dialkylamino-3,5,3',5'-tetraaminoarsenobenzole erforderliche Kohlensäure in der Lsg. selbst freigesetzt wird. Dies

erreicht man dadurch, daß man bei der Bereitung der genannten Salze der wss. Lsg. der Dialkylaminotetraaminoarsenbenzolhydrochloride eine kleine Menge, z. B. 1—2 Mol, HCl zusetzt u. außerdem über die für die Bldg. des Carbaminats erforderliche Menge an Alkalicarbonat hinaus eine dieser HCl-Menge äquivalente Menge Alkalicarbonat. Das Verf. wird bes. auf die Herst. von *Alkalicarbaminaten* von 4,4'-Dimethylamino-3.5.3'.5'-tetraaminoarsenbenzol angewendet. (F. P. 897 987 vom 10/9. 1943, ausg. 6/4. 1945. D. Prior. 1/7. 1941.) DONLE. 4807

**May & Baker, Ltd.**, Dagenham, Essex, England, übert. von: **Geo Newbery, Hutton Mount**, bei Brentwood, und **Alexander Peter Tawse Easson**, Hornchurch, England, *Therapeutisch verwendbare Diamidine* stellen symm. arom. Diamidine von der allg. Formel Am. R. X. R. Am dar, in der Am die Gruppe C (: NH)NH<sub>2</sub>, R einen Benzolrest u. X eine Doppelbindung oder eine Alkylgruppe (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> mit n = 1—10 darstellt. Eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen können auch durch O, S oder NH ersetzt sein, ferner kann X eine CR<sub>1</sub> = CR<sub>2</sub>-Gruppe bedeuten, wobei R<sub>1</sub> u. R<sub>2</sub> H-Atome, Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppen darstellen. Beispiele dafür sind: 4,4'-Diamidindiphenoxypentan u. -propan, 4,4'-Diamidindiphenyläther, 4,4'-Diamidinostilben (I) u. 4,4'-Diamidino-α,α'-dimethylstilben. Da die Hydrochloride dieser Diamidine für therapeut. Zwecke zu wenig lösl. sind, verwendet man meist die Salze der Oxäthan- u. Oxypropansulfonsäure, die durch einfache Neutralisation der Basen mit den Säuren oder durch doppelte Umsetzung der Dihydrochloride der Basen mit den Ag-Salzen der Säuren hergestellt werden. Man erhitzt z. B. 7,2 g I mit 6,8 cm<sup>3</sup> 8n β-Oxyäthansulfonsäure auf 40° u. gibt soviel W. zu, bis eine klare Lsg. entsteht. Beim Abkühlen fällt dann I-Di-β-oxyäthansulfonat aus. Auf die gleiche Weise werden gewonnen: I-Di-γ-Oxypropansulfonat, 4,4'-Diamidinphenoxy-pentandioxyäthansulfonat; 4,4'-Diamidindiphenoxypropandisäureäthionat; 4,4'-Diamidindiphenylätherdisäureäthionat; 4,4'-Diamidin-α,α'-dimethylstilbendisäureäthionat, I-Diisäureäthionat; I-Di-β-oxyäthansulfonat. (A. P. 2 394 003 vom 11/4. 1942, ausg. 15/2. 1946. E. Prior. 25/4. 1941.) KALIX. 4807

**May & Baker Ltd.**, Dagenham, England, 4,4'-Diamidino-α,ε-diphenoxypentan. Man red. α,ε-Diphenoxypenten-4,4'-diamidoxim mit Wasserstoff u. RANEY-Ni in ammoniakal. A. bei 30 at. u. 65° oder elektrolyt. in mineral-saurer Lösung. Verwendung als *Therapeuticum*. (Schwz. P. 238 467 vom 18/8. 1942, ausg. 1/11. 1945; E. Prior. 19/8. 1941. Zusatz zu Schwz. P. 235 387.) LANGER. 4807

**Wm. S. Merrell Co.**, Cincinnati, O., übert. von: **Gerrit John van Zoeren**, Holland, Mich., V. St. A., *Herstellung therapeutisch wirksamer Thienylamine*. Verbb. der allg. Formel Th. C(R<sub>1</sub>. R<sub>2</sub>)CHR<sub>2</sub>. N. R<sub>3</sub>. R<sub>4</sub> haben eine gefäßverengende Wirkung. Hierin bedeutet Th. eine Thienylgruppe, R<sub>1</sub> ein H-Atom, eine OH- oder eine Alkylgruppe u. R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> oder R<sub>4</sub> ein H-Atom oder eine Alkylgruppe, so daß die Verbb. 3-Thienyl-2-aminoalkane darstellen. Die Summe der C-Atome aller Gruppen soll kleiner als 8 sein. Auch opt. Isomere u. racem. Gemische sind wirksam. Als Beispiele werden genannt: 3-Thienyl-2-aminobutan, 3-Thienyl-2-aminopropan, 2-Thienyl-1-amino-2-aminopropanol, 3-Thienyl-2-methylaminobutan, 2-Thienyl-3-aminopentan, 2-Thienyl-3-aminohexan, 2-Thienyl-1-methylamino-3-propanol, 2-Thienyl-1-methylamino-2-pentanol, 2-Thienyl-3-aminopentanol, 2-Thienyl-1-methylaminopropan, 2-Thienyl-1-aminopropan. (A. P. 2 367 702 vom 28/4. 1941, ausg. 23/1. 1945.) KALIX. 4807

**H. Lundbeck & Co. Kemisk-Pharmaceutisk Laboratorium A/S.**, Kopenhagen, Dänemark, *Lösliche Sulfonamide*. Man löst 2-Sulfanilamido-1.3.4-thiodiazole, die in 5-Stellung durch Alkyl oder Aryl u. am Aminstickstoff des Benzolringes substituiert oder unsubstituiert sein können, in NH<sub>3</sub> oder aliph. Aminen, wobei Verbb. mit salzartigem Charakter entstehen, die bei neutraler Rk. stark konz. wss. Lsgg. bilden, ohne Ausscheidung beliebig verd. werden können, bei parenteraler Eingabe keine Gewebeerregung verursachen u. in größeren Dosen bei Tieren nicht tox. sind. Beispiel: Zu 5,4 (g) 2-Sulfanilamido-5-methyl-1.3.4-thiazol werden 1,36 25% ig. NH<sub>3</sub> gegeben u. mit W. auf 13,5 aufgefüllt. Die klare Lsg. hat ein p<sub>H</sub> von 7,05. Die Lsgg. sind auch für lokale Applikationen an Augen, Schleimhäuten, Tränenkanälen, Nase, Ohr, Vagina u. Harnwegen verwendbar. — Durch Zusatz eines hydrophoben Stoffes, wie Vaseline, in Ggw. eines Emulgators erhält man eine Salbe. (Schwz. P. 238 598 vom 10/11. 1942, ausg. 16/11. 1945; Dän. Priorr. 19/11. 1941 u. 11/5. 1942.) KRAUSS. 4807

**Cilag, Chemisches Industrielles Laboratorium Akt.-Ges.**, Schaffhausen, Schweiz, *Herstellen einer zur Injektion geeigneten Lösung eines Derivates des 3-Benzol-azo-2.6-diaminopyridins* (I). 1 Mol I läßt man, gegebenenfalls in der Hitze, auf Glucose (2 Mol) u. NaHSO<sub>3</sub> (2 Mol) in wss. Medium so aufeinander einwirken, daß sich eine schwach gelbliche, neutral reagierende Lsg. bildet, die auf Zusatz von A. oder Aceton Di-natrium-3-benzolazo-2.6-digluco-sulfonatdiaminopyridin ausscheidet. Diese Subst. krist. in gelblichen Prismen,

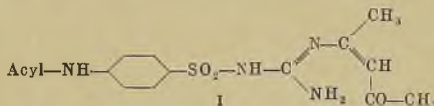


zers. sich, ohne zu schm., oberhalb 200° u. besitzt eine Löslichkeit in W. von ca. 35% (Schwz. P. 240 316 vom 29/7. 1944, ausg. 1/4. 1946.) E. PETERSEN. 4807

**I. G. Farbenindustrie A.-G.**, Frankfurt/M., *Herstellung von 1.1-Diphenyl-3-N-piperidinopropanchlorhydrat*. Man setzt  $\beta$ -N-Piperidinopropiophenon mit einer metallorgan.-Phenylverb. um, hydrolysiert die Umsetzungsprodd., spaltet aus dem entstandenen tert. Carbonyl W. ab u. hydriert die erhaltene ungesätt. Piperidinoverb., die bei 215—216° schmilzt. Die ihr entsprechende freie Base ist ein Öl. — *Heilmittel*. (Schwz. P. 239 846 vom 18/5. 1942, ausg. 16/4. 1946. D. Prior. 12/8. 1941.) BRÜSAMLE. 4807

**Koninklijke Industriele Mij. Voorheen Noury & van der Lande NV.**, Deventer, Holland, *Herstellung von 6-Sulfanilamido-4-methylpyrimidin*. Man kondensiert ein am S-Atom reaktionsfähiges Deriv. der Benzolsulfonsäure, das in p-Stellung eine durch Red. in eine NH<sub>2</sub>-Gruppe umzuwandelnde Gruppe trägt, mit 6-Amino-4-methylpyrimidin (I) u. stellt durch Einw. eines Reduktionsmittels die NH<sub>2</sub>-Gruppe her. — Man setzt z. B. I mit p-Nitrobenzolsulfchlorid um. Die neue Verb. krist. in weißen Nadelchen, F. 209—211°, u. ist *therapeut.* verwendbar. (Schwz. P. 239 848 vom 13/8. 1942, ausg. 16/3. 1946. Holl. Prior. 15/9. 1941.) BRÜSAMLE. 4807

**Cilag, Chemisches Industrielles Laboratorium A. G.**, Schaffhausen, Schweiz, *Darstellung eines Derivates des Pyrimidins*. Man erhitzt ein N,N'-(p-Acylaminobenzolsulfonyl)-[penten(2)-on-(4)-yl]-guanidin der Formel I u. verseift das dabei unter Wasserabspaltung u. Ringschluß entstehende 2-(p-Acylaminobenzolsulfonylamino)-4.6-dimethylpyrimidin zum 2-(p-Aminobenzolsulfonylamino)-4.6-dimethylpyrimidin. — *Heilmittel*. (Schwz. P. 240 584 vom 13/3. 1943, ausg. 16/5. 1946. Zusatz zu Schwz. P. 237508.) BRÜSAMLE. 4807



**E. R. Squibb & Sons**, New York, N. Y., übert. von: **Wm. E. Lott**, Maplewood, N. J., V. St. A., *Sulfonamidalsalze*. Behandelt man p-Aminobenzolsulfonamide im Überschuß mit Suspensionen von Erdalkali- oder Mg-Oxyd oder mit gesätt. Lsgg. von Erdalkali- oder Mg-Salzen, so entstehen die entsprechenden Sulfonamidalsalze in solcher Reinheit, daß eine weitere Umkristallisation nicht nötig ist. Man erhält z. B. durch Verrühren von 782 g Sulfathiazol u. 141 g Ca(OH)<sub>2</sub> in 3,4 l CO<sub>2</sub>-freiem dest. W. unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre nach einiger Zeit eine fast klare Lsg., aus der sich nach Filtrierung in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre u. Abkühlung ein Nd. von *Ca-Sulfathiazol-3 H<sub>2</sub>O* abscheidet, der über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre getrocknet wird. Die Verb. ist bei 37° zu 10% in W. lösl., bei n. Temp. zu 5% unter leichter Trübung mit einem p<sub>H</sub>-Werte von 8,7—8,9. Auf die gleiche Weise kann man aus 258 g Sulfadiazin u. 37,5 g Ca(OH)<sub>2</sub> in 3,5 l W. von 60° das *Ca-Sulfadiazin-3 H<sub>2</sub>O* gewinnen, das sehr leicht wasserlös. ist. Nach dem gleichen Verf. lassen sich Sr- u. Mg-Salze dieser Verb. u. von Sulfapyridin gewinnen. (A. P. 2 396 711 vom 17/4. 1942, ausg. 19/3. 1946.) KALIX. 4807

**F. T. Ssolodki**, UdSSR, *Verfahren zur Gewinnung von konzentriertem Carotin aus pflanzlichen Rohstoffen*. Die pflanzlichen Rohstoffe werden mit Butylalkohol (I) übergossen, worauf ein Teil des I zwecks Entfernung der Feuchtigkeit abdest., erneut H<sub>2</sub>O-freier I zugegeben u. 1 Std. bei Siedetemp. extrahiert wird. Die Aufarbeitung erfolgt in üblicher Weise. Aus 1 kg frischer Nadeln können 90 mg u. aus 1 kg Herbstbirkenblättern 40 mg  $\beta$ -Carotin gewonnen werden. (Russ. P. 65 468 vom 3/10. 1942, ausg. 31/12. 1945.) R. RICHTER. 4809

**Merek & Co. Inc.**, Rahway, N. J., übert. von: **John C. Keresztesy**, Westfield, und **Joseph R. Stevens**, Plainfield, N. J., V. St. A., *Zwischenprodukte für die Herstellung von Vitamin B<sub>6</sub>*. Durch Behandlung von 4.5-Dicarbonsäurederiv. von niedrigmol. Alkyläthern von Vitamin B<sub>6</sub> mit Ba(MnO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> erhält man Verb. von der nebenst. allg. Formel. Man behandelt hierzu z. B. 105 mg Vitamin B<sub>6</sub> mit Diazomethanlsg., löst den Nd. in 5 cm<sup>3</sup> W., gibt 12,5 cm<sup>3</sup> 0,1 n. HOOC-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(COOH)-O-Alkyl-CH<sub>3</sub>-N Ba(MnO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. zu u. läßt bei n. Temp. über Nacht stehen. Am nächsten Tage wird der Überschuß an Ba(MnO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> durch A. zerstört, das MnO<sub>2</sub> abfiltriert, aus dem Filtrat das Ba mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausgefällt u. das Filtrat eingedampft. Hierbei krist. 5-Methoxy-6-methyl-3.4-pyridindicarbonsäure, F. 213—215°, aus. In analoger Weise läßt sich der Äthyl- u. andere Äther darstellen. (A. P. 2 390 593 vom 16/12. 1941, ausg. 11/12. 1945.) KALIX. 4809

**Merek & Co. Inc.**, Rahway, N. J., V. St. A., *Synthetische Darstellung des Vitamins B<sub>6</sub>*. Man nitrirt ein 3-Cyan-4-alkoxymethyl-6-methylpyridon-(2) zum 3-Cyan-4-alkoxymethyl-5-nitro-6-methylpyridon-(2), halogeniert, red. das dabei entstandene 2-Methyl-3-nitro-4-alkoxymethyl-5-cyan-6-halogenpyridin zum 2-Methyl-3-amino-4-alkoxymethyl-5-amino-methylpyridin, führt dieses durch Diazotieren u. Verkochen in das 2-Methyl-3-oxy-4-

alkoxymethyl-5-oxymethylpyridin über u. gewinnt aus diesem durch Verseifen das *Vitamin B<sub>6</sub>*, F. (Hydrochlorid) 204,5°. Als Ausgangsstoff wird z. B. 3-Cyan-4-äthoxymethylpyridon-(2) verwendet. (Schwz. P. 239 117 vom 12/4. 1940, ausg. 17/12. 1945. A. Prior. 13/4. 1939.)  
BRÖSAMLE. 4809

**Merek & Co. Inc.**, Rahway, N. J., übert. von: **Stanton A. Harris**, Westfield, N. J., und **Erie T. Stiller**, New York, N. Y., V. St. A., *Acylderivate von Vitamin B<sub>6</sub>*, sind in Form ihrer Hydrohalogenide durch Umkrist. ohne Vakuumdest. leicht zu reinigen u. biol. dem Vitamin B<sub>6</sub> äquivalent. Sie werden dargestellt, indem man z. B. 2-Methyl-3-oxo-4,5-bis(brommethyl)pyridin-HCl mit Ag-Acetat in Ggw. von Eisessig umsetzt. Nach Abdampfen des Lösungsm. läßt sich aus dem Rückstand mit Ae. 2-Methyl-3-oxo-4,5-bis(acetoxymethyl)pyridin, F. 100—102°, Hydrochlorid, F. 160—161°, extrahieren. Das Hydrochlorid wird dann in einem Gemisch von wasserfreiem Pyridin u. Eisessig gelöst, 15 Min. auf dem Dampfbad erhitzt, im Vakuum zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Ae. aufgenommen, dekantiert u. trocknes HCl-Gas in die Lsg. eingeleitet. Dabei krist. 2-Methyl-3-acetoxy-4,5-bis(acetoxymethyl)pyridin-HCl aus; F. nach 2maliger Umkristallisation aus absol. A. 156—158°. (A. P. 2 349 267 vom 2/11. 1940, ausg. 23/5. 1944.)  
KALIX. 4809

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung von Heterosiden organischer Oxyverbindungen* nach üblichen Verff. z. B. durch Umsetzung von Acylhalogenosen mit den Oxyverbb. in Ggw. von säurebindenden Mitteln, dad. g.-k., daß man in Ggw. eines Lösungsm. arbeitet u. die sich bildenden flüchtigen Stoffe während der Rk. laufend durch eine azeotrope Dest. entfernt. Als Oxyverbb. kommen beliebige Alkohole, bes. auch Oxyverbb. der Sterinreihe, wie *Testosteron* (I), *Androsteron*, *Corticosteron*, *Dehydrocorticosteron*, *Desoxycorticosteron* (IV), *Östradiol* u. seine Monoderivv, *Genine* von synthet. oder natürlichen kardioton. Substanzen, ferner *Butylalkohol*, *Menthol*, *Borneol*, *Vitamin A* oder *D* in Betracht. Geeignete, mit W. nicht mischbare u. azeotrop. Gemenge bildende Lösungsmittel sind CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Tetrachloräthylen, Chlf., Bzl., Toluol, Äthylacetat, Isopropyläther usw. Es ist zweckmäßig, einen oder beide Ausgangsstoffe dem das Kondensationsmittel enthaltenden Gemisch nach u. nach zuzufügen. — Z. B. löst man 5 (Teile) *trans-Androsteron* in 200 trockenem Bzl., gibt 8 Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zu, erhitzt zum Sieden u. rührt, während das Bzl. abdest., tropfenweise eine benzol. Lsg. von 18 *Acetobrom-d-glucose* (II) ein. Dann filtriert man, dampft das Filtrat im Vakuum ein, nimmt den Rückstand in Ae. auf, läßt kristallisieren. *Tetraacetyl-β-d-glucosid* von *trans-Androsteron*, F. 192°. Aus den Mutterlaugen gewinnt man nach Behandlung mit Na-Methylat, Neutralisierung mit Essigsäure usw. *trans-Androsteron-β-d-glucosid*, F. 216—217°. — Aus I u. II *Testosterontetraacetyl-β-d-glucosid* (III), F. 125—128°, dann 163°. Die Mutterlaugen werden verseift u. der Rückstand wieder zu III acetyliert. — Aus *Cholesterin* u. II das *Tetraacetylglucosid* u. durch Verseifung das *β-d-Glucosid*. — Aus IV u. II *Desoxycorticosterontetraacetyl-β-d-glucosid*, F. 172°. — Aus IV u. *Acetobrommaltose* (V) *Desoxycorticosteronheptaacetylmaltosid*, F. 183—185°; durch Verseifung der Mutterlaugen *Desoxycorticosteron-β-maltosid*, F. 232 bis 235°. — Aus *cis-Borneol* u. II *cis-Borneoltetraacetylglucosid*, F. 113—115°. — Aus *Östradiol-3-monobenzoat* u. V *Heptaacetyl-β-maltosid* von *Östradiol-3-monobenzoat*, F. 227 bis 229°; hieraus durch Verseifung mit n. Ba-Methylatlg. *17-β-Maltosid* von *Östradiol*, F. 272—282° (Zers.). — Aus  $\Delta^{5,6,20,22}$ -3,21-Dioxynorcholadiensäurelacton (VI) u. II das *Tetraacetylglucosid* von  $\Delta^{5,6,20,22}$ -3,21-Diacetoxynorcholadiensäurelacton, FF. 177—178 u. 192—202°. Verseifung führt zu  $\Delta^{5,6,20,22}$ -3,21-Dioxynorcholadiensäurelactonglucosid, F. 258—272° (Zers.). — Aus VI u. V  $\beta$ -Maltosidheptaacetat von VI, F. 179—181°; dann durch Verseifung das freie *Maltosid* von VI, F. 260—264°. — Aus I u. V ein Prod., das zu I-Maltosid, F. 250—255°, verseift u. zu I-Heptaacetyl-β-maltosid, F. 175—180°, zurückacetyliert werden kann. (F. P. 910 844 vom 17/5. 1945, ausg. 19/6. 1946. Schwz. Priorr. 28/12. 1943 u. 31/7. 1944.)  
DONLE. 4809

**I. G. Farbenindustrie, Akt.-Ges.**, Frankfurt/Main, *Oxyprogesteronacetatgemisch mit konstanter qualitativer Zusammensetzung*. Durch Einw. von 1,5 Mol Pb-Tetraacetat auf 1 Mol Progesteron (I) erhält man ein Gemisch aus mehreren, an verschied. Stellen acetylierten *Oxyprogesteronacetaten* als nichtkristallisierbares Öl. — Man löst z. B. 50 g I in 1,5 Liter Eisessig, gibt 108 g Pb-Tetraacetat zu u. hält die Mischung unter Rühren 7 Std. auf 75—85°. Dann wird das Reaktionsgemisch in W. gegossen, die koll. Lsg. mit Ae. extrahiert, die Äthylätherlsg. mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. gewaschen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet u. eingedampft. — Heilmittel. (Schwz. P. 234 536 vom 5/7. 1938, ausg. 1/2. 1945. D. Prior. 5/7. 1937. Zusatz zu Schwz. P. 225 258. C. 1944. II. 564.)  
KALIX. 4809

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt/Main, *Herstellen eines qualitativ stets gleich zusammengesetzten, Derivate des Oxyprogesterons enthaltenden Gemisches*. Man läßt bei 75—85° auf Progesteron (1 Mol) entweder Bleitetrabenzoat (1,5 Mol), -tetrabutyrat,

-tetrapalmitat oder -tetrapropionat einwirken u. erhält dann ölige Gemische, die Oxyprogesteronbenzoate bzw. -butyrate, -palmitate, -propionate enthalten. Die Gemische sind schwer kristallisierbar u. reduzieren FEHLINGSche Lsg. u. ammoniakal. Silbersalzlösung. Sie werden als *Heilmittel* verwendet. (Schwz. P. P. 234 537 vom 5/7. 1938, ausg. 1/2. 1945. D. Prior. 5/7. 1937; 234 538, 234 539 u. 234 540, alle vom 5/7. 1938, ausg. 16/1. 1945. D. Prior. 5/7. 1937. Zusätze zu Schwz. P. 225 258. C. 1944. II. 564.)

E. PETERSEN. 4809

**Knoll Akt.-Ges., Chemische Fabriken, Ludwigshafen/Rhein, Haltbare wäßrige Lösung des Dikaliumsalses von Dijodtyrosin.** Auf Dijodtyrosin (I) läßt man mindestens 2 Äquivalente einer bas. K-Verb. in Ggw. von W. einwirken. — Z. B. werden 0,2165 g I ( $1/2000$  Mol) mit  $10 \text{ cm}^3 \frac{11}{10} \text{ KOH}$  ( $2 \times \frac{1}{2000}$  Mol) übergossen. Die farblose Lsg. wird sterilisiert u. ist geeignet für Injektionen. (Schwz. P. 235 505 vom 12/3. 1940, ausg. 3/4. 1945. D. Prior. 13/3. 1939. Zusatz zu Schwz. P. 231 604.)

KRANZ. 4809

**Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris, Frankreich, p-Aminobenzolsulfonylthioharnstoffpräparat für therapeutische Zwecke.** Z. B. werden 165 g p-Aminobenzolsulfonylthioharnstoff mit 110 g Triäthylamin, 1 g Na-Sulfit u. 500  $\text{cm}^3$  dest. W. gemischt. Das  $p_H$  der Mischung soll zwischen 6,8 u. 7,2 liegen. Nach Zugabe von Kohle wird filtriert. Man kann die Verb. auch mit Methylalkohol ausfällen u. trocknen. Zum Gebrauch für Injektionen wird mit W. verdünnt. (Schwz. P. 238 286 vom 3/2. 1943, ausg. 1/10. 1945. F. Prior. 16/11. 1942. Zus. zu Schwz. P. 237 506.)

KRANZ. 4815

**Hydro-Nitro, S. A., Schweiz, Ionisierung von Luft für therapeutische Zwecke, d. h. ohne die Bldg. von Ozon oder Dispersion von Fremdstoffen, wie MgO, kann durch Verstäubung von W. unter Gasdruck u. gleichzeitiger Einw. von Influenzelektrizität auf die Wassertropfenchen im Augenblick ihrer Bldg. herbeigeführt werden. Es ist zweckmäßig, dem W. NaCl in einer Konz. von  $6 \cdot 10^{-6}$  g im ccm zuzusetzen. In einer für das Verf. konstruierten besonderen Vorr. werden sogenannte mittlere Ionen mit einem Gewicht von  $10^{-17}$  g erzeugt, wie sie für die therapeut. Verwendung am günstigsten sind. Diese sind alle gleich geladen, ihre Menge richtet sich nach der Menge des versprühten Wassers. Diese beträgt für den genannten Zweck 3—200 ccm stündlich. (F. P. 907 459 vom 28/2. 1942, ausg. 13/3. 1946. Schwz. Priorr. 28/2. 1941 u. 27/11. 1941.)**

KALIX. 4829

Ventura, Botanica Farmaceutica. Rom: Ferri. 1946. (266 S. m. Abb.) L. 400,—.

## G. Analyse. Laboratorium.

**Frederick C. Nachod, Elektrisch betätigte Bürette.** Fettfreier Abschluß der Bürette durch eingeschlifften Glaskonus mit Eisenkern, der von 2 Spulen mit angeschlossener 2 V-Batterie auf den Schliff gepreßt bzw. (beim Niederdrücken eines Morsetasters) angehoben wird. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 602. Sept. 1945. Philadelphia, Pa., Atlantic Refining Co.)

BLUMRICH. 5014

**Joseph B. Niederl und David R. Kasanof, Molekulargewicht durch isotherme Destillation.** Statt nach NIEDEL u. LEVY (C. 1941. I. 3262) bei paralleler Anordnung der Zwillingscapillaren wird die Best. bei sich gegenüberliegenden Capillaren (mouth-mouth-Lage) durchgeführt. Dadurch ist die Dampfbrücke auf 6—8 mm red. u. die Bestimmungsdauer auf 2—3 Tage verkürzt. Zur Best. werden höchstens 0,5 mg Substanz benötigt. (Science [New York] 100. 228. 8/9. 1944. Washington, New York Univ., Square Coll.)

FAASS. 5044

**Frederic E. Holmes, Apparatur zur kontinuierlichen Reinigung von Quecksilber.** Es wird eine App. beschrieben, die für beliebige Reinigungsleg. verwendet werden kann u. gründliche Durchmischung u. feine Verteilung des Hg in Tröpfchen mit sich stets erneuernder Oberfläche bewirkt. Bei automat. Betrieb kann die gereinigte Hg-Menge vom kleinsten Betrag bis zu 8 kg/Stde. steigen. Mehrere gleiche App. können mit verschied. Wasch-Fll. hintereinander geschaltet werden, z. B. 10%ig. Milchsäure, 5%ig. NaOH, 5%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 3—10%ig.  $\text{HNO}_3$  u. Wasser. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 451—52. 23/7. 1946.)

METZENER. 5048

**R. Smoluchowski, Abziehverfahren für Rauheitsmessungen.** Man löst etwas Celluloseacetatband in Aceton, streicht die Lsg. auf die zuvor mit Aceton gereinigte, zu prüfende Metalloberfläche u. drückt vor dem Eintrocknen ein Stück Celluloseacetatfilm darauf. Nach einiger (auszuprobierender) Zeit kann man den Film abziehen u. erhält ein scharfes Relief der Oberfläche für eventuelle weitere mkr. Beobachtung. Auch in Äthylendichlorid unter Zusatz von Äthylviolett gelöstes Polyvinylharz ist geeignet. (Rev. sci. Instruments 17. 309. Aug. 1946. Schenectady, N. Y., General Electric Co.)

HENTSCHEL. 5048

Frank E. E. Germann und Ray Woodruff, *Fluoreszenzuntersuchungen mittels gekreuzter Prismen*. Vff. beschreiben eine opt. Vorr. unter Benutzung gekreuzter Prismen, die es ermöglicht, Fluoreszenzspektren zu untersuchen, wobei in einer einzigen photograph. Aufnahme sowohl die Intensität als auch die spektrale Verteilung eines durch Licht verschied. Wellenlänge angeregten Fluoreszenzspektr. wiedergegeben wird. Benutzt man zur Anregung eine Lichtquelle mit kontinuierlichem Spektr. im UV, dann gibt eine einzige Aufnahme erschöpfend darüber Auskunft, mit welcher Frequenz man ein Fluoreszenzlicht maximaler Intensität u. einer gegebenen Farbe erzeugen kann. (Rev. sci. Instruments 15. 145—49. Juni 1944. Boulder. Colorado, Univ., Dep. of Chem.) REUSSE. 5063

J. N. Wilson, *Anordnung zur Erzielung einer Winkelverteilung des gestreuten Lichtes für Messungen mit einem 90°-Turbidimeter*. Kurzbericht über ein Gerät, das die Winkelverteilung der Intensität gestreuten Lichtes im Bereich von 145—115 u. von 65—35° zu messen gestattet. Die App. besteht aus zwei Spiegeln, mit denen die Richtung des einfallenden Lichtstrahles im verlangten Bereich variiert werden kann. Keine Angabe von Einzelheiten. (J. appl. Physics 17. 407. Mai 1946. Shell Development Comp.) PLETH. 5063

J. L. Franklin, E. L. Gunn und R. L. Martin, *Die Bestimmung von Chlormethyl in Luft*. Es wurde ein Schnellverf. zur Best. von Chlormethyl (I) in Luft ausgearbeitet u. dafür eine tragbare, explosionssichere App. entwickelt. Das Verf. besteht darin, eine gemessene Luftmenge durch einen zwischen Kohleelektroden übergehenden Funken zu leiten u. die Verbrennungsprodd. in Na<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>-Lsg. zu absorbieren, in der etwa gebildetes Cl<sub>2</sub> u. Chlorsauerstoffsäuren zu Cl<sup>-</sup> red. werden. Nach schwachem Ansäuern mit HNO<sub>3</sub> u. Zugabe von AgNO<sub>3</sub> wird die AgCl-Trübung mit der von gleichzeitig bereiteten Proben bekannten Geh. verglichen. Ein systemat. Fehler, der wahrscheinlich darauf beruht, daß 5% Reaktionsprodd. durch den Luftstrom nicht aus dem Reaktionsrohr ausgespült werden, muß kompensiert werden. Abstufungen von 26 Teilen I in 1000000 Teilen Luft können durch direkte Beobachtung im Bereich zwischen 1,3 u. 390 Teilen I in 1000000 Teilen Luft unterschieden werden, solche von 52 Teilen I in 1000000 Teilen Luft darüber hinaus bis zur Konz. von 1040 Teilen I in 1000000 Teilen Luft. Die Genauigkeit der Messungen könnte durch Anwendung eines Nephelometers erhöht werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 314—316. Mai 1946. Baytown, Tex., Humble Oil and Refining Co.) METZNER. 5088

Lester V. Cralley, Thomas E. Shea und Lewis J. Cralley, *Eine Modifikation der Silicagelmethode zur Bestimmung von organischen Lösungsmitteldämpfen in der Luft*. Die organ. Lösungsmitteldämpfe werden an Silicagel adsorbiert u. anschließend mit einem geeigneten Lösungsm. wieder eluiert, dessen Ggw. die nachfolgende quantitative Best. des organ. Lösungsm. nicht stört. Es wird eine spezielle Meth. zur Best. von chlorierten KW-stoffen (CCl<sub>4</sub>) beschrieben. CCl<sub>4</sub> wird mit A. aus dem Silicagel eluiert, mit alkoh. KOH zersetzt u. das Cl volumetr. mit AgNO<sub>3</sub> u. K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> als Indicator bestimmt. (J. ind. Hyg. Toxicol. 25. 172—74. April 1943. Nat. Inst. of Health, U. S. Public Health Service, Div. of Ind. Hygiene.) FRETZDORFF. 5088

F. H. Goldman und D. E. Rushing, *Diäthylaminoäthanol als Reagens für den Nachweis und die colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Trinitrotoluol in Luft*. Die auf den Geh. an Trinitrotoluol (TNT) zu untersuchende Luft wird durch Diäthylaminoäthanol gesaugt u. die Intensität der bei der Rk. von TNT mit dem Reagens entstehende Farbe bei 400 m $\mu$  colorimetr. bestimmt. Der Geh. an TNT ergibt sich aus dem Vgl. mit einer Eichkurve. (J. ind. Hyg. Toxicol. 25. 164—71. April 1943. Nat. Inst. of Health, Public Health Service, Div. of Ind. Hygiene.) FRETZDORFF. 5088

#### a) Elemente und anorganische Verbindungen.

Raleigh Gilchrist, *Analytische Trennungen mittels kontrollierter hydrolytischer Fällung*. Hydrolyt. Fällungen unter gleichzeitiger p<sub>H</sub>-Kontrolle, die für analyt. Operationen große Vorteile bieten, wurden bisher noch nicht im möglichen Umfange angewendet. Die Vers. zeigen jedoch, daß die verschied. Kationen bei bestimmten p<sub>H</sub>-Werten quantitativ ausfällbar sind. Zur Best. des für die Ausfällung charakterist. p<sub>H</sub> werden die üblichen Indicatoren benutzt, zur Fällung NaOH, NaHCO<sub>3</sub> u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ammoniak eignet sich bei vielen Fällungen nicht wegen Bldg. der Ammine. Gewisse Fällungen wurden in Ggw. von Nitrit oder Bromat vorgenommen. Der Einfl. von organ. Substanz aus dem Filterpapier bei wiederholter Fällung wurde untersucht u. an einigen Beispielen die Möglichkeit der Trennung verschied. Kationen durch Ausfällung verschied. Salze in definierten p<sub>H</sub>-Bereichen beschrieben. Die Angaben über das Verh. der Elemente erstrecken sich auf Cu, Ag, Au, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, die Seltenen Erden, Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, Th, P, As, Sb, Bi, V, Se, Te, Cr, Mo, W, U, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Os, Ir, Pt, Ru, Rh, Re. (J. Res. nat. Bur. Standards 30. 89—99. Febr. 1943. Washington.)

FREYTAG. 5100

**Emile Carrière**, *Bestimmung von Spuren Salpetersäure in Schwefelsäure*. Das (von Les Industries de l'Azote, S. 493) angegebene Verf. zur Best. von Spuren  $\text{HNO}_3$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird in nachst. Weise abgeändert: Man versetzt 25 cm<sup>3</sup> W., 5 cm<sup>3</sup> konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. 10 cm<sup>3</sup> wenig  $\text{HNO}_3$  enthaltende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit einer Lsg. von 66,66 g/Liter  $\text{FeSO}_4$ , so daß ein Überschuß an  $\text{FeSO}_4$ , entsprechend 5 cm<sup>3</sup> einer Lsg. von 15,8 g/Liter  $\text{KMnO}_4$  anwesend ist, erhitzt die Mischung mindestens 30 Min. zum Kochen u. titriert mit  $\text{KMnO}_4$ -Lösung.  $6\text{FeSO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3 = 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$ . Gehh. zwischen 0,7 u. 0,15%  $\text{HNO}_3$  lassen sich auf diese Weise mit einer Genauigkeit von 5% ermitteln. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 9. 626. Mai/Juni 1942.) WESLY. G 243

**Trambaklal Mohanlal Oza und Bhaskar Ramakrishna Walawalkar**, *Die Reaktion von Hyponitriten*. 2. Mitt. *Die Bestimmung löslicher Hyponitrite*. Nach einer krit. Betrachtung der bekannten Verff. zur Analyse von Hyponitriten (I) wurde festgestellt, daß alkal. I-Lsgg. geraume Zeit haltbar sind u. man in frisch bereiteten Lsgg. des Na-Hyponitrits trotz seiner hydrolyt. Spaltung durch einen Überschuß an  $\text{AgNO}_3$  (II)-Lsg. von nicht zu geringer Konz. (0,2—0,5n) die kanariengelbe Fällung von  $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2$  (III) in der Weise zur Best. verwenden kann, daß man den Nd. Ag-frei wäscht u. im Filtrat + Waschwasser den II-Überschuß rhodanometr. bestimmt oder daß man den Nd. in verd.  $\text{HNO}_3$  löst u. in dieser Lsg. das aus dem III stammende Ag in gleicher Weise bestimmt. Infolge der geringen Löslichkeit des III sind die nach dem I. Verf. gefundenen Werte etwas höher als die nach dem 2. gefundenen, kommen dem theoret. Wert jedoch mit 0 bis +1% näher als die des 2. Verf. mit Abweichungen von -1 bis -2,2%. Am besten ist Mittelwert bldg. aus beiden. Verdünntere II-Lsgg. führen zu Fehlbeiträgen. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 9. 57—60. 1946. Dhrwar, Karnatak Coll.) METZENER. G 243

**A. J. Jones**, *Der qualitative Nachweis der Halogenide nebeneinander*. Die Halogene werden nacheinander in Freiheit gesetzt, u. zwar zunächst das Jod mit  $\text{KJO}_3$  u. Essigsäure. Nachw. durch Ausschütteln, dann entfernt man alles  $\text{J}_2$  durch Kochen, setzt mit  $\text{KJO}_3$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Br in Freiheit, das ebenfalls durch Ausschütteln oder (bei Spuren) mit VENIGES-Reagens nachgewiesen wird. Auch Br wird ausgekocht u. dann Cl als  $\text{AgCl}$  gefällt. Die näheren Versuchsbedingungen werden eingehend erörtert. (Quart J. Pharmac. Pharmacol. 16. 171—78. Juli/Sept. 1943. Evans Fine Chemical Works.) HOTZEL. G 245

**Alain Berton**, *Verbesserung von Empfindlichkeit und Genauigkeit bei der Bestimmung kleiner Arsenikmengen mit Reagenzpapieren*. Bei der Best. geringer  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Mengen (1—50  $\gamma$ ) nach bekannten Methoden, die Modifikationen der MARSHschen Probe sind, benutzt man  $\text{HgCl}_2$ - bzw.  $\text{AgNO}_3$ -Reagenzpapiere. Aus der Ausdehnung der Färbungen läßt sich die  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Menge mit einer Genauigkeit von  $\pm 2\gamma$  bestimmen. Die Empfindlichkeit des Nachw. wird erheblich gesteigert ( $\pm 0,5$ —1  $\gamma$ ), wenn  $\text{HgCl}_2$ -Papier von 1 mm Breite, das durch Tränken mit 1% ig.  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. hergestellt ist, benutzt wird, u. wenn dafür gesorgt ist, daß die  $\text{AsH}_3$ -Entw. gleichmäßig erfolgt. Die Überführung des As in  $\text{AsH}_3$  kann immer durch Red. mit Zn u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , aber auch elektrolyt. erfolgen, wenn vorher die Arsenate mit  $\text{SO}_2$  in Arsenite übergeführt werden. Die genaue Arbeitsweise ist angegeben u. die bei der Meth. zur Anwendung kommenden Abänderungen sind kurven- u. zahlenmäßig belegt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 296—303. April/Juni 1945.) FREE. G 265

**G. Gopala Rao und P. T. Ramacharlur**, *Photochemische Analysen*. Vff. benutzen die photochem. Rk. zwischen  $\text{HgCl}_2$  u.  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  nach:  $2\text{HgCl}_2 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{NaCl} + 2\text{CO}_2$  zu einer quantitativen Bestimmungsmeth. für  $\text{HgCl}_2$ . Es wurde im Sonnenlicht gearbeitet unter Zusatz von Uranvlnitrat als Sensibilisator. Nach Belichtung wurde mit einer bekannten Menge einer Lsg. von Jod in KJ versetzt, die mit dem gefällteten  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  reagiert nach:  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 6\text{KJ} + \text{J}_2 \rightarrow 2\text{K}_2\text{HgJ}_4 + 2\text{KCl}$ . Das nicht verbrauchte Jod wird mit Thiosulfat zurücktitriert. Variation der  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Konz. ergibt keine Änderung in den Ergebnissen, außer bei Best. sehr kleiner Mengen (einige Milligramm)  $\text{HgCl}_2$ , bei der eine hohe  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Konz. eine Red. des gebildeten  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  zu metall. Hg bewirkt. Bei Verwendung einer Hg-Lampe wurden die besten Ergebnisse erzielt, wenn die Lsg. in einem offenen Gefäß direkt unter den Lichtbogen gestellt wird, während bei horizontalem Lichteinfall leicht Red. bis zur metall. Stufe erfolgen kann. Weiter wurden die gleichen Verss. bei Bestrahlung mit einer W-Lampe ausgeführt, wobei sich aber die Belichtungszeit, die zu einem vollständigen Reaktionsumsatz nötig ist, als zu lang erwies. (Proc. nat. Inst. Sci. India 8. 383—88. 23/12. 1942. Waltair, Andhra Univ., Phys.-Chem. Labor.) E. JAHN. G 290

**A. Travers**, *Über die Theorie der Aluminiumhydroxydbestimmung*. Alle Verff. zur Best. von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  werden auf die Fällung des  $\text{Al}(\text{OH})_3$  in neutraler Lsg. ( $\text{pH} \sim 7$ ), die mit sehr empfindlichem Indikatorpapier geprüft werden kann, zurückgeführt. Es wird gezeigt, daß der wirkliche Grund für diese Arbeitsweise darin besteht, die Voraussetzung für die

geringste Löslichkeit des amphoteren  $\text{Al}(\text{OH})_3$  zu schaffen; sie liegt bei seinem isoelekt. Punkt, d. h. bei  $p_{\text{H}} 7$ . (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 9. 604—06. Mai/Juni 1942.)

WESLY. G 294

**E. C. Conary**, *Bestimmung des Kohlenstoffs durch chemische Verfahren*. Überblick über die colorimetr., gravimetr. u. volumetr. Bestimmungsverf. für C in Stahlproben. (Electr. Furnace Steel Conf., Proc., Iron Steel Divis., Amer. Inst. metallurg. Engr. 2. 176—82. 1944. American Steel Foundry.)

HOCHSTEIN. G 354

**Martin F. Milligan**, *Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs in Gußeisen, Stahl, Ferrolegierungen und in Nichtisolegierungen*. Die Proben werden in einem Strom von reinem  $\text{O}_2$  bei einer Temp. von  $1215^\circ$  oder höher verbrannt, u. das durch die Verbrennung von C gebildete  $\text{CO}_2$  wird nach seiner Reinigung durch Soda-Asbest (Ascarite) absorbiert u. gewogen. Die App. wird beschrieben u. die Handhabung erläutert. — Diskussion. (Electr. Furnace Steel Conf., Proc., Iron Steel Divis., Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 2. 182—200. 1944. Cincinnati, Lunkenheimer Co.)

HOCHSTEIN. G 354

**Charles H. Corliss und Bourdon F. Scribner**, *Spektrographische Bestimmung von Bor in Stahl*. Zur Best. geringer Gehh. (0,019 bis 0,0006% u. weniger) an Bor wurden verschied. Funknentladungsstypen untersucht. Die Empfindlichkeit u. Genauigkeit der B-Best. wird durch Änderung der Kühlung der Elektroden beeinflusst. Mit  $7/32$  in. (5,6 mm)-Stabelektroden erlaubt der Hochspannungswechselstromflambogen eine Best. herunter bis zu 0,0006% B mit einer mittleren Abweichung von  $\pm 4\%$ . Bei dickeren Stahlproben ist der Hochspannungswechselstromflambogen unempfindlich, jedoch wird mit überdampftem Kondensatorentlader oder einer ähnlichen Stromquelle gleichzeitige Empfindlichkeit u. Genauigkeit erreicht. Bestimmungen von 0,0001% B wurden mit einem Direktstromflambogen ausgeführt, dem Na zur Unterdrückung einer auftretenden Fe II-Linie zugesetzt war. (J. Res. nat. Bur. Standards 36. 351—64. April 1946.)

MEYER-WILDHAGEN. G 354

**M. Jean**, *Colorimetrische Bestimmung des Kupfers in Stählen*. Zur colorimetr. Best. des Cu in Stählen werden 2 Verf. beschrieben. Das Verf. von DELSPINE beruht auf der Färbung, die beim Zusatz einer wss. Na-Diäthylthiocarbamatlg. zu einer schwach ammoniakal. Cu-Lsg. entsteht; die je nach dem Cu-Geh. goldgelbe bis braune Färbung läßt sich mit Amyl- oder Isoamylalkohol, Chlf. u.  $\text{CCl}_4$  ausziehen. Sind neben Cu auch Ni u. Co vorhanden, die beide stören, so muß das Cu mit Salicylaloxim abgetrennt werden. Das Verf. gestattet den Nachw. von 0,001 mg Cu je  $100 \text{ cm}^3$  Lösung. — Die Arbeitsweise von SPACU u. DICK beruht darauf, daß Cu-Salze in Ggw. von Pyridin u. KCNS oder  $\text{NH}_4\text{CNS}$  einen grünen Nd. von  $(\text{SCN})_2\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$  bilden. Dieser löst sich in Chlf. mit grüner Farbe, Co u. Ni stören; das Verf. ist nur anwendbar, wenn der Stahl weniger als 0,2—0,4% Ni enthält. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei 0,01—0,05 mg Cu. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 437—45. April/Juni 1945.)

WESLY. G 354

### e) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**A. B. Caster und J. L. St. John**, *Eine Untersuchung der Schmelzwärmenmethode für gebundenes Wasser*. Es werden die Vor- u. Nachteile einer colorimetr. Meth. zur Best. von „gebundenem“ W. in organ. Materialien, wie z. B. Pflanzen oder Eiern, untersucht. (Arch. Biochemistry 4. 51—58. 1944. Washington, Agric. Exp. Stat.)

SCHÜTZA. 5660

**Ionescu I. Eugen**, *Über Färbemethoden eisenhaltiger Pigmente. Eine einfache und eine Dreifarbenmethode*. Vt. gibt eine Dreifarbenmeth. (K-Ferrocyanid + Hämatoxylin + Eosin) an, wobei sich Fe-haltige Pigmente tiefblau, Zellkerne dunkellila, Protoplasma u. Bindegewebe rosa färben. — Bei der Schnellmeth. werden die Gewebeteile 15—30 Min. in eine 2—4%ig. Lsg. von K-Ferrocyanid gebracht. — Eine einfache Meth. (Hämatoxylin) wird beschrieben. Die Färbungen können an Gefrier- u. Paraffinpräpp. durchgeführt werden. (Rev. med.-chirurg. 53. 302—08. 1942. Jassy, Anat. Pathol. Labor.)

BAERTICH. 5661

**W. A. Roach**, *Eine Flammenmethode der spektrochemischen Analyse*. Zur Ermittlung von Mangelerscheinungen an Mineralstoffen in Pflanzen werden Blätter oberflächlich gereinigt, getrocknet, gepulvert, in Filtrierpapier eingehüllt, in  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Dampf verkohlt (Überführen in Chloride u. Erzielung nichtleuchtender Flammen) u. einer  $\text{C}_2\text{H}_2$ - $\text{O}_2$ -Gebläseflamme automat. zugeführt, deren Strahlung spektrographiert wird. — Hilfsgeräte u. Arbeitsweise werden genau beschrieben. — Vergleiche mit Spektrogrammen gesunder Blätter zeigen Mindergehh. lebenswichtiger Elemente auf. (J. Soc. chem. Ind. 65. 33—39. Febr. 1946. East Malling near Maidstone, Kent, East Malling Res. Stat., Biochem. Sect.)

BLUMRICH. 5664

**H. A. Krebs und L. V. Eggleston**, *Bestimmung von Isocitronensäure in biologischem Material*. (—) Isocitronensäure wird in neutraler Lsg. durch Aconitase enzymat. in Citro-

nensäure umgewandelt. Die Citronensäure wird dann ihrerseits nach der etwas modifizierten Meth. von PUCHER, VICKERY u. LEAVENWORTH volumetr. bestimmt. In Ggw. von Aconitase enthält das in der Lsg. vorhandene Gemisch 89,5% Citronen-, 6,2% Isocitronen- u. 4,3% Aconitsäure. (Biochemie. J. 37. XV. Okt. 1943.) FRETZDORFF. 5666

#### d) Medizinische und toxikologische Analyse.

F. J. W. Roughton und P. F. Scholander, *Gasometrische Mikrobestimmung von Blutgasen*. 1. Mitt. *Sauerstoff*. Vff. wenden ihre schon früher beschriebene Meth. zur gasometr. Mikrobest. von CO im Blut (J. ind. Hyg. Toxicol. 24. [1942.] 218) auf die Best. von O<sub>2</sub> an. Zur Ausführung der etwas modifizierten Meth. benötigen sie 40 mm<sup>3</sup> Blut u. arbeiten mit einer Genauigkeit von 0,15—0,20 Vol.-%. Dauer der Einzelbest. ca. 6—10 Minuten. Die mit dieser Meth. erhaltenen Werte stimmen gut mit denen nach der Meth. von VAN SLYKE erhaltenen überein. (J. biol. Chemistry 148. 541—50. Juni 1943. Boston, Harvard Univ., Fatigue Labor.; Swarthmore, Swarthmore Coll., Edward Martin Biological Labor.)

FRETZDORFF. 5727

P. F. Scholander und F. J. W. Roughton, *Gasometrische Mikrobestimmung von Blutgasen*. 2. Mitt. *Kohlenmonoxyd*. (1. vgl. vorst. Ref.) Vff. beschreiben Verbesserungen zu ihrer schon früher bekanntgegebenen mikrogasometr. Best. von CO im Blut (vgl. vorst. Ref. u. J. ind. Hyg. Toxicol. 24. [1942.] 218) u. geben gleichzeitig eine kombinierte Meth. zur Best. von O<sub>2</sub> u. CO in einer einzigen Blutprobe von 40 mm<sup>3</sup>. Sie erreichen dabei eine Genauigkeit von 0,15—0,20 Vol.-% u. eine Genauigkeit von 0,03—0,05 Vol.-% bei Verwendung von 120 mm<sup>3</sup> Blut. (J. biol. Chemistry 148. 551—63. Juni 1943.)

FRETZDORFF. 5727

G. A. Edwards, P. F. Scholander und F. J. W. Roughton, *Gasometrische Mikrobestimmung von Blutgasen*. 3. Mitt. *Stickstoff*. (2. vgl. vorst. Ref.) Mit geringfügigen Änderungen läßt sich die 1. c. (vgl. vorst. Ref.) beschriebene mikrogasometr. Best. von CO auch auf die Best. von N<sub>2</sub> in Blut, W. u. anderen Fl. anwenden. Für die Best. werden 120 mm<sup>3</sup> Fl. benötigt, Genauigkeit  $\pm 0,05$  Vol.-%. (J. biol. Chemistry 148. 565—71. Juni 1943.)

FRETZDORFF. 5727

P. F. Scholander und F. J. W. Roughton, *Gasometrische Mikrobestimmung von Blutgasen*. 4. Mitt. *Kohlendioxyd*. (3. vgl. vorst. Ref.) Die zur Best. von Blutgasen beschriebene Meth. (vgl. vorst. Ref.) eignet sich in einer etwas modifizierten Ausführung (Vakuumextraktion der Blutgase nach Zugabe eines konz. Säure-Puffer-Gemisches) zur Best. des CO<sub>2</sub>-Geh. im Blut. Vol. des zur Unters. benötigten Blutes: 13 mm<sup>3</sup>, Genauigkeit  $\pm 1$  Vol.-%. (J. biol. Chemistry 148. 573—580. Juni 1943.)

FRETZDORFF. 5727

Elmer Stotz, *Eine colorimetrische Bestimmung von Acetaldehyd im Blut*. Das zu untersuchende Blut wird mit Na-Wolframat u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enteiweißt, u. eine gemessene Menge des Blutfiltrats (im allg. 8 cm<sup>3</sup>) wird in einem bes. beschriebenen App. (Abb.), dessen Kühler gerade in eine 2% ig. NaHSO<sub>3</sub>-Lsg. eintaucht, destilliert. Es werden 3 cm<sup>3</sup> Destillat aufgefangen, u. in einem aliquoten Teil des Destillats bestimmt man den Acetaldehyd colorimetr. mit p-Oxydiphenyl. Führt man die Dest. bei pH 6,5—7 aus, stören weder Glucose, Lactat noch Pyruvat, auch die Ggw. von Acetylmethylcarbinol, Aceton oder 2,3-Butylen-glykol beeinflusst die Genauigkeit dieser Best. nicht. Die Ggw. von Diacetyl stört dagegen. Die beschriebene Meth. eignet sich zur Best. von Acetaldehyd in Konz. oberhalb 1 mg.-%. (J. biol. Chemistry 148. 585—91. Juni 1943. Boston, Harvard Medical School, Dep. of Biol. Chem.; Waverley, Mass., McLean Hospital, Biochem. Labor.)

FRETZDORFF. 5727

William J. Turner, Bernard H. Kress und Norman B. Harrison, *Bestimmung von Dioxyceton im Blut*. Das nach der Meth. von FOLIN u. WU erhaltene Blutfiltrat behandelt man mit Phosphomolybdänsäure u. titriert die blaue Lsg. mit Cerisulfat bis zum farblosen Endpunkt. Bei der Auswertung der Titration wird der Reduktionswert eines hypothet. Blutfiltrats in Rechnung gesetzt. Die Konz. von Dioxyceton im Blut beträgt bei gesunden u. bei an verschied. Arten von Psychosen leidenden Menschen 0,7 mg.-%. (J. biol. Chemistry 148. 581—84. Juni 1943. Northport, Veterans Administration Facility, Res. Unit. Labor.)

FRETZDORFF. 5727

Bernard B. Brodie, Sidney Udenfriend und Alvin F. Coburn, *Die Bestimmung von Salicylsäure im Plasma*. Ein einfaches Verf., das sich zur Serienbest. von Salicylsäure (I) in den bei den üblichen therapeut. Dosierungen im Plasma vorliegenden Konz. eignet, wird beschrieben. Es beruht auf der Extraktion der I mit Äthylendichlorid, Überführung in die wss. Phase als Fe-Komplex u. dessen colorimetr. Bestimmung. 2 cm<sup>3</sup> Plasma werden mit 0,5 cm<sup>3</sup> 6nHCl u. 30 cm<sup>3</sup> Äthylendichlorid 5 Min. lang kräftig geschüttelt, 5 Min. lang zentrifugiert u. die überstehende wss. Schicht abgesaugt. Von der Äthylendichlorid-lsg. werden 20 cm<sup>3</sup> mit 10 cm<sup>3</sup> W. u. 0,25 cm<sup>3</sup> einer 1% ig. Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Lsg. in 0,07nHNO<sub>3</sub>

5 Min. lang geschüttelt u. die wss. Lsg. unter Verwendung eines Filters mit einer maximalen Durchlässigkeit bei  $540 \mu$  colorimetriert. Die Eichkurve wird durch gleiche Behandlung von  $1 \text{ cm}^3$  Na-Salicylatstandardlsg.,  $1 \text{ cm}^3$  W. u.  $0,5 \text{ cm}^3$   $6\text{nHCl}$  ermittelt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 80. 114—17. Jan. 1944. New York, Univ., Glwater Memorial Hospital, Third Med. Div., Res. Service, u. Coll. of Med., Dep. of Med.)  
FORCHE. 5727

**Fred L. Humoller**, *Eine titrimetrische Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Glucose*. Zur Best. geringer Mengen Glucose im Blut, wie sie sich bei der Unters. der Wrkg. tox. Fraktionen aus *Salmonella enteritidis* auf den Blutzuckergeh. von Mäusen als notwendig erwiesen, benutzt Vf. die cerimetr. Meth. nach MÜLLER (Die elektrometr. Maßanalyse, 3. Ausg. 1923): Oxydation der Glucose mit Ferricyanid u. potentiometr. Best. des entstandenen Ferrocyanids mit Cerisulfat. Ca. 98,5% der bei Modellvers. zugegebenen Glucose wurde wiedergefunden. (J. biol. Chemistry 147. 281—90. Febr. 1943. Chicago, Loyola Univ., School of Med., Dep. of Biol. Chemistry)  
FRETZDORFF. 5727

**John M. Masen**, *Die quantitative Bestimmung von Atebrin in Blut und Urin*. Es wird eine einfache u. genaue fluorometr. Meth. zur Best. von Atebrin im Blut u. Urin beschrieben, die noch  $0,1 \text{ mg}$  Atebrin in  $1000 \text{ cm}^3$  Blut in einer Probe von  $5 \text{ cm}^3$  zu bestimmen erlaubt. Zum Unterschied von anderen fluoreszierenden Stoffen zeigt Atebrin bei  $\text{pH}$  12 eine etwa 9fach so starke Fluorescenz wie bei  $\text{pH}$  6. (J. biol. Chemistry 148. 529—39. Juni 1943. Washington, Army Medical School, Div. of Chem. and Physics.)  
FRETZDORFF. 5727

**Jenaer Glaswerk Schott & Gen.**, Deutschland, *Vakuum-Filtriereinrichtung für Laboratoriumszwecke*. Die App. besteht zum größten Teile aus Glas; der Filtertrichter, der eine poröse Glasplatte enthält, ist mit dem Vakuumgefäß verschmolzen. Dieses besitzt keinen Boden, sondern ist unterhalb des Saugansatzes mit einem Gewinde versehen, an das ein Metallansatz angeschraubt wird. Dieser enthält am Boden eine Kautschukplatte zum Aufsetzen des Gefäßes, das das Filtrat aufnehmen soll. Die Vorr. dient bes. zum Filtrieren in Ampullen, weil sie deren schnelle Überführung in die Zuschmelzflamme ohne Berührung u. sonstige Verschmutzungs- u. Infektionsmöglichkeiten gestattet, wie sie beim Herausnehmen nach oben nach vorheriger Entfernung des Saugtrichters leicht eintreten. (F. P. 904 305 vom 16/5. 1944, ausg. 2/11. 1945. D. Prior. 6/7. 1940.)  
KALIX. 5025

**Werner Stehberger**, Untersuchungen über den Beweiswert der Benzidinprobe in der gerichtsmmedizinischen Praxis. (32. sez. Bl.) 4<sup>o</sup> (Maschinenschr.) Heidelberg, Med. F., Diss. v. 1/10. 46.

—, Standards Methods of Analysis of Iron, Steel and Ferro-Alloys. 3rd ed. Sheffield: Laboratories of the United Steel Companies Ltd. 1945. (91 S.)

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

**H. E. Schweyer**, *Teilchengrößenuntersuchungen. Eigenschaften von feinverteilten Materialien*. Hand in Hand mit einem Überblick über die hauptsächlichste Literatur über Teilchengrößenunters. (56 Literaturzitate) berichtete Vf. über eigene Unters. über fraktioniertes Material, das durch ein Sieb Nr. 325 (Öffnung  $44 \mu$ ) gegangen war. Untersucht wurden *Kieselsäure*, verschied. *Schiefer*, *Bleiglanz*, *Kohle*, *Glimmer*, *Talk*, *Diatomeenerde*, *Al-Pulver*, *TiO<sub>2</sub>*, *Asbest*, *Zn-Pulver*, *Glas*, *Kalkstein* u. *Bimsstein*. Gefunden wurde, daß für die meisten Stoffe die beiden mittleren mkr. Durchmesser, u. zwar berechnet aus der Quadratwurzel der projizierten Fläche u. aus dem kürzeren ( $d_c$ ) der beiden sichtbaren zueinander senkrechten Dimensionen, die gleichen Ergebnisse lieferten; bei Glimmer war der nach der zweiten Meth. bestimmte Durchmesser gleich  $0,9$  des nach der ersten Meth. bestimmten. Die mittleren  $d_c$ -Dimensionen der Teilchen, die gerade durch das Sieb gegangen sind, schwanken zwischen dem  $1,2$ - u.  $1,5$ fachen der Öffnung des Siebes. Der mittlere Sedimentationsdurchmesser beträgt je nach dem Material  $0,5$ — $0,9$  der Größe  $d_c$ . Der mittlere Sedimentationsdurchmesser der Teilchen, die gerade durch das Sieb gegangen sind, ist  $0,8$ — $1,2$ mal größer als die Sieböffnung. In der Praxis ist es nicht notwendig, die besonderen Oberflächenvolumenformfaktoren zu bestimmen, wenn das Formkonstantenverhältnis bekannt ist, da das letztere genügt, um die spezif. Oberfläche aus der Gewichtsverteilung zu berechnen. Eine empir. Meth. zur Best. der spezif. Oberfläche aus Permeabilitätsdaten empfiehlt sich nicht. (Chem. Reviews 31. 295—317. Okt. 1942. New York, N. Y., Columbia Univ.)  
GOTTFRIED. 5824

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Korrosionsschutz für chemische Apparaturen* gegen Säuren u. Alkalien durch Überziehen der Gefäßwandungen mit einer dünnen Schicht von  $5$ — $10 \text{ mm}$ , welche aus einer viscosen oder plast. M. aus *Polyisobutylene*



besteht, u. anschließend durch Aufbringen einer keram. Masse. Für die Herst. der Zwischen-schicht kann das Polyisobutylene gegebenenfalls mit Substanzen gemischt werden, welche das Schwinden der M. verhindern u. die Verteilung der M. in die Zwischenräume erleichtern. (F. P. 894 428 vom 4/5. 1943, ausg. 22/12. 1944. D. Prior. 1/3. 1943.)

M. F. MÜLLER. 5811

**Ebbosen & Co., Hamburg, Herstellung einer plastischen, Füllstoffe und Emulgatoren enthaltenden Dichtungsmasse.** Kreide u. Graphit werden mit einer wss. Emulsion eines synthet. Wachses, gegebenenfalls unter Zusatz einer Seifenslg., innig vermengt. Der Wassergeh. soll mindestens 12% betragen. (Schwz. P. 234 114 vom 14/8. 1942, ausg. 1/12. 1944. D. Prior. 3/11. 1941.)

BRÄUNINGER. 5813

\***Acheson Colloid Corp.,** übert. von: **Floyd E. Bartell, Vermahlung von mineralischen Rohstoffen.** Zur Erzielung eines sehr feinen Kornes beim Vermahlen von Stoffen, wie *Glimmer, Graphit, Talkum* usw., setzt man dem Material einen Stoff zu, der bei der Mahltemp. beständig ist, mit dem Material nicht reagiert, u. nach beendeter Bearbeitung durch Wärmeeinw. bei einer Temp. entfernt werden kann, die das Material nicht verändert. Man verwendet als Zusatz vorzugsweise *Ammoncarbonat*. Auf diese Weise erhält z. B. beim Vermahlen von Graphit die Hauptmenge der Teilchen eine Korngröße von weniger als  $2 \mu$  u. der Rest eine solche von weniger als  $10 \mu$ . (E. P. 564 418, ausg. 27/9. 1945.)

KALLX. 5825

**General Electric Co.,** übert. von: **Gaetano F. D'Alieio, Pittsfield, Mass., V. St. A., Herstellung von sulfonierten oder aminierten Polyvinylarylverbindungen.** Man sulfoniert polymere Vinylarylverb., wie Divinylbenzol, -toluol, -naphthalin, -xylole, -äthylbenzol, -chlorbenzol, -phenylvinyläther, Styrol, Vinyltoluol, -naphthalin, -äthylbenzol, -chlorbenzol, -xylole,  $\alpha$ -Methylstyrol, mit z. B. konz.  $H_2SO_4$ , rauchende  $H_2SO_4$  oder Chlorsulfonsäure. Man erhält unlösl. Prodd., die sich als *Kationenaustauscher* bewähren u. durch Waschen mit verd. Säuren regeneriert werden können. Man erhitzt z. B. 30 (Gewichts-teile) fein verteiltes Styrol-Divinylbenzol (90:10)-Mischpolymerisat mit 176 Chlorsulfonsäure 3 Min. auf Rückflußtemp. u. hält dann ca. 50 Std. bei Raumtemp., worauf gewaschen wird. Das Polymerisat kann auf indifferenten Trägern, wie Diatomeenerde, niedergeschlagen werden. — Wenn man statt der Sulfonsäuregruppe Aminogruppen in das Polymere einführt, so erhält man unlösl. *Anionenaustauscher*, die mit verd. Alkalislsg. regeneriert werden können. Man kann Aminogruppen enthaltende Monomere oder Nitrogruppen enthaltende Monomere polymerisieren oder Polymere nitrieren u. die polymeren Nitroverb. reduzieren. — 12 (Gewichtsteile) des oben genannte Mischpolymerisats werden mit einer Mischung aus 20  $HNO_3$  u. konz.  $H_2SO_4$ , 2 Std. auf Rückflußtemp. erhitzt, gewaschen, getrocknet u. mit 23  $SnCl_4 \cdot 2H_2O$  u. 100 HCl am Rückfluß gekocht. (A. P. 2 366 007 u. 2 366 008 vom 11/8. 1942, ausg. 26/12. 1944.)

PANKOW. 5827

**National Urn Bag Co., Inc., Long Island City, N. Y.,** übert. von: **Hans O. Irmsker, Roslyn, N. Y., V. St. A., Maschine, um einen in der Hitze dichtenden Überzug auf Filterstoffe aufzutragen.** Auf durch Rollen bewegte poröse Filter auf Papier- oder Textilgrundlage werden in der Wärme plast. Stoffe in äußerst dünnen Schichten gleichmäßig aufgetragen u. unter Erhitzen aufgewalzt u. aufgeraut. Als Überzugstoffe dienen Harze, Phenolkondensationsprodd., Phthalsäureanhydrid, Polymere des Vinylchlorids u. Vinylacetats u. andere. Der Überzug dichtet das Filter in der Hitze, ohne daß die Porosität erheblich abnimmt. (A. P. 2 370 168 vom 24/2. 1941, ausg. 27/2. 1945.)

HOLM. 5831

**Maatschappij tot beheer en Exploitatie van Oetrooten N. V., Holland, Chemisch widerstandsfähige Filter- und Kontaktkörper.** Die Behandlungsweise von Glas nach F. P. 771 639 (C. 1935. I. 3329), die darin besteht, daß man W. oder wss. Lsgg. bei hoher Temp. u. hohem Druck einwirken läßt, um die bas. Bestandteile aus dem Glas herauszulösen, verwendet man zur Herst. der verschiedensten industriellen Produkte. Durch eine verschieden starke, örtlich begrenzte oder sich auf den ganzen Glaskörper erstreckende Einw. kann man, z. B. durch Schaffung eines Kieselsäureskeletts auf gläsernen RASCHIG-Ringen, die Oberflächenwrkg. erhöhen, im Falle tiefergehender Porosität der ganzen Oberfläche neben einem nicht angegriffenem Kern bei guter mechan. Widerstandsfähigkeit z. B. die Umsetzung von Gasen mit Fl. begünstigen, oder, bei durchgehender Einw. auf den Glaskörper, Filterscheiben, Filterkerzen, Diaphragmen usw. schaffen. (F. P. 904 474 vom 20/5. 1944, ausg. 7/11. 1945. D. Prior. 13/7. 1939 u. 2/10. 1942.)

ROICK. 5831

**Charles Albert Phipps, Hartsdale, N. Y., V. St. A., Abdichten von Diffusionsplatten.** Um poröse Platten innerhalb von Diffusionsbehältern gegen ihre Unterlage abzudichten, wird der Rand der Platte mit einer gummiartigen Schicht umgeben, dem ein tonhaltiger Kitt beigemischt wurde. Der Rand der Platte u. die gegenüberliegende Fläche sind dadurch druckfest u. dicht miteinander verbunden. Infolge der Nachgiebigkeit der Einlage läßt

sich die Platte zwecks Reinigung ohne erhebliche Bruchgefahr entfernen. (A. P. 2 354 609 vom 15/11. 1940, ausg. 25/7. 1944.) HOLM. 5831

**Giovanni Bianchi und Mary Gaudenzi**, Italien, *Absorbierende Massen*, bestehend aus einem adsorbierenden Material, wie *Aktivkohle*, das mit einem adsorbierenden Stoff, wie  $\text{CaCl}_2$  oder  $\text{SrCl}_2$ , imprägniert ist. — Z. B. trägt man die Kohle in eine 50% ig., wss. Lsg. von kristallin.  $\text{CaCl}_2$  ein, läßt die Adsorption im Vakuum vor sich gehen u. trocknet die M. bei 180°. — Verwendung in Kühlvorr., Klimakamern, Schutzmasken gegen  $\text{NH}_3$  usw. (F. P. 894 849 vom 21/5. 1943, ausg. 8/1. 1945. It. Prior. 1/5. 1942.) DONLE. 5849

**Akt.-Ges. Brown, Boveri & Cie.**, Baden, Schweiz, *Abscheidung von feinen, festen oder flüssigen Beimengungen aus einem Gas- oder Dampfstrom*. Der zu reinigende Gas- oder Dampfstrom wird mittels Sprühelektroden elektr. geladen u. der Wrkg. eines elektrostat. Feldes ausgesetzt, gleichzeitig aber dadurch, daß die gesamte Behandlung in einem bes. ausgebildeten Zyklonabscheider, der mit einem Elektrofilter vereinigt ist, vor sich geht, noch der Zentrifugalkraft unterworfen. Der Zentrifugalkraft, die die Drallströmung den Beimengungen mitteilt, wird die Kraft des elektrostat. Feldes überlagert, so daß die Abscheidewrkg. wesentlich erhöht wird. Mit Vorteil anzuwenden bei der Reinigung von Abgasen aus Druckfeuerungen, d. h. von Gasen unter hohem Druck, da hierfür die Verwendung reiner Elektrofilter oder reiner Schleuderscheider nahezu unmöglich ist. (Schwz. P. 242 599 vom 6/9. 1944, ausg. 1/11. 1946.) HEINSEN. 5851

**Attapulug Clay Co.**, Philadelphia, Pa., übert. von: **William A. La Lande jr.**, Upper Darby, Pa., V. St. A., *Trocknung von Gasen, Dämpfen und Ölen*. Gase, Dämpfe u. Öle, bes. *KW-stoffe*, wie *Benzin, Benzol, Alkohole, Ester, Ketone* u. dgl. werden durch innigen Kontakt mit getrocknetem *Bentonit, aktiviertem Bentonit* oder *Füllererde* entwässert. Durch Erhitzen dieser Stoffe auf 250—700° F werden sie bis zu 18—70% auch ihres gebundenen W. befreit. Bei höherer Erhitzung u. stärkerem Wasserentzug wird der Wirkungsgrad geringer. Beim Nachlassen der Trockenwrkg. wird der Filterstoff durch mäßiges Erhitzen regeneriert. (A. P. 2 388 616 vom 28/8. 1942, ausg. 6/11. 1945.) HOLM. 5851

**Johns-Manville Corp.**, New York, N. Y., übert. von: **Paul F. McDermott**, Martinsville, N. J., V. St. A., *Filterkörper*. Ein zylindr. oder anders geformter Hohlkörper, der einen siebartig durchlöcherten Mantel u. fl. u. gasdichte Endflächen mit Absaugrohr besitzt, wird in die Suspension eines Fasermaterials (I) in einem Bindemittel (II) eingetaucht. Dann wird die sich im Innern ansammelnde Fl. durch Vakuumanwendung entfernt, so daß sich die Fasern auf der Außenfläche in verfilztem Zustande ablagern. Als I kann natürliches mineral. Material, wie Asbest, ferner auch Glas- oder Schlackenwolle verwendet werden, vorzugsweise im Gemisch mit organ. Fasern, wie Cellulose, Holz, Baumwolle u. Jute. Als II benutzt man natürliche oder synthet. Harze, Wachse, Asphalt usw. Die so hergestellten Filterkörper werden zur Luft- u. Gasreinigung benutzt. (A. P. 2 383 066 vom 25/3. 1943, ausg. 21/8. 1946.) KALIX. 5851

**Albert Paya**, Algerien, *Katalysator*. Als „zentraler Katalysator für alle biol. Vorgänge“ wird Fe angesehen. Seine aktivste Form soll in einer Lsg. von *Magnetit* in *Mannit* bestehen. Zur Erhöhung der Wrkg. dieser Lsg. können auf dem Magnetit vor seiner Auflösung geringe Mengen von Ni u. W niedergeschlagen werden. Eine solche Lsg. begünstigt z. B. die Keimung von Samenkörnern, das Wachstum von Austern u. führt in Kombination mit Ozonisierung zu einer Geschmacksverbesserung des Weines. (F. P. 911 446 vom 3/7. 1944, ausg. 8/7. 1946.) KALIX. 5907

Bruce und Harper, *Practical Chemistry*. London: MacMillan. 1946. s. 7 d. 6.

Calvet, *Química General Aplicada a la Industria, con practicas de laboratorio* (5 Tomos). T. 1: *Química Física*. 1946. pta. 171.—. T. 2: *Cuerpos Simples. Metalurgia y Siderurgia*. 1947. T. 3: *Combinaciones de los Cuerpos Simples*. 1949. ptas. 145.—. T. 4: *Química Carbono. Compuestos Acíclicos*. 1946. ptas. 171.—. T. 5: *Química Carbono. Compuestos Cíclicos*. 1946. ptas. 170.—.

### III. Elektrotechnik.

**Bernard H. Porter**, *Entwässerte Graphitsole*. Verd. koll. Lsgg. von Kohlenstoff ergeben nach Trocknung unter Druck u. Erwärmung auf 90° einen für zahlreiche industrielle Zwecke verwendbaren koll. Graphit. Er besitzt gute elektr. Leitfähigkeit (28,21 Ohm·cm) u. eine Porosität von 24,93%. Beimischung von metall. Pulvern ergibt neuartige Substanzen, die sich zur Herst. von Schutzringen, Elektroden, Kontakten usw. in industrieller Fertigung eignen. (Rev. sci. Instruments 15, 13. Jan. 1944. Houlton, Me.) REUSSE. 5952

**Horst Brückner**, Trostberg, Oberbayern, *Herstellung von Elektroden*. 25 (Gewichtsteile) Steinkohlenteerhartpech, 75 Koks, der zu mehr als einem Drittel aus Steinkohlenshochtemperaturkoks u. im Rest aus Pechkoks besteht, u. 8 Steinkohlendruckextrakt

werden miteinander vermengt. Nach Durchknetung der M. werden aus ihr Elektroden der verschiedensten Art, z. B. SÖDERBERG-Elektroden für die Al-Elektrolyse oder Blockelektroden, hergestellt. (Schwz. P. 238 481 vom 20/5. 1943, ausg. 1/11. 1945. D. Prior. 30/5. 1942.)

HANS HOFFMANN. 5953

**Süddeutsche Apparatefabrik, G. m. b. H.**, Deutschland, *Elektrolytgemisch für Elektrolytkondensatoren*. Der spezif. Widerstand u. die Entladungsspannung von Elektrolytkondensatoren können ohne Erhöhung der Salzkonz. verstärkt werden, wenn statt der bisher üblichen Glykolfüllung eine solche mit Zusatz von *Diglykolen* von der allg. Formel O(ROH)<sub>2</sub> verwendet wird, in der R eine zweiwert. Gruppe, wie z. B. Äthylen, Propylen, Butylen, Amylen usw., bedeutet. Man stellt hierzu zunächst in der üblichen Weise z. B. einen Äthylenglykol-Borat-Elektrolyten her u. gibt, solange die Lsg. noch warm ist, *Dibutylenglykol* in etwas größerer Menge als die des Äthylenglykols zu. Ein solcher Kondensator hat bei 20° einen spezif. Widerstand von über 800 Ohm. (F. P. 893 428 vom 9/4. 1943, ausg. 8/6. 1944. D. Prior. 18/2. 1942.)

KALIX. 5971

**Süddeutsche Apparatefabrik, G. m. b. H.**, Deutschland, *Elektrolyt für Elektrolytkondensatoren*. Zur Herabsetzung des Wassergeh. von Boratelektrolyten löst man bei ihrer Herst. nicht mehr wie bisher krist. Borate, bes. *Ammonborat*, in mehrwert. Alkoholen, sondern kristallwasserfreie Borate. Wenn zur Erreichung eines bestimmten Widerstands eine genaue Dosierung des Wassergeh. nötig ist, dann mischt man bestimmte Mengen von krist. u. wasserfreien Boraten. Der Vorteil des verringerten Wassergeh. besteht in einer schwächeren Korrosion des Elektrolyten u. in verminderten Kapazitätsverlusten der Kondensatoren bei der Lagerung. (F. P. 894 741 vom 14/5. 1943, ausg. 4/1. 1945. D. Prior. 23/5. 1942.)

KALIX. 5971

**Fides, Gesellschaft für die Verwaltung und Verwertung von gewerblichen Schutzrechten mit beschränkter Haftung**, Deutschland, *Elektrolyt für Elektrolytkondensatoren*. Zur Vermeidung des Auskristallisierens von Boraten u. der damit verbundenen Kapazitätsverluste bei Kondensatoren mit einer Füllung aus *Glykol, Borsäure* u. *NH<sub>3</sub>* wendet man beim Zusammenmischen des Elektrolyten die Komponenten in mol. Mengenverhältnissen 1:1,4:1/2 an u. erhitzt die Mischung eine Zeitlang auf 138°. (F. P. 894 164 vom 22/4. 1943, ausg. 15/12. 1944. D. Prior. 24/1. 1942.)

KALIX. 5971

**C. Lorenz Akt.-Ges.**, Berlin-Tempelhof, *Isolierschichten und Isolierkörper für Elektrodenröhren*. Ein gesintertes, hochtemperaturbeständiges u. isolierendes Metalloxyd, wie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BeO, SiO<sub>2</sub>, wird mit einer Verb. vermischt, die ein Metalloxyd beim Erhitzen bildet, z. B. Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, Be(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Be(OH)<sub>2</sub>. Aus der Mischung werden Isolierschichten oder -körper hergestellt u. bei Temp. weit unter der üblichen Sintertemp. der Oxyde dichtgesintert. Eine Mischung aus pulverigem Korund, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> u. Al(OH)<sub>3</sub> brennt schon bei 1350—1500° dicht. (Schwz. P. 237 343 vom 28/4. 1942, ausg. 16/8. 1945. D. Prior. 7/6. 1941.)

REINHART. 5975

\* **Hardwicke S. Tasker und Joan Pears**, *Leuchtschirm*. Ein Gemisch aus reinstem BaSO<sub>4</sub>, u. CaSO<sub>4</sub> oder SrSO<sub>4</sub> wird mit einer oder mehreren der Verb. PbCl<sub>2</sub>, PbBr<sub>2</sub>, PbJ<sub>2</sub> oder PbF<sub>2</sub>, ca. 1 Stde. auf Temp. über 600° erhitzt. Die besten Ergebnisse werden durch 1std. Erhitzen von BaSO<sub>4</sub> mit 2,5—10% PbCl<sub>2</sub> auf 1000—1050° erzielt. Eine Schicht aus diesem Material fluoresciert stark unter Einfl. von γ- u. Röntgenstrahlen u. wird bes. als Röntgenverstärkungsschirm benutzt. (E. P. 574 494, ausg. 8/1. 1946.)

KALIX. 5975

**Entreprise René & Jean Moritz, S. à R. L.**, Frankreich, *Elektroden für die Wasser- elektrolyse*. Zur Verringerung des inneren Widerstands des Elektrolyten werden die Elektroden ohne jeden Zwischenraum auf das bei der Wasserelektrolyse übliche Diaphragma gesetzt. Sie bestehen aus der Kombination eines perforierten mit einem unperforierten Blech, die durch einen Rahmen aus Wellblech in einem geringen Abstand voneinander gehalten werden. Das unperforierte Blech wird mit dem Diaphragma vereinigt. Die Gasentw. findet dann zwischen den Blechen statt. In ähnlicher Weise lassen sich auch zweipolige Elektroden konstruieren, von denen eine ganze Serie in den Elektrolyten gesetzt wird. (F. P. 892 885 vom 26/3. 1943, ausg. 23/5. 1944.)

KALIX. 5993

#### IV. Wasser. Abwasser.

**Infulco Inc.**, Del., übert. von: **James C. Hesler**, Chicago, Ill., V. St. A., *Anionen-austauscher*. Guanidincarbamide u. substituierte Carbamide werden durch Formaldehydharz bldg. des Aminoanteils wasserbeständig, verhältnismäßig hoch akt., leicht u. porös gemacht. Die Carbamidkomponente besteht aus Monodiamiden der Kohlensäure. Die für den Säureaustausch wichtige Guanidinkomponente enthält Imido-substituierte Amide. Salzhaltiges W. wird zunächst mit einem Wasserstoffaustauschstoff u. dann mit einem Anionenaustauschstoff vorst. Art behandelt. (A. P. 2 395 825 vom 28/4. 1941, ausg. 5/3. 1946.)

HOLM. 6021

Howard V. Smith und Margaret C. Smith, Tucson, Ariz., V. St. A., *Verwendung von Knochen zur Entfernung von Fluorid-Ionen aus Trinkwasser. Gemahlene Knochen*, die von Fett u. der Hauptmenge der Proteine durch Kochen mit W. befreit sind, werden mit Alkali erhitzt, bis sie ihre Knochenmerkmale verloren u. ein kreidiges Aussehen bekommen haben, worauf das Alkali mit W. ausgewaschen u. der letzte Rest mit einer Säure neutralisiert wird. Man calciniert die M., die nicht feiner sein soll, als einem 40—60 Maschensieb entspricht, durch Erhitzen (10 Min.) auf 600° zur Erhöhung der Benetzbarkeit u. Verhütung von Fäulnis. Nach dem Gebrauch als Filter zur Entfernung der Ionen von Fluoriden erfolgt die Wiederbelebung ebenfalls durch Calcinieren. — Zeichnung. (A. P. 2 380 800 vom 20/5. 1939, ausg. 31/7. 1945.) M. F. MÜLLER. 6021

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: William S. Wilson, Brookline, und Howard Noyes, Dole, Haverhill, Mass., V. St. A., *Entfernung von Kieselsäure aus Wasser*. Das im W. enthaltene  $\text{SiO}_2$  ist darin als „negatives Kolloid“ u. als „positives Ion“ enthalten. Das positive Ion wird in mehreren Stufen durch Adsorption von einem negativ geladenen Eisen- oder Aluminiumhydrat in W. mit einem  $p_H$ -Wert über 7 u. unter 10 beseitigt. Die negativ geladene koll. Kieselsäure wird von einem positiv geladenen Metallhydrat in W. mit einem  $p_H$ -Wert von unter 6 bis u. über 4,5 elektr. neutralisiert u. niedergeschlagen. Das Verf. ist bes. wichtig für die Reinigung von Kesselspeisewasser. Die Größe der App. u. die Menge der Reagenzien können gegenüber den bekannten Verf. sehr verkleinert werden. (A. P. 2 396 220 vom 16/7. 1939, ausg. 5/3. 1946.) HOLM. 6031

Wisconsin Electric Power Co., Milwaukee, Wis., übert. von: Montrose K. Drewzy, Milwaukee, und Maurice E. Fitze, Hales Corners, Wis., V. St. A., *Entlüften von Flüssigkeiten*. Die Fl. wird stufenweise hintereinander in mehreren Kammern versprüht bei Drucken über 1 at; dabei wird ein Dampf-Gas-Gemisch im Gegenstrom durch die feinen fl. Strahlen geleitet. Zwischen den aufeinander folgenden Stufen wird die Fl. erhitzt. Der Gasgeh. des spülenden Dampf-Gas-Gemisches hat eine geringere Gaskonz. als die Fl. der entsprechenden Stufe. Die stets wechselnden Spülgase werden unter Teilverdampfung der Fl. abgezogen. Spülgemische der späteren Stufen werden durch frühere Stufen geleitet. Die beschriebene Einrichtung dient bes. zum Entlüften von Kesselspeisewasser, um Korrosionen in Dampfkesseln u. an den Dampfverbrauchsstellen zu verhindern. (A. P. 2 315 481 vom 30/12. 1940, ausg. 30/3. 1943.) HOLM. 6031

Gerhard Steffan, Über neue mikrochemische Geräte und Untersuchungsmethoden zur Trinkwasseranalyse. Dissertation. Universität München. 1945. (62 S.)

## V. Anorganische Industrie.

E. P. Flint, W. F. Clarke, E. S. Newman, Leo Shartsis, D. L. Bishop und Lansing S. Wells, *Extraktion von Tonerde aus Tonen und hochkieselsäurehaltigen Bauxiten*. Es werden zwei techn. Prozesse beschrieben zur Extraktion von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltigen mineral. Rohstoffen, von denen der eine anwendbar ist auf Tone u. hochkieselsäurehaltige Bauxite, während der zweite nur bei Bauxiten angewandt werden kann. In dem ersten Prozeß wird ein Gemisch von Ton bzw. Bauxit u. Kalkstein mehrere Std. auf 1300—1350° erhitzt; nach Abkühlen wird das gesinterte Material nochmals auf 1300° erhitzt, innerhalb  $1\frac{1}{2}$  Std. auf 1200° abgekühlt. Nach weiterer schneller Abkühlung zerfiel das erhitzte Prod. zu einem feinen Pulver. Dieses Material wurde mit einer  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - u.  $\text{NaCl}$ -haltigen Lsg. bei ca. 50° extrahiert, wobei das mol. Verhältnis von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in Lsg. zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in dem gesinterten Prod. ca. 2,0 betrug. In dem Extrakt waren 70—80 g/Liter  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u. 1—2 g/Liter  $\text{SiO}_2$  enthalten. Durch Kochen dieses Extraktes mit synthet. Sodalith,  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{NaCl}$  wurde der  $\text{SiO}_2$ -Geh. des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf 0,1% u. weniger reduziert. Aus der Lsg. erhält man das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  in die Lösung. Mit dieser Meth. erhält man ca. 95% der in dem Ausgangsmaterial vorkommenden Tonerde. Besprochen wird in diesem Zusammenhang die Theorie der Entkieselung mittels Sodalith. — Bei dem zweiten Prozeß wird der feingemahlene Bauxit mit einer  $\text{NaOH}$ - u.  $\text{NaCl}$ -enthaltenden Lsg. entweder bei Atmosphärendruck gekocht oder bei höheren Drucken u. Tempp. extrahiert. Nach Abschluß der Erhitzung wird die Mischung filtriert u. der Rückstand mit W. oder einer Salzlsg. gewaschen. Aus dem Extrakt wird  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  in Ggw. von etwas Gibbsit ausgefällt. Aus dem Rückstand wird das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach dem zuerst beschriebenen Prozeß erhalten. Die Ausbeute des zweiten Prozesses beträgt über 90% des in den Bauxiten enthaltenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . (J. Res. nat. Bur. Standards 36. 63—105. Jan. 1946.) GOTTFRIED. H 294

\*L. A. Michailowa, A. A. Prjannikow und W. A. Rakowskaja, *Gewinnung von Hydroxylamin*.  $\text{NH}_2\text{OH}$  wird aus wss. Lsg. durch Überführung in ein unlösl. Ketoxim

ausgefällt. Das Ketoxim wird abgetrennt u. das  $\text{NH}_2\text{OH}$  durch Hydrolyse gewonnen. (Russ. P. 64 567, ausg. 30/4. 1945.) ROICK. H 243

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt/M., Oxydative von Ammoniak.** Der Gasstrom wird über einen Edelmetallkontakt geleitet, dem ein Oxydkatalysator, z. B. aus Eisenoxyd, Manganoxyd u./oder Wismutoxyd, nachgeschaltet ist. Zwischen den beiden Kontakten ist eine Filterschicht, z. B. aus Quarzwolle oder Asbest, angebracht, die ungünstige Rückwirkungen des Oxydkatalysators oder eines seiner flüchtigen Bestandteile auf den davor liegenden Edelmetallkontakt verhindert u. mit dem Gasstrom mitgerissene feinste Teilchen des Edelmetalls festhält, wodurch dieses in einfacher Weise wieder gewonnen werden kann. (Schwz. P. 234 345 vom 19/2. 1943, ausg. 3/1. 1945. D. Prior. 24/4. 1942.) DUTTENHÖFER. H 243

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt/Main, Überführung von Ammoniak in Stickoxyde.** Dem Kontaktkessel (I) ist ein zur Aufnahme von Reaktionswärme aus den Verbrennungsgasen dienender Zwangsumlaufkessel (II) nachgeschaltet. In einem zwischen I u. II befindlichen, ebenfalls von den Gasen durchströmten Raum ist ein Siederohrsyst., das vom II gespeist wird, derart angeordnet, daß die Wand dieses Raumes gekühlt wird. Ein Teil der Siederohre ist unterhalb der Unterlage der Kontaktkörper angeordnet, um diese zu kühlen. (Schwz. P. 240 786 vom 12/11. 1942, ausg. 16/5. 1946. D. Prior. 24/12. 1941 u. 28/7. 1942.) BRÄUNINGER. H 243

**Air Reduction Co., New York, übert. von Frederick R. Balcar, Stamford, Conn., V. St. A., Chlorherstellung durch Oxydation von Chlorwasserstoff.** Zwecks Beschleunigung der Rk.  $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  finden Katalysatorenkügelchen Verwendung. Zur Herst. derselben werden Bimssteinstücke oder Diatomeerde in eine Lsg. von Chloriden, Sulfaten oder Nitraten der seltenen Erdmetalle eingeweicht. Darauf wird unter Umrühren eine Ammoniak-, NaOH- oder KOH-Lsg. zugefügt. Die sich ergebende Mischung wird getrocknet u. auf Reaktionstemp. gebracht. Dann wird Kupferchlorid dazu gemischt, u. die M. wird zu Kügelchen gepreßt. Im Durchschnitt enthält die Katalysatormasse 1 bis 5 Gew.-% Kupferchlorid u. 10—60 Gew.-% Verb. der seltenen Erdmetalle. In einem Reaktionsraum werden nun diese Kügelchen eingebracht u. HCl zusammen mit  $\text{O}_2$  eingeleitet. Die Einleitung erfolgt derart, daß ca. 30 ft.<sup>3</sup>  $\text{O}_2$  u. 12 ft.<sup>3</sup> HCl pro Std. einströmen. Die Reaktionstemp. kann zwischen 300° u. 800° liegen. Das Reaktionsprod. wird mit verd. HCl ausgewaschen, um etwa nicht umgesetzten HCl u. eine kleine Menge Chlor abzutrennen. Die Wasch-Fl. wird im Gegenstrom zu den Dämpfen geführt, die durch Erhitzen der Fl. nach der Berührung mit dem Reaktionsprod. erzeugt worden sind. Der Chlorwasserstoff, der zum Teil noch mit Chlor reagierende Verunreinigungen enthält, wird unterhalb des Niveaus, bei dem die Wasch-Fl. eingeführt wird, zur Berührung mit Fl. u. Dämpfen eingeleitet, so daß das Chlor in der Wasch-Fl. mit den Verunreinigungen im Chlorwasserstoff zu reagieren vermag. Der Dampf des ausströmenden Chlorwasserstoffes wird dann kondensiert, u. der feuchtigkeitsfreie Chlorwasserstoff wird der katalyt. Oxydation zugeführt. Das durch die Oxydation erhaltene Chlor wird aus einer Absorptionsvorr. in ziemlich reinem Zustande abgenommen. (A. P. 2 312 952 vom 26/4. 1941, ausg. 2/3. 1943.) BEWERSDORF. H 247

**Stauffer Chemical Co., übert. von Albert C. Mohr, Berkeley, Calif., V. St. A., Herstellung von wasserfreiem Chlorwasserstoff.** In eine senkrechtstehende Rektifizierkolonne mit zahlreichen Böden wird von oben 98% ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingeleitet u. in der Mitte handelsübliche konz. HCl mit 31,45% HCl, die auf 215° F erwärmt ist. Dann fließt unten 68% ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ab u. oben HCl-Gas mit 0,005% Wasser. Dieses wird zur Befreiung von den letzten Resten von W. u. mitgerissenen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Spuren durch Überleiten über granuliertes  $\text{AlCl}_3$  befreit, das auf Siebböden ausgebreitet ist. Das absol. trockne Gas wird dann unter Druck verflüssigt. Zur Herst. von 2000 lbs. wasserfreiem HCl braucht man bei diesem Verf. 9500 lbs. 98% ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . (A. P. 2 367 301 vom 29/5. 1942, ausg. 16/1. 1945.) KALIX. H 247

**\*Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada, Ltd., und Arthur Abbey, Apparat für die Herstellung von wasserfreiem Metallchloriden.** Der App. ist bes. für die Herst. von prakt. reinem, wasserfreiem  $\text{MgCl}_2$  durch Chlorierung von MgO geeignet. (E. P. 574 771, ausg. 21/1. 1946.) ROICK. H 247

**Mathieson Alkali Works, V. St. A., Gewinnung von Chlordioxyd aus Chloraten.** Ein Alkali- oder Erdalkalichlorat wird zusammen mit der äquivalenten Menge eines Persulfats  $+ \text{H}_2\text{SO}_4$  oder mit  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  auf Temp. unter 50° erwärmt, wobei reines (Cl-freies)  $\text{ClO}_2$  wahrscheinlich nach der Gleichung  $2\text{HClO}_3 + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{ClO}_2 + \text{O}_2$  entsteht, wenn möglichst konz. Lsg. angewandt werden. Man tropft z. B. eine nahezu gesätt. Lsg. äquivalenter Mengen von Perchlorat u. Persulfat in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder umgekehrt. Während der Rk. wird in das Gemisch dauernd soviel Luft eingeleitet, daß der Partialdruck von  $\text{ClO}_2$  stets weniger als 100 mm Hg beträgt. Unter diesen Bedingungen

werden 98,6% Chlorat in  $\text{ClO}_2$  umgewandelt. (F. P. 916 707 vom 31/10. 1945, ausg. 13/12. 1946. A. Prior. 26/9. 1941.) KALIX. H 247

**Société Bretonne de Produits Chimiques et Pharmaceutiques**, Frankreich, *Gewinnung von Jod aus Meerespflanzen*. Aus den nach bekannten Verf. aus dem Pflanzenmaterial gewonnenen Jodidlsg. wird  $\text{J}_2$  in Ggw. der 10fachen Menge eines spezif. Absorptionsmittels, z. B. Stärke, oder stärkehalt. Prodd., wie Kartoffelschnitzel oder Kastanienmehl, ausgefällt u. anschließend aus den Adsorptionsverbb. wieder abgespalten. Als Fällungsmittel verwendet man z. B.  $\text{Cl}_2$ , Hypochlorite, oder Chlorate u. Nitrite mit Säuren u. läßt sie in 2—3fachem Überschuß ca. 2—3 Std. einwirken. Zur Abspaltung von  $\text{J}_2$  aus den Adsorptionsverbb. wird die Stärke verzuckert oder zu Oxalsäure oxydiert oder, um sie unverändert zu lassen u. in dem Verf. wieder benutzbar zu machen, mit 10% ig. KOH oder NaOH, mit Thiosulfat oder Sulfid extrahiert. (F. P. 897 641 vom 22/4. 1943, ausg. 27/3. 1945.) KALIX. H 249

**Arthur B. Menefee**, Cumberstone, Md., und **Herbert H. Greger**, Washington, D. C., V. St. A., *Entfärben von Schwefel*. Schwefel, der durch organ. Substanz verfärbt ist, versetzt man in geschmolzener Form mit 0,55—2,5% eines inakt. Absorptionsmittels, wie Kieselsäure. Man gibt dann 1,25—4% 98% ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu u. rührt die M. solange, bis sich knötchenförmige derbe Stücke des Absorptionsmittels bilden, die ein ausgezeichnetes Filtriermittel für den Schwefel darstellen, der durch die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vollständig entfärbt worden ist. (A. P. 2 385 527 vom 21/3. 1941, ausg. 25/9. 1945.) M. F. MÜLLER. H 253

**Krebs & Co.**, Zürich (Erfinder: **Alfred Suter**, Bern), Schweiz, *Herstellung von Alkalisulfiden*. Bei der Chloralkalielektrolyse anfallender  $\text{H}_2$  wird in einer besonderen App. auf  $\text{H}_2\text{S}$  verarbeitet, letzterer sodann auf das durch die Elektrolyse gleichzeitig erzeugte Alkalihydroxyd zur Einw. gebracht. Es kann unmittelbar ein von Verunreinigungen freies, festes Reaktionsprod. der Zus.  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  erhalten werden. (Schwz. P. 236 012 vom 29/5. 1942, ausg. 16/5. 1945.) BRÄUNGER. H 253

**Dow Chemical Co.**, Midland, Mich., V. St. A., übert. von: **George W. Hooker**, **Stephen C. Stowe** und **Lewis R. Drake**, Midland, *Gewinnung von Schwefeldioxyd*.  $\text{SO}_2$  kann aus Gemischen durch eine Fl. extrahiert werden, die im wesentlichen aus einem Hydrothio-

phenedioxyd der allg. Zus.  $\text{R}' \cdot \text{CH} \cdot \text{CHR}' \cdot \text{CRR}' \cdot \text{CHR}' \cdot \text{SO}_2$  besteht, wobei R H oder niedrige Alkoxyreste, R' H oder niedrige Alkylreste bedeuten u. weniger als 3 Alkylreste mit dem Kern verbunden sind. Solche  $\text{SO}_2$  extrahierenden Mittel können sein: *Tetrahydrothiophen-*, *2-Methyltetrahydrothiophen-*, *3-Methyltetrahydrothiophen-*, *3-Äthoxytetrahydrothiophen-*, *3,4-Dimethyltetrahydrothiophen-*, *3-Butyltetrahydrothiophen-*, *3-Propoxytetrahydrothiophen-*, *3-Isopropoxytetrahydrothiophen-* u. *3-Butoxytetrahydrothiophen-1,1-dioxyd*. Nach der Extraktion wird  $\text{SO}_2$  aus der Fl. durch Erhitzen freigemacht. (A. P. 2 385 704 vom 22/1. 1942, ausg. 25/9. 1945.) M. F. MÜLLER. H 253

**Elizabeth F. Moyer**, Lake Forest, Ill., V. St. A., *Fein verteilte Kieselsäure*. Eine wss. 10% ig. Na-Silicatlg. gießt man bei ca. 130° F. unter schnellem Rühren in ein Gemisch von 800  $\text{cm}^3$   $\text{CH}_3\text{OH}$  u. 100  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{O}$ , um eine Suspension von fein verteilten Na-Silicat-kügelchen zu erhalten. Diese Suspension wird dann neutralisiert u., vorteilhaft mit  $\text{CO}_2$ , schwach sauer gemacht, um eine Suspension von Kieselsäure zu erhalten. Man filtriert, wäscht mit verd.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , trocknet u. mahlt. Zur kontinuierlichen Gestaltung des Verfahrens kann das  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u. der  $\text{CH}_3\text{OH}$  zurückgewonnen u. wiederverwendet werden. (A. P. 2 386 337 vom 25/10. 1941, ausg. 9/10. 1945.) M. F. MÜLLER. H 261

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung beständiger Lösungen von NiCN*. Stabile Lsgg. von Doppelverbb. von NiCN können aus Doppelverbb. von  $\text{Ni}(\text{CN})_2$  durch Red. u. Bindung des freiwerdenden CN an nichtoxydierend wirkende Schwermetalle gewonnen werden. Als Ausgangsprodd. verwendet man Alkali- oder Erdalkali-doppelcyanide von  $\text{Ni}^{2+}$ ; geeignete Schwermetallverbb., die mit dem freien CN reagieren, sind z. B. Fe-, Mn-, Zn-Verbb. oder Ni-Verbb. außer den Doppelcyaniden sind dazu verwendbar, z. B.  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  u.  $\text{Ni}(\text{CN})_2$ . Die Schwermetalle müssen mindestens in der Menge zugesetzt werden, die zur Bindung des gesamten freiwerdenden CN nötig ist, ein Überschuß ist unschädlich. Es können auch unlösl. Verbb. in Form von Suspensionen verwendet werden. Die Red. wird in stark alkal. Lsg. mit Hilfe von *Na-Amalgam*, *Na-Hypophosphit*, *Na-Hyposulfid* oder *elektrolyt.* durchgeführt. Zur prakt. Ausführung des Verf. benutzt man z. B. einen Elektrolysentrog, der, durch Kunstharzdiaphragmen voneinander getrennt, eine mittlere Zelle von 6—7 Liter Inhalt mit Rührwerk u. Kühlschlange u. an beiden Seiten anschließend 2 Zellen von 0,5 Liter Inhalt besitzt. In der mittleren befinden sich 2 Ni-Blech-Kathoden von 330  $\text{qcm}$  Oberfläche u. die zu reduzierende Lsg., in den Seitenzellen C-Anoden u. eine 10% ig. KOH- oder NaOH-Lösung. Die Ni-Lsg. wird durch

Auflösen von 300 g NaOH u. 1 kg Na<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub> in 6 Liter W. u. Zugabe von einer Suspension von 40 g Fe-Oxydhydrat hergestellt u. 10 Stdn. mit 0,02 Amp/qdm Stromdichte elektrolisiert. Die entstehende rote Lsg. enthält im Liter 7 g Ni. u. hält sich 3 Tage unverändert, während der Ni.-Geh. einer ohne Schwermetallzusatz reduzierenden Lsg. am 3. Tage nur noch 1,7 g beträgt. (F. P. 898 044 vom 14/9. 1943, ausg. 9/4. 1945. D. Prior 23/9. 1942.) KALIX. H 356

## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

—, *Die Eigenschaften von Einschmelzgläsern*. Physikal. u. chem. Übersicht mit Tabellen über 6 Einschmelzgläser der Typen GH1, GS1, GS3, GS4, GW1, GW2. (Engineering 158. 495—96. 22/12. 1944.) SCHÜTZ. 6200

Corning Glass Works, Corning, N. Y., V. St. A. (Erfinder: H. R. Lillie und W. W. Shaver), *Erhöhung der Viscosität von Glasgegenständen, die schnell gekühlt werden*. Auch beim schnellen Abkühlen von Gläsern verändert sich die Struktur der Gläser in unerwünschter Weise. Man erteilt daher den Gläsern zunächst eine zu hohe Viscosität u. damit Festigkeit durch hohes Erhitzen u. unterwirft die Gläser anschließend einer 2. Erhitzung, um den unerwünschten Überschuß an Viscosität zu entfernen. Hierzu werden die Gläser kurze Zeit auf eine Temp. unterhalb der Spannungstemp., aber höher als die maximale Verwendungstemp. erhitzt. Vorteilhaft soll die Temp. der 2. Erhitzung ca. 175° unter der Spannungstemp. liegen. (Schwed. P. 123 446 vom 23/12. 1936, ausg. 30/11. 1948. A. Prior. 30/12. 1935.) J. SCHMIDT. 6201

\* Anglo-Iranian Oil Co., Ltd., Eric W. M. Fawcett und Thomas W. I. Riches, *Befestigen von Metallen auf Gegenständen aus Glas oder aus keramischem Material*. Man erzeugt auf der Metalloberfläche, die mit den genannten Werkstoffen verbunden werden soll, eine haftende Oxydschicht u. behandelt diesen Überzug mit einer Lsg. eines nicht Fe-haltigen Metallborates, um die Oxydschicht in einen Boratüberzug umzuwandeln. Hierauf wird die feste Verb. des Metalls unter Vermittlung von geschmolzenem Glas bewirkt. (E. P. 558 202, ausg. 24/12. 1943.) SCHWEGTEN. 6201

„Patelhold“ Patentverwertungs- & Elektro-Holding Akt.-Ges., Glarus, Schweiz, *Vakuumdichte Verbindung eines keramischen Körpers mit einem zweiten Körper*. Die Verb. findet durch ein Lot statt aus mindestens 2 Legierungskomponenten, z. B. Ag u. Cu, wobei der keram. Körper mit einer Lötunterlage, z. B. Pt, versehen ist. Das Lot soll sich derart zum Metall der Lötunterlage verhalten, daß durch das Metall der Unterlage eine Komponente, z. B. Cu, aus dem Lot herauslegiert wird. Hierdurch wird eine Schmelzpunkterhöhung der Lotlegierung bewirkt, so daß die an der Berührungsfläche zwischen Lot u. Lötunterlage entstehende Zwischenschicht bei einer höheren Temp. als das Lot erstarrt u. damit die Lötunterlage von weiterem Einfl. des noch fl. Lotes schützt. Dadurch wird die Zerstörung der Lötunterlage vermieden. (Schwz. P. 242 550 vom 16/3. 1944, ausg. 1/10. 1946.) REINHART. 6207

Veitscher Magnesitwerke Akt.-Ges., Wien, Österreich, *Feuerfeste Masse*. Zur Auskleidung der Sinterzone von Drehrohröfen eignet sich bes. eine M., die über 40% Magnesit in einer Körnung bei ca. 15 mm, Schamotte in einer Korngröße von 0—2 mm, Wasserglas u. gegebenenfalls Eisendrehspäne enthält. Diese Auskleidung ist temperaturwechselbeständig u. feuerfest. (Schwz. P. 235 972 vom 18/7. 1942, ausg. 1/5. 1945. D. Prior. 21/10. 1940.) REINHART. 6219

Soe. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint Gobain, Chauny et Cirey, Paris, Frankreich, *Feuerfeste Erzeugnisse*. Körner aus geschmolzenen feuerfesten Stoffen, die in n. Weise aus dem Schmelzzustand erstarrt sind, werden mit feinkörnigen, aus dem Schmelzfluß erstarrten Bindebestandteilen gemischt, deren glasige Phase eine höhere Feuerfestigkeit aufweist als die der Körner. Die feinen Bestandteile können entweder aus Schmelzen anderer Zus. stammen als die Körner oder durch Feinmahlen von Körnern einer Schmelze hergestellt sein, deren glasige Phase durch Abschrecken der Schmelze an Bestandteilen mit hoher Feuerfestigkeit angereichert ist. Z. B. können die Körner aus Korund u. Mullit, das Feine aus Korund u. Zirkon bestehen, oder die Körner aus Korund u. Mullit u. das Feine aus einer Schmelze derselben Zus., die abgeschreckt worden ist. (Schwz. P. 234 321 vom 4/7. 1942, ausg. 16/1. 1945. F. Prior. 9/7. 1941.) REINHART. 6219

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt/M., *Feuerfeste Gegenstände*. Feuerfestes Leichtmetalloxyd, wie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder MgO, oder deren Gemenge werden mit einem kiesel-säurehaltigen Bindemittel versetzt, das außer SiO<sub>2</sub> keine die Feuerfestigkeit der Oxyde beeinträchtigende Bestandteile enthält. Die aus der M. geformten Gegenstände werden, gegebenenfalls nach dem Brennen, mit einer magnesiumhaltigen Al-Schmelze bei einer zur

Entkieselung mindestens der Oberflächenschichten ausreichenden Temp. von 900—1200° behandelt. Dabei wird SiO<sub>2</sub> red. u. das Si von der Legierung aufgenommen. Das entstandene Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder MgO wird in die Oberfläche der Gegenstände aufgenommen. (Schwz. P. 237 345 vom 24/9. 1942, ausg. 1/8. 1945. D. Prior. 22/5. 1941.) REINHART. 6219

**Steinzeugfabrik Embrach Akt.-Ges. für Kanalisation und chemische Industrie, Embrach, Zürich, Schweiz, Keramische Formkörper.** Zerkleinertes Si oder dessen Legierungen, die wenigstens zum Teil durch Oxydation mit einer schützenden Oxydhaut überzogen sind, werden mit wenigstens einem Tonerdesilicat, aus der Gruppe der Halloysite oder Pyrophyllite, u. wenigstens einem keram. Flußmittel zu keram. Massen verarbeitet, geformt u. gebrannt. Das Feinkorn in der M. wird zweckmäßig aus SiC, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gebildet. Als Flußmittel werden Mg-Verbb. gegebenenfalls neben anderen gebräuchlichen Flußmitteln verwendet. Durch diese Maßnahme sollen gut wärmeleitende, spannungs- u. haarrißfreie Erzeugnisse erhalten werden. (Schwz. P. 237 344 vom 13/6. 1942, ausg. 3/12. 1945.) REINHART. 6219

**Veitscher Magnesitwerke Akt.-Ges., Wien, Österreich, Ausmauerung für Zementdrehöfen.** Die Öfen werden mit einem hochbas. Futter, z. B. Magnesitsteinen, versehen u. die Innenfläche mit einem Mörtel überzogen, der aus 40—60 (%) Magnesitmehl, 5 bis 30 Eisenspänen, 10—30 Schamottmehl u. Wasserglas besteht. Diese Mörtelschicht regt zur Bldg. einer Zementkruste an, welche die übrige Ausmauerung gegen den Angriff des Zements schützt. (Schwz. P. 236 723 vom 9/4. 1943, ausg. 2/7. 1945. D. Prior. 27/4. 1942.) REINHART. 6223

**Beat Hilti, Schaan, Lichtenstein, und Alois Huwyler, Zürich, Schweiz, Abbindebeschleunigungsmittel für Zement,** bestehend aus einem Gemisch aus AlCl<sub>3</sub> (I), CaCl<sub>2</sub> (II), KNO<sub>3</sub> (III), Na<sub>2</sub>- oder K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (IV), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (V), Meersalz (VI) u. W. (VII). Beispiel: 0,115—0,225 (%) wasserfreies I, 20—30 techn. 80—85 % ig. II, 0,205—0,335 III, 0,290 bis 0,385 IV, 0,210—0,290 V, 0,145—0,200 VI u. 62—83 VII. (Schwz. P. 251 325 vom 14/3. 1946, ausg. 16/7. 1946.) HANS HOFFMANN. 6223

**Soc. An. des Ciments Luxembourgeois, Luxemburg, Luxemburg, Wasserdichter Zement.** Vor dem Vermahlen von Zement wird dem zu vermahlenden Gut eine Mischung aus einer glycerinfreien Ca-Seife u. einer unlösl. Ca-Verb. in Mengen von 1—4% zugesetzt. Diese Mischung wird z. B. in der Weise hergestellt, daß eine glycerinfreie Fettsäure mit ungelöschtem Kalk verseift wird, worauf der überschüssige Kalk durch Carbonisieren in CaCO<sub>3</sub> übergeführt wird. (Schwz. P. 233 792 vom 20/10. 1941, ausg. 1/12. 1944. Luxemburg. Prior. 9/12. 1939.) HANS HOFFMANN. 6223

**Mikael Vogel-Jørgensen, Kopenhagen, Dänemark, Verbesserung der Eigenschaften von Zementen, die bei der Durchführung metallurgischer Prozesse gewonnen werden.** Wenigstens ein Teil der in dem Bindemittel enthaltenen oxydierbaren Beimischungen, z. B. Fe, C, S oder dgl. wird durch Oxydation unschädlich gemacht. Freie Metalle können vor Durchführung der Oxydation entfernt werden. — Abbildung. (Schwz. P. 234 318 vom 20/5. 1941, ausg. 1/2. 1945. F. Prior. 21/5. u. 9/12. 1940.) HANS HOFFMANN. 6223

**General Electric Co., New York, N. Y., übert. von: Thomas D. Calligan, Pittsfield, Mass., V. St. A., Verbesserung von Asbestfasern.** Asbest oder andere hydratisierte Silicate, wie Bentonit oder Kaolin, in rohem oder (mit oder ohne Anwendung von Ton) geschichtetem Zustande erhalten durch Behandlung mit SiCl<sub>4</sub> oder TiCl<sub>4</sub> besondere Festigkeit u. a. verbesserte Eigenschaften. Das SiCl<sub>4</sub> oder TiCl<sub>4</sub> reagiert mit den OH-Gruppen des Asbestes. Es findet eine Kondensation unter Bldg. längerer Ketten statt. Die Asbestfasern werden z. B. in eine Lsg. von SiCl<sub>4</sub> oder TiCl<sub>4</sub> in Tetrachlorkohlenstoff eingetaucht. Sie werden dann in einem Luftofen bei ca. 100—200° getrocknet. Mittels eines Papierstamplers werden dann die Fasern in W. gleichmäßig verteilt. 150 (Gewichtsteile) mit SiCl<sub>4</sub> behandelte Asbestfasern werden dann mit 150 einer 20% ig. Dispersion aus Bentonit innig vermischt. Es wird genügend W. hinzugefügt, um eine Suspension von 1 Liter W. mit ca. nur 0,72 Anteilen Festbestandteile zu erhalten. Zu dieser wss. Suspension werden 15 Teile einer 7,5% ig. Lsg. von Kupferacetat zugefügt, welche die Ausflockung des Bentonits verursacht u. einen Nd. des Bentonits auf den Asbestfasern bewirkt. Geschichtetes Material wird analog der Papierherst. in einer Papierherstellungsvorr. behandelt. Die so behandelten Asbestfasern weisen wesentlich verbesserte Eigg. auf. So erhöht sich die Zugfestigkeit von 700 bei unbehandelten Fasern auf 1900, die dielekt. Festigkeit von 260 auf 300 u. die ELMERDORF-Zerreißfestigkeit von 5 auf 7. Es kann im Anschluß an die Verbesserungsbehandlung noch die übliche Weiterverarbeitung mit Anstrich, Imprägnierung, Glasieren usw. erfolgen. (A. P. 2 394 040 vom 3/9. 1943, ausg. 5/2. 1946.) BEWERSDORF. 6235

**Turner and Newall Ltd., Spotland, Rochdall, übert. von: John Arthur Cann, Bickley, England, Verfahren zur Herstellung von Asbestzementrohren.** An Stelle der Verwendung von 2 Dornen bei der Herst. von Asbestzementrohren wird das Rohr auf dem Dorn, auf



dem es hergestellt worden ist, auch abgedunden u. getrocknet. Ein hölzerner Dorn wird mit einer Asbestzementschicht überzogen, die nach kurzer Anfangsabbindung auf dem Dorn etwas gelockert wird. Auf dem gleichen Dorn wird das etwas vom Dorn gelöste noch plast. Rohr in eine Wärmekammer zum Abbinden gebracht, in der eine feuchte Luftatmosphäre von ca. 125° F (52° C) vorherrscht. Der Dorn wird während der Abbindezeit langsam gedreht. Das Abbinden wird durch Hitze beschleunigt, die Zeit beträgt in der feuchtwarmen Atmosphäre ca. 1 Stunde. Nach dem Abbinden wird das Rohr von dem Dorn entfernt. (A. P. 2 377 480 vom 23/5. 1941, ausg. 5/6. 1945. E. Prior. 27/5. 1940.) BEWEBSDORF. 6235

## VII. Agrikulturrehemie. Schädlingsbekämpfung.

M. H. Moore, *Bakterieller Krebs und Blattfleckenkrankheit von Pflaume und Kirsche*. Bewährt haben sich gegen die genannten Obstbaumkrankheiten Herbstspritzungen mit Bordeauxbrühe (10:15:100) u. Frühjahrsspritzungen in der Stärke 6:9:100. (Annu. Rep., East Malling Res. Stat., East Malling, Kent 33. 134—37. 1945.) GRIMME. 6312

A. E. W. Boyd, *Stimulierung des Larvenstadiums von Heterodera Schachtii Schmidt durch gewisse Konzentrationen von Silberverbindungen*. Verss. mit verschied. Konz. (0,05 bis 0,001%) von organ. Ag-Verbb. (Proteinat, Lactat u. Benzoat) ergaben eine ausgesprochene Stimulierung des Schlüpfens der Larven aus den Cysten, wenn die Behandlung nur kurze Zeit gedauert hatte. Eine längere Einw. der Ag-Lsg. dagegen wirkte direkt schädlich. (Ann. appl. Biol. 30. 161—63. Aug. 1943. Glasgow.) GRIMME. 6312

H. W. Miles, V. E. Henderson und M. Miles, *Feldversuche über das Kartoffelwurzelälchen, Heterodera rostochiensis Wollenweber. 1938—40*. Bericht über die Verwendung von Gaswasser, Calciumcyanamid u. Calciumchloracetat zur Bekämpfung von Kartoffelwurzelälchen im Freiland. Gaswasser wirkt in gewissem Grade bodensterilisierend u. wachstumsfördernd, Calciumcyanamid ist ein ausgesprochener N-Dünger u. wirkt giftig auf die Älchen, Calciumchloracetat ist fast ohne Düngerwrkg., wirkt aber merklich schädigend auf den Schädling. Die über 3 Jahre sich erstreckenden Verss. ergaben keine eindeutigen Resultate in bezug auf Schädlingsvernichtung, Kartoffelwachstum u. Erntehöhe. (Ann. appl. Biol. 30. 151—57. Aug. 1943. Manchester.) GRIMME. 6312

W. Tomaszewski, *Ergebnisse der Reichsprüfung arsenfreier Schädlingsbekämpfungsmittel im Ackerbau*. Bericht über Verss. mit Staub-Gesarol u. Spritz-Gesarol bei Rapsglanzkäfer, Erdflöhe, Kartoffelkäfer, Kohlweißlingsraupen, Kümmelmottenraupen, Grasculenraupen, Wiesenschnakenlarven u. Blattläusen. Die Wirkungen waren gut. (Reichs-Pflanzenschutzbl. 2. 12—13. Jan. 1944.) GRIMME. 6312

H. Thiem, *Ergebnisse der Reichsprüfung arsenfreier Schädlingsbekämpfungsmittel im Obstbau*. Bericht über Verss. mit Gesarol-Spritzmitteln u. ähnlich wirksamen Spritzmitteln (alle 1% ig.) zur Bekämpfung der Raupen des Schwammspinners, des Ringelspinners, des Goldafters, des kleinen Frostspanners u. des Apfelwicklers. Auch auf Maikäfer erstreckten sich die Verss. sowie auf die verschied. Stecher (Apfelblüten-, Birnenknospen-, Erdbeerstengel-) u. Pflaumenbohrer. Außerdem wurde mit Gesarol-Stäubungen gearbeitet. Wegen der höheren Giftkonz. wirkten die Stäube noch besser als die Spritzmittel. Zur Blattlausbekämpfung bewährte sich Gesapon (Gesarol emulgiert) in 0,5—1% iger Lösung. (Reichs-Pflanzenschutzbl. 2. 13—16. Jan. 1944. Heidelberg-Wiesloch.) GRIMME. 6312

F. Stellwaag, *Ergebnisse der Reichsprüfung arsenfreier Schädlingsbekämpfungsmittel im Weinbau*. Bericht über Verss. mit Gesarol u. Präp. ähnlicher Wrkg.; gute Erfolge gegen Heu- u. Sauerwurm, Springwurm, Rebstichler u. Junikäfer. (Reichs-Pflanzenschutzbl. 2. 16—20. Jan. 1944. Geisenheim a. Rh.) GRIMME. 6312

J. T. Martin, *Das Problem der Bewertung rotenonhaltiger Pflanzen. 5. Mitt. Die relative Giftigkeit verschiedener Derrisarten*. Bei den Verss. wurden die gemahlenen Wurzeln 6 Stdn. lang im Soxhlet mit Ae. extrahiert, der ätherfreie Extrakt in absol. A. gelöst u. diese Lsg. mit 0,5% iger wss. Saponinlsg. auf die Versuchsstärke eingestellt. In den Verss. eingestellt wurden Derris elliptica u. D. malaccensis, von jeder 2 Varietäten. Als Versuchstiere dienten Blattläuse (*Aphis rumicis* bzw. *Oryzaephilus surinamensis*). Bei der Best. der relativen Giftigkeit ergaben sich folgende Grade: D. malaccensis (Kintawurzel) 4,19, D. elliptica (Sarawuk creping) 5,26, D. malaccensis (Sarawuk) 6,91, D. elliptica (Changi) 10,55, somit Verhältnisse von 1:1,31:1,76:2,66. — Im Original vergleichende Giftigkeitsverss. nach den verschied. Methoden des Schrifttums. (Ann. appl. Biol. 27. 274—94. Mai 1940. Harpenden, Herts.) GRIMME. 6312

W. A. L. David und P. Bracey, *Aktivierung der Pyrethrine in Fliegen-spritzmitteln*. Die Verss. wurden ausgeführt mit *Aedes aegypti* bei 28° u. 70% relativer Feuchtigkeit in Sprühmengen von 0,5 oz./1000 cu. ft. Verwendet wurden 0,05% iger Pyrethrinlsgg. mit gewissen Zusätzen von Schmieröl, Sesamöl u. Sesamin. Der Zusatz von 0,2% Sesamin

bewirkte eine beträchtliche Steigerung der Abtötungswirkung. (Nature [London] 153. 594 bis 95. 13/5. 1944. London, School of Hyg. and Trop. Med.) GRIMME. 6312

E. A. Parkin und A. A. Green, *Aktivierung von Pyrethrinen durch Sesamol*. An Hausfliegen wird die akut tödliche Wrkg. von *Pyrethrin*-Nebeln innerhalb 10 Min. Exposition u. danach der weitere Abtötungs-%-Satz innerhalb 24 Stdn. nach Entfernung der Tiere aus der Versuchskammer ermittelt. *Pyrethrin* wurde jeweils 0,05%ig., die verschied. Zusätze zu den Sprays 5,0%ig angewendet. *Schmieröl*, *medizinisches Paraffin* u. *Oleinsäure* hatten keinen Einfl. auf die Toxizität, wohl aber in wechselndem Maße verschied. Sorten von *Sesamol*. Es ergab sich eine Beziehung zum *Sesamin*-Geh. der verwendeten Öle. *Sesamin*-freies Öl hatte auch eine geringe Wrkg., die auf begünstigende unbekannte Beistoffe bezogen wird. Die von DAVID u. BRACEY (vgl. Nature [London] 153. [1944.] 594) an *Aedes aegypti* gewonnenen Ergebnisse sind nicht ohne weiteres auf die Hausfliege zu übertragen. (Nature [London] 154. 16—17. 1/7. 1944. Slough, Bucks., Pest Infestat. Labor.) JUNKMANN. 6312

F. Tattersfield und C. Potter, *Insekticide Eigenschaften einiger Annonarten und einer indischen Abart von Mundulea sericea* („Supli“). Bericht über Verss. mit alkoh. Extrakten aus Saat, Wurzel, Blättern u. Stengel von *Annona muricata*, *A. palustris*, *A. reticulata* u. *A. squamosa* sowie von *Mundulea sericea* an Blattläusen. Die Spritzlsgg. wurden durch Verdünnung der Extrakte mit 0,5%ig. wss. Saponinlsg. hergestellt. Alle Pflanzen zeigten gute, *A. reticulata* die beste Wrkg. als Kontaktinsekticide. (Ann. appl. Biol. 27. 262—73. Mai 1940. Harpenden, Herts.) GRIMME. 6312

Philippe Léon Joseph Planquaert, Fürstentum Monaco, *Mineraldünger*. Als Grundstoff wird feinpulvriger Naturphosphat, nicht Superphosphat verwendet u. durch Zusätze der  $p_H$ -Wert der Mischung so geregelt, daß er gleich dem des zu düngenden Bodens, bzw. dem optimalen Wert für das Wachstum der kultivierten Pflanzen ist. Für  $p_H$ -Werte von 4,9—5,6 verwendet man z. B. ein Gemisch aus  $Ca_3(PO_4)_2 + NH_4NO_3 + K_2(PO_4)_2$ ; für  $p_H = 6,9—7,3$  ein solches aus  $Ca_3(PO_4)_2 + NH_4NO_3 + KHCO_3$ ; für  $p_H = 7,5—8,0$  ein solches aus  $Ca_3(PO_4)_2 + Mg_3(PO_4)_2 + KHCO_3 + KNO_3$ . Die Korngröße der Gemische soll höchstens 0,002 mm betragen. (F. P. 911 026 vom 19/1. 1945, ausg. 16/7. 1946.)

KALIX. 6291

L. Nossin, Papelier & Co., Belgien. *Zusätze zu Düngemitteln*. Die Wrkg. von Düngem. Bodenverbesserungsmitteln (wie z. B. Torf usw.) wird erheblich verstärkt, wenn man ihnen 1—2% ihres Gewichts an *Cu-Verbb.* zusetzt. Hierfür sind bes. *Cu*-haltige Schlacken geeignet, weil diese auch etwas  $P_2O_5$  enthalten. Außerdem werden durch diesen Zusatz in großem Umfange Pflanzenkrankheiten verhütet. Es ist vorteilhaft, den *Cu*-Bedarf des zu bearbeitenden Bodens vorher zu ermitteln u. *Cu*-armen Schlacken gegebenenfalls noch etwas *Cu* zuzusetzen. (F. P. 895 471 vom 11/6. 1943, ausg. 25/1. 1945. Belg. Prior. 19/5. 1943.)

KALIX. 6295

Dow Chemical Co., Midland, Mich., übert. von: George S. Avery jr., New London, Conn., V. St. A., *Regelung des Winterschlafs von Bäumen*. Um die Dauer des Winterschlafs von Obstbäumen in Gegenden mit häufigen Spätfrösten um ca. 1 Woche zu verlängern, besprüht man sie mit wss. Lsgg. von aliph. aryl- oder aryloxy-substituierten Säuren, bes. mit solchen von *Aryloxyessig-* u. *-propionsäuren*. Man verwendet dazu Lsgg. von 1—1000 (Teilen) auf 1 Million W. + Netzmittel, vorzugsweise 25—100 auf 1 Million, z. B. ein Gemisch von 99,4 (Teilen) W., 0,01  $\alpha$ -*Naphthylessigsäure* u. 0,05 Laurylsulfat. Ebenso können dazu *Phenyl-* u. *Phenoxyessigsäure*,  $\alpha$ -*Naphthylpropion-* u. *-buttersäure* sowie *Phenylbuttersäure* benutzt werden. (A. P. 2 364 054 vom 23/9. 1940, ausg. 5/12. 1944.)

KALIX. 6297

Stauffer Chemicals Co., übert. von: Albert C. Mohr, Arcadia, Calif., V. St. A., *Verbesserung zu stark alkalischer Böden*. Der saure Schlamm der Erdölraffination wird unter Ausschluß von Luft bei 500—600° F schwach verkocht u. zum Teil entschwefelt, so daß keine KW-stoffreste mehr darin enthalten sind, dafür aber 5—50%  $H_2SO_4$  u. wasserlös. Sulfate. Vor dem Abkühlen werden dem Koks ca. 10% Kaolin, Talkum oder Kieselgur zugesetzt. Das Material wird, wenn nötig, etwas zerkleinert u. auf stark alkal. Böden ausgestreut. (A. P. 2 390 264 vom 5/3. 1943, ausg. 4/12. 1945.)

KALIX. 6305

\* Arzole Vegyészeti Kft., Budapest, *Samendesinfektionsmittel*, bestehend aus dem Hg-Salz der Dithiocarbaminsäure in solcher Menge, daß 2—5% Hg in einem Trockenpulver oder 15—20% Hg in einer Fl. enthalten sind. (Ung. P. 131 335, ausg. 1/3. 1943.)

SCHINDLER. 6313

\* Jenő Fábry, *Insekticid und Samendesinfektionsmittel*. K-, Na- oder Ca-Chlorate wurden mit *KAl*-Sulfat oder  $MgSO_4$  gemischt. Beigegeben wurden ferner 1—10%  $CaO$ ,  $Na_2CO_3$  oder Kaliseife sowie Stärke, Traganth oder Celluloselsg. als Haftmittel. (Ung. P. 123 800, ausg. 15/12. 1941.)

SCHINDLER. 6313

**Dow Chemical Co.**, übert. von: **Clarence L. Moyle**, Midland, Mich., V. St. A., *Schädlingsbekämpfungsmittel* stellen die *Halogenalkyl- u. Halogenacycloalkylester der 4-Cyclohexen-1.2-dicarbonsäure* mit der allg. Formel  $C_6H_8(COOR)_2$  dar. Hierin bedeutet R ein Halogen- oder Cyclohalogenalkyl, dessen an COO gebundenes C-Atom nicht halogeniert ist, R<sub>1</sub> = R oder ein H-Atom. Die Monoester werden durch Rkk. von stöchiometr. Mengen der Säure oder ihres Anhydrids mit Halogenhydrinen (I) in Ggw. eines Katalysators wie p-Phenol- oder Benzolsulfonsäure (II) hergestellt, gemischte Ester durch Rkk. mit verschied. I nacheinander. Als I können verwendet werden: Äthylenchlor-, Äthylenbrom-, Propylenchlor-, Propylenbrom-, Cyclohexenchlor- u. Methylcyclohexenchlorhydrin. Bei 4std. Erhitzen äquimol. Mengen von Säure u. Äthylenchlorhydrin auf 110–125° mit 0,06 Mol II entsteht *4-Cyclohexen-1.2-dicarbonsäuremono-(β-chloräthyl)-ester*, F. 66–68°; bei Anwendung eines 8fachen Überschusses des Hydrins bildet sich *4-Cyclohexen-1.2-dicarbonsäure di-(β-chloräthyl)-ester*, Kp.<sub>7</sub> 185–189°, D.<sup>25</sup> = 1,25, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4933; Ausbeute 84%. Analog werden hergestellt der *Di-(β-chlorisopropyl)-ester*, Kp.<sub>50</sub> 178–188°, D.<sup>25</sup> = 1,18, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4837, der *Di-(β,β'-dichlorisopropyl)-ester*, Kp.<sub>5</sub> 230–240°, D.<sup>25</sup> = 1,32, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5103 u. der *Di-(γ-chlorpropyl)-ester*, F. 74,5–76°. (A. P. 2 384 955 vom 1/10. 1941, aug. 18/9. 1945.)

KALIX. 6313

**Dow Chemical Co.**, Midland, Mich., übert. von: **Frank B. Smith** und **John N. Hansen**, Midland, Mich., V. St. A., *Schädlingsbekämpfungsmittel* stellen Cyclohexylamininderivv. von Polyhalogenphenol dar, die folgende allg. Formel haben:  $(C_6H_{11-x}R_m)_n \cdot NH_{4-n} \cdot O \cdot C_6H_{5-x}Cl_x$ , worin R ein H- oder Halogenatom oder eine Aryl-, Aralkyl-, Cycloalkyl- oder Alkylgruppe mit 1–8 C-Atomen bedeutet, x = 3–5 ist u. m. n. n > 2 sind. Bes. wirksam sind Verb. vom Typus  $(C_6H_{11})_n \cdot NH_{4-n} \cdot O \cdot C_6H_5Cl_x$ . Sie werden durch Rkk. von Cyclohexyl-, Methylcyclohexyl- oder Dicyclohexylaminen mit äquimol. Mengen von Tri-, Tetra- oder Pentachlorphenol in Bzl., Chlorbenzol oder A. bei ca. 40° hergestellt, indem man das Amin portionsweise der erwärmten Phenollsg. zusetzt. Die Verb. fallen dann als Kristalle aus, die in W. u. organ. Lösungsmitteln schwer lös. sind, u. werden mit Bzl. oder Chlorbenzol gewaschen. Auf diese Weise werden z. B. folgende Chlorphenole (I) gewonnen: *Dicyclohexylamino-2.4.5-tri-I*, F. 145°; *Dicyclohexylamino-2.4.6-tri-I*, F. 164,5°, *Dicyclohexylamino-2.3.4.6-tetra-I*, F. 194–195°; *Dicyclohexylaminopenta-I*, F. 221–222°. Als Komponenten können ferner noch folgende Cyclohexylamine (II) verwendet werden: Mono- u. Di-(3-brom-II), Mono- u. Di-(3.5-dimethyl-II), Mono- u. Di-(3-methyl-II), Mono- u. Di-(2-chlor-4-methyl-II), Mono- u. Di-(3-phenyl-II), Mono- u. Di-(2-benzyl-II), Mono- u. Di-(2-äthyl-II), Mono- u. Di-(2.4-di-tert. butyl-II), Mono- u. Di-(4-cyclohexyl-II). Die Verb. werden in Konzentration bis 80° hergestellt u. für den Verbrauch als Verstäubungs- u. Spritzmittel zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen in Konz. von 0,01–5% angewandt. Sie sind absol. unschädlich für die Blätter. (A. P. 2 363 561 vom 15/6. 1940, aug. 28/11. 1944.)

KALIX. 6313

**Commercial Solvents Corp.**, Terre Haute, Ind., V. St. A., übert. von: **Murray Senkus**, *Nitroamine* können durch Umsetzen von 1 Mol eines *1-Nitroalkans* mit 2 Mol des Reaktionsprod. aus HCHO u. einem *prim. Amin* erhalten werden. — Man versetzt 118 (Teile) iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub> unterhalb 25° langsam unter Rühren mit 150 35% ig. wss. HCHO, gibt dann unter Rühren 75 Nitroäthan hinzu, salzt das erhaltene Prod. mit 20 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aus, trennt ab, trocknet u. destilliert. Man erhält in 71% ig. Ausbeute *5-Nitro-2.5.8-trimethyl-3.7-diazanonan*, C<sub>10</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, Kp.<sub>3</sub> 98–100°, D.<sup>20</sup> = 0,9671, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4518. In ähnlicher Weise erhält man: *4-Nitro-4-chlor-1.7-diphenyl-2.6-diazaheptan*, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 74,9°, aus ClCH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>OH; u. *5-Nitro-2.2.5.8-pentamethyl-3.7-diaza-1.9-nonandiol*, C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, F. 125,1°, aus C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> u. dem Reaktionsprod. von HCHO u. H<sub>2</sub>NC-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH. — Die Nitroamine sind wirksame *Schädlingsbekämpfungsmittel* (Spritzmittel) u. finden als Zwischenprod. zum Aufbau anderer organ. Verb. Verwendung. (A. P. 2 381 408 vom 12/4. 1943, aug. 7/8. 1945.)

M. F. MÜLLER. 6313

### VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

**A. P. Woods** und **C. R. Taylor**, *Ergebnisse einer statistischen Auswertungsmethode der Einflußgrößen auf die Produktionshöhe im Siemens-Martin-Stahlwerk*. Nach einem statist. Verf. wird kurvenmäßig die Abhängigkeit der Produktionshöhe (t/Stde.) in SIEMENS-MARTIN-Werken von folgenden Variablen dargestellt: % Erzanteil in der Beschickung; % Kalkanteil in der Beschickung; % Geh. des ersten fl. Metalls; Gesamt-% Geh. an fl. Metall; Gewicht der Gesamtbeschickung; Gewicht von gebranntem Kalk; Gewicht des aufgegebenen Erzes; Gewicht des Zunders pro t fl. Metalls; % S im fl. Metall; % S in der Großpfanne; % C in der Gießpfanne; Beschickungszeit; Ölmenge je Min.; Ofenreife. In der Auswertung der statist. Meth. wird festgestellt, daß das Erz in der Beschickung im Mittel auf ca. 10,4% erhöht, während ihr Kalkanteil bis auf 4,4%

verringert werden kann. Die Beschickungszeit muß möglichst weit verringert werden. Der C-Geh. hat eine derart starke Wrkg. auf die Produktionsgeschwindigkeit, daß die C-Überwachung der Schmelzen noch verbessert werden muß. (Blast Furnace Steel Plant 34. 847—54. 897. 901. Juli 1946. American Rolling Mill Co.) HOCHSTEIN. 6408

W. Geary, *Das heutige basische Herdofenverfahren*. 2. Mitt. *Schmelzpraxis*. Behandelt werden die Herst. u. Instandhaltung der Herdböden, das hierfür in Frage kommende feuerfeste Material u. sein Einfl. auf das Ausbringen u. die Qualität. Es wird festgestellt, daß das Mauerwerk früher stets aus Magnesit bestand, während später vorwiegend Steine aus Dolomit, Chrom u. Chrom-Magnesit Verwendung fanden. Für den Herd wird totgebrannter Magnesit oder Dolomit benutzt. Erwähnt ist auch die in Amerika neuerdings eingeführte Verwendung von plast. Chrom- oder Chrom-Magnesit-Pasten, die auf das Mauerwerk aufgestampft werden. Schließlich wird die Auswahl, Vorbereitung u. Behandlung von Eisen, Schrott, Erz, Kalk u. dgl. erläutert u. auf die Notwendigkeit der Betriebsüberwachung verwiesen. (Metallurgia [Manchester] 26. Nr. 155. 175—78. 1942.)

HABEL. 6408

A. M. Kroner, *Schmelzkontrolle, ihre Entwicklung und der Einfluß einer systematischen Überwachung im basischen Siemens-Martin-Ofen*. Nach einem Rückblick auf frühere Kontrollverf. entwickelt Vf. ein Verf. für eine genaue Einsatzgattung bei Roheisen/Erz- u. Roheisen/Schrott/Erz-Schmelzen. Um einen gewünschten C-Einlauf u. um einigermaßen erwünschte Anfangsschlacken-Zuss. zu erzielen, werden alle Teile des Einsatzes mit Grundfaktoren versehen, zu denen Korrekturfaktoren hinzutreten, welche sich auf den Ofenzustand, kaltes Roheisen u. Kalkstein beziehen. Ein einfaches Rechenverf. führt zu einem Endfaktor, nach dem jeweils die richtigen zuzusetzenden Mengen an fl. Roheisen oder Erz oder Kalk ermittelt u. so der richtige C-Einlauf beim Stahlkochen erzielt wird. (Proc. Conf., nat. Open Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. min. metallurg. Eng. 28. 11—19. 1945.)

MUND. 6408

Charles R. Austin, L. A. Luini und R. W. Lindsay, *Glühstudien an kaltgewalztem Eisen und binären Eisen-Legierungen*. Untersucht wurden das Verh. von verschied. bin. Fe-Legierungen gegenüber einer Spannungshärtung durch Kaltwalzen u. das Verh. der kaltgewalzten Legierungen während des Glühens. Die Angaben werden gemacht für Legierungen von Fe mit Ni, Cr, Co, Si, Mn u. Mo. Diese Legierungen wurden in der Dicke um 5, 20, 40, 75 u. 90% red. u. darauf bei Temp. zwischen 330 u. 760° unter Einhaltung einer konstanten Glühzeit von 1 Stde. bei jeder Temp. geglüht. Der Einfl. der Zeit als Variabler wurde bei einer Temp. von 480° ermittelt. Vergleichsunters. wurden mit unlegiertem Fe in gleicher Weise gemacht. Die Änderungen während des Kaltwalzens u. des Glühens wurden mit VICKERS-Härtemessungen u. mkr. Unters. verfolgt. Die Ergebnisse mit dem unlegierten Fe standen in voller Übereinstimmung mit früheren bekannten Ergebnissen hinsichtlich des Kaltverformungsbetrages, Erholungsprozesses, Kornwachstums u. der Rekristallisation. In den meisten Fällen verhielten sich die bin. Fe-Legierungen hinsichtlich des Kaltwalzens ähnlich wie das unlegierte Fe. Doch traten während des Glühens in ihrem Verh. bedeutende Unterschiede auf, da Mo, Cr u. Mn die Erweichung des kaltverformten Materials nach höheren Temp. verlegten, als diese zum Weichglühen von unlegiertem Fe erforderlich waren. — Schrifttum. Diskussion. (Trans. Amer. Soc. Metals 35. 446—84. 1945. State College, Pennsylvania State Coll., u. Paterson, N. J., Wright Aeronautical Corp.)

HOCHSTEIN. 6410

J. Lioret, *Untersuchungen über die Zone der kritischen Sprödigkeit der Stähle*. Durch Unters. der Kerbschlagzähigkeit bei verschied. Probenbreite, verschied. Kerbdurchmesser u. verschied. Prüftemp. sollte die krit. Zone von Stählen, der Übergang vom Spröd- zum Verformungsbruch, ermittelt werden. Untersucht wurden Stähle mit 0,3 (%) C u. 0,01 bzw. 0,17 Al, Ni-Stähle mit ca. 0,6—0,7 C u. 0,1—0,3 Ni sowie Cr-Ni-Stähle mit ca. 0,3 C, 0,3—0,9 Mn, 1,5 Cr u. 0,3 bzw. 3,6 bzw. 4 Ni. Es wurden die verschied. Wärmebehandlungen einschließlich ausgesprochener Versprödungsbehandlung angewandt. Während die von 10—40 mm veränderte Breite von DUMA-Proben keinen Hinweis auf die krit. Zone zuließ, zeigte der von 2—40 mm veränderte Kerbdurchmesser in einzelnen Fällen einen plötzlichen Übergang vom Spröd- zum Verformungsbruch. Die veränderte Prüftemp. von —80 bis +20° ließ einen plötzlichen Übergang ebenfalls nicht erkennen. (Rev. Metallurg. 42. 169—77. Juni 1945.)

BAEDEKER. 6410

John H. Hollomon, *Anlaßsprödigkeit*. Während des Anlassens der meisten mittel- u. hochlegierten Stähle kann eine Umwandlung auftreten, welche eine Abnahme der Kerbschlagzähigkeit ohne sonstige wesentliche Beeinflussung der anderen physikal. Eig. hervorruft. Die Unters. zeigt die Möglichkeit, daß diese Abnahme der Zähigkeit durch eine Ausscheidung verursacht wird, welche aus der festen Lsg. als Eisenitrid ausgeschieden wird. Eine Erörterung der Beziehungen zwischen den Einflüssen der Ausscheidung

auf die Kerbzähigkeitseigg. u. ihren Wirkungen auf die Fluß- u. Bruchmerkmale des Stahles wird angefügt. — Schrifttumsangaben. (Trans. Amer. Soc. Metals 36, 473—542. 1946. Watertown, Mass., U. S. Army, Watertown Arsenal.) HOCHSTEIN. 6410

**E. S. Rowland, J. Welchner, R. G. Hill und J. J. Russ**, *Die Wirkung des Kohlenstoffgehaltes auf die Härbarkeit*. Härbarkeitsbestimmungen mit Abschreckung der Probenenden wurden an den zwei Stählen *S.A.E. 52 XX* (Cr-Ni-Stahl) u. *S.A.E. 46 XX* (Cr-Ni-Mo-Stahl) mit C-Geh. von 0,2—1% durchgeführt. Nach einer vorausgegangenen Normalisierungs- u. Glühbehandlung wurden die Gefüge nach Abschreckung von 790—925° untersucht u. bei einer Abschreckung von 845° der Einfl. der Haltezeit (bei dieser Temp.) von 0—4 Stdn. ermittelt. Die Ergebnisse werden in Schaubildern als Wrkg. des C-Geh. auf die Härbarkeit für die verschied. Untersuchungsbedingungen dargestellt u. aus ihnen Hinweise für den prakt. Härtebetrieb gezogen. — Diskussion. (Trans. Amer. Soc. Metals 35, 46—84. 1945. Canton, O., Timken Roller Bearing Co.) HOCHSTEIN. 6410

**D. L. Martin und W. G. van Note**, *Induktive Härtung und Austenitkennzeichen von mehreren Stählen mit mittlerem Kohlenstoffgehalt*. Untersucht werden die Härbarkeit u. die austenit. Kennzeichen der *S.A.E.*-Stähle 1050, 1350, 2350 u. 4160 u. eines Stahles mit 0,52% C, 0,91 Mn, 1,88 Si; die Ergebnisse in ihrer Beziehung zu induktiven Härtungskennzeichen werden besprochen. Es wird der Einfl. der Legierungselemente u. des Feingefüges auf die Kennzeichen der induktiven Härtung beschrieben. Hierbei ergab sich, daß Stähle mit niedrigen  $A_1$ — $A_3$ -Temp., die nur wenig oder keinen freien Ferrit enthielten u. eine mittlere Tiefhärtungsfähigkeit aufwiesen, für eine induktive Oberflächenhärtung ideal waren. Je niedriger die krit. Temp. lagen u. je gleichförmiger die Zementitverteilung war, um so schneller verlief die Austenitbildg. bei Temp. oberhalb des  $A_1$ -Punktes. Von den 5 untersuchten Stählen verhielten sich die Stähle mit 0,5 C, 1,46 Mn, 0,43 Si u. 0,52 C, 0,32 Mn, 3,44 Ni, 0,28 Cr, unter 0,1 Mo, am günstigsten. Auf den Einfl. von Restaustenit u. inneren Spannungen auf die Härte der gehärteten Stähle mußte Aufmerksamkeit verwandt werden. — Diskussion. Schrifttumsangaben. (Trans. Amer. Soc. Metals 36, 210—53. 1946. Schenectady, N. Y., General Electric Co., Raleigh, N. C., North Carolina State Coll.) HOCHSTEIN. 6410

**James W. Poynter**, *Metallurgische Kennzeichen von induktiv gehärteten Stählen*. Die Unterss. ergaben, daß Proben von Stahl mit 0,4(%) C, 0,67 Mn, 0,012 P, 0,016 S 1,83 Ni, 0,78 Cr u. 0,25 Mo durch induktive Hochfrequenzbehandlung nach der Abschreckung die gleichen metallurg. Kennzeichen aufwiesen wie die gleichen Stahlproben nach einer Erhitzung in Härteöfen. Die Härtungstiefe wird durch Verlängerung der Wärmebehandlungszeiten zwecks Erreichung der gleichen Oberflächentemp. oder durch Erhitzung auf höhere Oberflächentemp. vergrößert. Der Übergang zwischen der gehärteten Zone u. dem nicht beeinflussten Stahlkern kann kegelförmig sein. Die Härte dieser Übergangszone ist geringer als die der gehärteten Zone u. kann in einigen Fällen sogar niedriger sein als die des nicht beeinflussten Stahlkernes. Proben mit kleinen Carbidgehalten sind für die induktive Behandlung besser geeignet als solche mit größeren Carbidgehalten. Es wurde kein Nachw. dafür erbracht, daß die induktive Erhitzung eine schnellere Aufsg. u. größere Umwandlungsgeschwindigkeiten erzielt u. bei höheren Temp. Grobkornbildg. verhindert. Es wird angenommen, daß die Wrkg. der induktiven Behandlung auf die Härtungstiefe überbewertet worden ist, da die Geschwindigkeit des Hitzeflusses auch eine bestimmte Wrkg. auf die Härtungstiefe hat. Es wird vermutet, daß die erhöhte Härte auf das Vorliegen von inneren Spannungen u. nicht auf einen Unterschied metallurg. Art zurückzuführen ist. — Diskussion. Schrifttumsangaben. (Trans. Amer. Soc. Metals 36, 165—209. 1946.) HOCHSTEIN. 6410

**C. B. Post, M. C. Fetzer und W. H. Fenstermacher**, *Die Lufthärtbarkeit von Stählen*. Die Abkühlungsgeschwindigkeit im Innern von regelmäßigen Stahlprobenformen während der Lufthärtung wird nur von dem Verhältnis der Oberfläche zur Volumeneinheit bestimmt u. ist von der Behandlungstemp. unabhängig. Es wird eine Lufthärtungsprüfung beschrieben. Diese ermöglicht eine Best. der Lufthärtungseigg. für lufthärtende zylindr. Stähle von 1 (in.) rund u. 8 lang bis zu 6 rund u. 6 lang. Die Lufthärtung wird hierbei bestimmt in Abhängigkeit von der Abkühlungsgeschwindigkeit, mit welcher der Stahl über 540° zwecks Erreichung einer bestimmten  $R_C$ -Härte abgekühlt werden muß. Die Einflüsse der Behandlungstemp., der Wärmzeiten u. der Erhitzungsgeschwindigkeit durch das krit. Gebiet auf die Härbarkeit von mehreren lufthärtenden Stählen werden angegeben. — Schrifttumsangaben. Diskussion. (Trans. Amer. Soc. Metals 35, 85—111. 1945. Reading, Pa., Carpenter Steel Co., Metallurgical Dep.) HOCHSTEIN. 6410

**John McIntyre**, *Untersuchungen über eine Natriumcyanidbehandlung von Schnell-drehstahl vor der Härtung*. Die u. NaCN-Behandlung wurde durchgeführt an Schnelldrehstählen mit 0,7(%) C, 18 W, 4 Cr u. 1,5 V bzw. mit 0,8 C, 5,5 W, 4,25 Mo, 4 Cr u. 1,65 V

bzw. mit 0,8 C, 1,5 W, 8 Mo, 4 Cr u. 1 V. Hierbei wurden ROCKWELL-C-Härtewerte von 68—70 bis in den Kern von 1 in. (25,4 mm) dicken Proben erhalten. Nach der Cyanidbehandlung von 1—1,5 Stdn. bei 790° wurden die Proben in der üblichen Weise gehärtet u. angelassen. Diese Proben behielten ihre Härte auch bei Temp. bis zu 620° bei. Derart behandelte Werkzeuge besitzen eine ungewöhnlich lange Lebensdauer im Betrieb. Mkr. Aufnahmen zeigen, daß das Gefüge der so behandelten Schnelldrehstähle sich von dem n. Gefüge wesentlich unterscheidet. — Diskussion. (Trans. Amer. Soc. Metals **34**, 202—15. 1945. Rochester, N. Y., International Business Machines Corp.) HOCHSTEIN. 6410

**Fred E. Bowman**, *Die Aufteilung von Molybdän im Stahl und ihre Beziehung zur Härbarkeit*. Es wird eine Unters. der Mo-Verteilung zwischen Ferrit u. Carbid, das isotherm. vom Austenit u. durch Anlassen von Martensit gebildet wurde, bei 650° u. 595° durchgeführt. Mo scheidet sich als Carbid aus, wenn die isotherm. Umwandlung bei diesen Temp. stattfindet. Das komplexe Carbid (Fe, Mo)<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, das bereits bei 705° auftritt, setzt seine Bldg. auch bei niedrigeren subkrit. Umwandlungstemp. fort. Eine Erklärung für das Anwachsen der Härbarkeit in Stahl, die durch Mo hervorgerufen wird, wird auf der Grundlage eines Einfl. dieser Ausscheidung u. des geänderten Carbidgefüges auf die Keimbildungsgeschwindigkeiten gegeben. Die Beziehung  $\alpha$ -Fe-Gitterparameter zu Mo-Geh. wird bis zur festen Lösungsgrenze (6% Mo) bei Raumtemp. ausgedehnt. Die Mo-Ausscheidung während der Austenitumwandlung zeigt die Notwendigkeit einer Diffusion dieses Legierungselementes während des Umwandlungsvorganges an. Da die Diffusion von Mo durch Austenit viel langsamer als die von C ist, kann nicht angenommen werden, daß es diese geringere Geschwindigkeit ist, welche das Wachsen der Carbidkerne regelt. — Schrifttumsangaben. Diskussion. (Trans. Amer. Soc. Metals **35**, 112—129. 1945. Detroit, Climax Molybdenum Co.) HOCHSTEIN. 6410

—, *Neuer Schneidstahl mit hoher Härte*. Der neue Schnelldrehstahl „Vasco Supreme“ der VANADIUM ALLOYS STEEL CO., Latrobe, Pa., enthält 1,5 (%) C, 5 V u. einen geeigneten Geh. an Co. Verarbeitung, Wärmebehandlung u. Eigg. werden angegeben. (Iron Age **158**, Nr. 24. 63. 12/12. 1946.) HABEL. 6410

—, *Gut zerspanbarer Werkzeugstahl*. Eigg., Wärmebehandlung u. Verwendung des Stahles „Dunkirk EZ“ der ALLEGHENY LUDLUM STEEL CORP., Brackenridge, Pa., werden erörtert. Nach Ölabschrecken von 1450—1550° F (790—845° C) besitzt der Stahl eine Härte von ca. 65 Rockwell C, die nach Anlassen bis auf 500° F (260° C) nicht unter 60 Rockwell C sinkt. (Steel Process. **31**, 656. Okt. 1945.) HABEL. 6410

**W. J. Reagan**, *Güteüberwachung bei der Erzeugung von Flugzeug- und Lagerstählen im basischen Elektroofen*. Es werden die Schmelzberichte mit Beispielangaben hinsichtlich Einsatz, Einschmelzen u. Fertigmachen des Stahles eingehend erörtert u. Angaben über die Gießgrubenpraxis gemacht. Besondere Angaben werden über die Herst. eines hochgekohlten Cr-Stahles mit 0,99 (%) C, 0,34 Mn, 0,28 Si, 0,011 P, 0,02 S, 1,5 Cr, 0,09 Ni u. 0,04 Cu, eines Cr-Ni-Stahles mit 0,41 C, 0,65 Mn, 0,28 Si, 0,015 P, 0,018 S, 0,77 Cr, 1,77 Ni u. 0,25 Mo sowie eines Mn-Cr-Si-Stahles mit 0,33 C, 0,9 Mn, 1,44 Si, 0,016 P, 0,019 S, 1,2 Cr, 0,12 Ni u. 0,07 Cu hinsichtlich Chargen- u. Rohmaterialzus., Schlacken- u. Chargenführung u. Gießtemp. u. -geschwindigkeit gemacht. (Blast Furnace Steel Plant **34**, 995—1001. Aug. 1946. Pennsylvania State Coll.) HOCHSTEIN. 6410

**John L. Ham**, *Der Diffusionsverlauf von Molybdän im Austenit und im Ferrit*. Bestimmt wurden die Diffusionskoeff. von Mo in reinen austenit. u. ferrit. Fe-Mo-Legierungen u. in reinen austenit. Fe-Mo-C-Legierungen. Der Diffusionskoeff. von Mo war im Ferrit viel größer als im Austenit. Er nahm im Austenit mit dem C-Geh. schwach zu. Es wird die zusammengesetzte Natur des Diffusionskoeff. von bin. festen Lsgg. erörtert. Die Diffusionsangaben werden als Grundlage für eine Erklärung der Wrkg. von Mo auf die Form der S-Kurve verwendet. Es werden Gleichungen über die relativen Geschwindigkeiten der Homogenisierung in Abhängigkeit von den Diffusionskoeff. angegeben. — Ausführliche Schrifttumsangaben. Diskussion. (Trans. Amer. Soc. Metals **35**, 331—61. 1945. Detroit, Climax Molybdenum Co.) HOCHSTEIN. 6410

**Ralph G. Kennedy, jr.**, *Untersuchung von Behandlungen unter 0° bei einem Molybdän-Wolfram-Schnelldrehstahl*. Unterss. an Schnelldrehstählen mit ca. 0,8 (%) C, 1,5 W, 8 Mo, 3,8 Cr u. 1 V ergaben: Durch kontinuierliches Kühlen von der Härtetemp. (1205°) bis auf —84° werden wenigstens 95% desjenigen Austenitbetrages umgewandelt, der sich bei Abkühlung auf —190° umwandeln würde. Die Bldg. von zusätzlichem Martensit während der Abkühlung auf Temp. unter 0° nach der Härtung ergibt eine Zunahme des spezif. Vol., der Härte u. der Festigkeit im Vgl. mit der n. Härtung. Dieser Härte- u. Festigkeitsanstieg wird bei einer Wiedererwärmung bis 425° beibehalten, verschwindet aber bei Wiedererhitzung auf 560°. Die Härtesteigerung bei Temp. unter 0° mit einer nachfolgenden 1std. Anlaßbehandlung bei 560° bedingt eine Abnahme in der Plastizität

im Vgl. mit der n. Härtung. Die gleiche Behandlung erzeugt eine kleine Änderung in Härte, Festigkeit oder Plastizität, wenn Härtetemp. von 1205° u. höher angewendet worden waren. Bei niedrigeren Härtetemp. bewirkt die Abkühlung auf Temp. unter 0° nach dem Anlassen einen kleinen Anstieg in der Härte u. Festigkeit u. einen merklichen Anstieg in der Plastizität. Eine Abkühlung unter 0° vor oder nach dem Anlassen in Verb. mit einer Abschreckung von 595° oder 160° erzeugt keine bedeutende Veränderung in der Härte, Festigkeit u. Plastizität. Ebenfalls wird keine wesentliche Änderung in der Eindruckhärte bei erhöhten Temp. erzeugt durch Abkühlung unter 0° vor oder nach einem Anlassen bei 560°. Auch wird keine besondere Wrkg. auf die mkr. Gefügeausbildg. durch Abkühlung auf -84° vor oder nach einem Anlassen bei 560° erzielt. Eine Abkühlung unter 0° vor dem Anlassen bei 560° gibt hinsichtlich des Werkzeuges Ergebnisse, die denen gleich sind, wie sie mit n. Wärmebehandlung erhalten werden, u. die etwas schlechter sind als diejenigen, welche durch Abkühlung unter 0° nach dem Anlassen bei 560° erhalten wurden. — Schrifttumsangaben. Diskussion. (Trans. Amer. Soc. Metals 34, 250—309. 1945. Cleveland, O., Cleveland Twist Drill Co.) HOCHSTEIN. 6410

N. A. Ziegler u. W. L. Meinhart, *Kennwerte und Eigenschaften von einigen gegossenen Chrom-Molybdän-Stählen*. Stähle mit 5—9% Cr u. 0,5—1% Mo, die gewöhnlich als Gußstücke mit hohem Korrosionswiderstand u. für Arbeiten bei erhöhten Temp. verwendet werden, sind gegen Reißbildg. beim Schweißen u. der Wärmebehandlung empfindlich. Untersucht wurden daher die individuellen Einfl. von 0,05—0,3% C, 2,5—9% Cr u. 0—1,5% Mo. Die Härbarkeit hängt vom C-, Cr- u./oder Mo-Geh. im Stahl ab u. wird nicht größer, wenn bei einem C-Geh. unter 0,07% der Cr-Geh. bis 9% u. der Mo-Geh. bis 1% beträgt. Die Lufthärtungsneigung wird stark, wenn der C-Geh. 0,2% übersteigt. Das Anwachsen des C-Geh. in diesen Legierungen hat eine größere Wrkg. als die Cr- u./oder Mo-Geh. in bezug auf die Steigerung der Festigkeit u. Härte sowie auf die Verringerung der Zähigkeit. Mehr als 1% Mo oder eine Kombination von 7—9% Cr + 0,25% Mo oder höher zeigen die Neigung, die  $\gamma$ -Schleife im Zustandsschaubild zu schließen. — Ausführliche Schrifttumsangaben. Diskussion. (Trans. Amer. Soc. Metals 34, 589—629. 1945. Chicago, Crane Co.) HOCHSTEIN. 6410

Walter Kahn, Harold Oster und Richard Wachtell, *Untersuchung einer Zerstörungsart bei stabilisiertem nichtrostendem 18—8-Stahl*. Auspuffrohrsysteme von Motoren gingen unter Einw. der heißen Auspuffgase durch interkristalline Korrosion zu Bruch, obwohl sie aus 18—8—Cr—Ni-Stahl mit Ti als Stabilisator (C = 0,01%, Ti = 0,42%) bestanden. Die Unters. der Bruchursache ergab: Es findet durch die Stahloberfläche eine C-Aufnahme aus den Auspuffgasen statt. Hierbei wird zunächst alles im Stahl enthaltene Ti zu Ti-Carbid abgedungen u. dann auch der Cr-Geh. der Grundmasse in Carbid (Cr<sub>4</sub>C) verwandelt. Infolge der Verarmung der Grundmasse an Cr verlieren die Stähle ihre Korrosionsbeständigkeit. Die interkristalline Korrosion schreitet mit der Temp. u. Angriffsdauer im Querschnitt fort. Außer den Betriebsergebnissen lagen Versuchsergebnisse an 2 mm starken Blechen vor. Die Bleche wurden im Einsatzkasten bei 505—980° in Stufen von je 55° aufgeköhlt; Glühdauer je 30 Minuten. Ein dichter Cu-Überzug schafft Abhilfe. Die Schweißverb. war mit Nb-stabilisierten Schweißstäben ausgeführt. Als Ätzmittel für die Mikroschliffe bewährte sich folgende Speziallsg.: 0,7 ml HNO<sub>3</sub> (konz.), 17,5 ml HCl (konz.), 65 ml A., 16,7 ml H<sub>2</sub>O, 0,8 g Pikrinsäure, 6,7 g CuSO<sub>4</sub>·5 H<sub>2</sub>O. Gleiche Erfahrungen wurden mit Crackrohren in der Petroleumindustrie gemacht. — Diskussion. (Trans. Amer. Soc. Metals 37, 567—85. 1946. Farmingdale, Long Island, N. Y., Republic Aviation Corp.) PAHL. 6410

Fred P. Peters, *Nichteisen-Metalle und -Legierungen*. Überblick über die Entw. von Al u. Al-Legierungen, Mg- u. Cu-Legierungen, Hartmetallegerungen (W-, Ti- u. Ta-Carbiden), Pb-, Sn-, Zn- u. Bi-Legierungen u. Lagermetallen. (Materials and Methods 23. 90—95. Jan. 1946.) HABBEL. 6420

D. J. McAdam jr., G. W. Geil und R. W. Mebs, *Wirkung kombinierter Spannungen und niedriger Temperaturen auf die mechanischen Eigenschaften einiger Nichteisenmetalle*. Bei Raumtemp. bis herab zu -188° wurden Zugverss. an zylindr. Proben mit tiefen V-Kerben ausgeführt. Die untersuchten Metalle waren: 1. *K-Monelmetall* mit 0,15 (%) C, 0,4 Mn, 0,9 Fe, 66 Ni, 29 Cu, 2,75 Al, 0,005 S u. 0,5 Si (kaltgezogen), 2. *Nickel* mit 0,11 C, <0,01 Mn, 0,3 Fe, 0,14 Cu, 0,005 S u. 0,09 Si, 3. *Nickel* mit 0,05 C, 0,26 Mn, 0,18 Fe, 0,11 Cu, 0,006 S u. 0,04 Si (2 u. 3 wärmegewalzt), 4. *kaltgezogene Bronze* mit <0,03 Fe, 86,7 Cu, 3,7 Sn, 4,0 Pb, 5,1 Zn u. 0,4 P, 5. *Bronze* mit <0,01 Fe, <0,01 Ni, 95,2 Cu, 4,6 Sn u. 0,10 P, 6. *Reinaluminium* (99,97%) u. 7. *Handelsaluminium* (99,4%) (kaltgezogen). Die in Kurven dargestellten Ergebnisse zeigen, daß nach selbst mäßiger plast. Verformung der Widerstand gegen eine solche nur wenig geringer ist als die techn. Trennfestigkeit. Die zur Überwindung dieser kleinen Differenz erforderliche zusätzliche plast.

Verformung schwankt beträchtlich je nach der Art des Metalls u. nach den Spannungsbedingungen. Die Duktilität der genannten Metalle nimmt nicht ab, wenn die Temp. bis auf  $-188^{\circ}$  fällt. — Es folgt eine Besprechung der Beziehungen zwischen der Duktilität u. Spannungs-Temp.-Linien für Streckgrenze, Bruchfestigkeit u. ursprünglicher techn. Trennfestigkeit u. der „n.“ Änderung der mechan. Eigg. mit der Temperatur. — Schrittangaben. (Trans. Amer. Soc. Metals **37**, 497—537, 1946, Washington, D. C., National Bur. of Standards.) PAHL. 6420

**Vittorio Debelli**, *Untersuchung über die beim Bau reibungsloser Lager verwendeten Zinn-Zink-Kupfer-Legierungen*. Aus mkr. Aufnahmen der Sn-Zn-Cu-Legierungen ergibt sich, daß außer im Sn-reichsten Gebiet einerseits Cu-reiche, weiße, harte prim.  $\epsilon$ -Kristalle des Syst. Cu-Zn u. andererseits Cu-arme sek.  $\eta$ -Kristalle desselben Syst. neben eutekt. M. Sn-Zn vorliegen. Der mkr. Befund wird durch Röntgenaufnahmen bestätigt. (Metallogia ital. **35**, 213—16, Juni 1943.) R. K. MÜLLER. 6420

**P. G. Forrester** und **L. P. Greenfield**, *Der Einfluß der Zusammensetzung auf die Haftung von Zinn-Lagerlegierungen auf Stahl*. Es zeigt sich, daß beim Aufgießen eines Sn-Weißmetallfutters auf Stahl mit dem üblichen Handgießverf. die Güte der Haftung von der Zus. des Weißmetalls abhängt. Bes. haben die Legierungen mit hohem Cu-Geh. geringe Haftfestigkeiten infolge der Neigung zur Bldg. von  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  auf der Verbindung. Diese  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ -Seigerung rührt von der Kombination der direkten Abkühlung u. der Versorgung von Keimen für die Kristallisation durch die verzinnzte Stahloberfläche her. Sie kann ganz oder zum Teil durch eine sehr schnelle Abkühlung verhindert werden. Eine Schicht von  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  verringert stark den Widerstand des Verbandes gegen Zerreißen u. Schlag. Eine dicke  $\text{FeSn}_2$ -Schicht, die durch ein langes Eintauchen im Sn-Bad bei hohen Temp. erreicht wird, schwächt den Verband in ähnlicher Weise. Vers. mit Sn-Sb-Cu-Cd-Legierungen mit bis zu 3% Cd zeigen, daß diese Legierungen bei langsamer Abkühlung gute Haftfestigkeiten geben. — Diskussion. (J. Inst. Metals **73**, 91—104, Okt. 1946, 750 bis 752, Aug. 1947, Greenford, Tin Res. Inst.) HOCHSTEIN. 6428

**Per Gunnar Brundell** und **Stig Harald Tjernström**, Schweden, *Gewinnung von Metallen u. anorgan. Verb. aus bituminösen Schiefers*. Es handelt sich in erster Linie um eine Gewinnung von V durch Schmelzen des Schiefers auf Metall u. Schlacke. Für die Erzielung eines hohen Metallausbringens ist die Einstellung des C-Geh. in der Beschickung wichtig. Dieser soll die 1—5fache Menge der zu reduzierenden Metalloxyde ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) betragen. Man erreicht dies durch entsprechendes Brennen des Schiefers, wobei gleichzeitig auch der bei der Red. störende S entfernt wird. Neben C kommen auch Ferrosilicium, Ca-Silicid, Si, Al, Mg,  $\text{H}_2$ , Generatorgas als Reduktionsmittel in Betracht. Zur Vergrößerung der abgeschiedenen Metalleme kann man Schwermetalloxyde zuschlagen. Die Schlacke enthält hauptsächlich  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  u. 10—25% CaO. Ihre Basizität soll etwa der einer Schlacke mit 60% CaO entsprechen. Der F. soll 1500—1800, vorzugsweise ca.  $1600^{\circ}$  betragen. Aus der Schlacke gewinnt man durch Säurebehandlung  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u. K. Aus dem Metall wird durch Zusatz von Oxyden von Fe, Cr usw. das V verschlackt. Den Rückstand verschmilzt man im elektr. Ofen auf Stahl. (F. P. 906 698 vom 8/8. 1944, ausg. 16/1. 1946.) GEISSLER. 6381

**Rustless Iron & Steel Corp.**, Baltimore, übert. von: **John N. Lynn**, Towson, Md., V. St. A., *Härtung von rostfreiem Stahl*. Rostfreier Stahl mit mindestens 0,75, vorzugsweise 1,5% C u. 16% Cr wird mit W. oder Öl nach Erwärmen auf 1800—1925° F (982—1050° C) durch Abschrecken gehärtet u. dann bei 1500—1600° F (815—871° C) angelassen. Danach wird im Ofen mit einer Geschwindigkeit von 50° F (28° C) pro Stde. auf 1200° F (650° C) abgekühlt u. schließlich an der Luft auf n. Temperatur. Diese Behandlung verringert die Brüchigkeit des Stahls bei der Kaltbearbeitung. (A. P. 2 363 736 vom 31/7. 1941, ausg. 28/11. 1944.) KALIX. 6411

\* **Masaki Kusunoki**, *Dauermagnet aus Eisen, Molybdän, Zinn, Chrom und Kupfer* enthält 18—24 (%) Mo, 2—6 Sn, 4—5 Cr u. 2—5 Cu. Der in Formen gegossene, 1 Stde. bei 600—750° geblühte u. dann durch ein äußeres magnet. Feld von 850 Oersted magnetisierte Werkstoff besitzt 6300—7500 Gauß Restmagnetismus u. 320—500 Oersted magnet. Widerstand. (Japan. P. 162 890, ausg. 15/3. 1943.) HABEL. 6411

**Titanium Alloy Mfg. Co.**, New York, übert. von: **George F. Comstock**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Legierung zur Desoxydation von Stahl oder Gußeisen* besteht aus 0,25 bis 0,5 (%) B, 5—25 Ti, 5—25 Al, 5—30 Mn, 10—40 Si, gegebenenfalls bis 5 Ca, Rest Fe mit geringen Mengen C u. Verunreinigungen. Das behandelte Fe zeichnet sich durch Feinkörnigkeit, erhöhte Härbarkeit u. verbesserte physikal. Eigg. aus. (A. P. 2 295 706 vom 17/6. 1941, ausg. 15/9. 1942.) GEISSLER. 6419



**Harshaw Chemical Co.**, Elyria, übert von: **John O. Hay**, Cleveland Heights, O., V. St. A., *Trennung von Kupfer und Zinn bzw. Zink in Legierungen*. Abfälle der Legierungen werden in einer wss., sauren, Cu- u. Sn- bzw. Zn-Salze ( $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  u.  $\text{SnCl}_2$  oder  $\text{ZnCl}_2$ ) u. elementaren S enthaltenden Lsg., vorzugsweise bis zum Sieden der Lsg., erhitzt. Cu wird als Sulfid gefällt, während Sn bzw. Zn in Lsg. gehen. Das Verf. ist auch anwendbar auf Legierungen u. a. metall. Stoffe, die neben Cu Metalle enthalten, die elektropositiver sind als dieses, z. B. Abfälle von Monelmetall, Nickelin oder Konstantan. (A. P. 2 362 202 u. 2 367 022 vom 23/3. 1942, ausg. 7/11. 1944 bzw. 9/1. 1945.)

GEISSLER. 6433

**Georg Bühler**, Wien, Österreich, *Kupfer-Legierung*, die sich bes. durch gute Kaltverarbeitbarkeit auszeichnet, besteht aus 0,01—3 (%) P, 0,1—3 Pb, ca. 40 Zn, Rest Cu. Zn kann teilweise oder ganz durch Al ersetzt sein, wobei 1 Teil Al 4 Teilen Zn entspricht. Außerdem kann die Legierung bis zu 10 andere Metalle, wie Mn, Fe, Sn u./oder Ni enthalten. Man verwendet sie hauptsächlich für Lagerzwecke u. wegen ihrer guten Korrosionsbeständigkeit für Behälter u. Rohre zum Fortleiten von W., Dampf, Laugen u. Säuren, z. B. für Kondensatorrohre. Außerdem kann man aus ihr Muttern, Schrauben u. a. mit Gewinde versehene Gegenstände herstellen. (A. P. 2 245 459 vom 6/1. 1940, ausg. 10/6. 1941. D. Prior. 7/1. 1939.)

GEISSLER. 6433

**René Wassermann**, Woodmere, N. Y., V. St. A., *Nickelhaltige Kupfer-Zink-Legierungen* zum Gießen von Stäben für Schweiß- u. Hartlötzwecke, bes. zum Verbinden von Teilen aus Stahl, Gußeisen, Cu, Messing oder Bronze. Die Legierungen haben folgende Zusammensetzung:

	Cu	Ni	Ag	Si	P	Zn
A. 2.279.282	42—48	9—16	—	—	0,2—1	Rest
2.279.283	15—50	10,2—18	—	0,1—1	—	„
2.279.284	10—50	9—12	2—12	0,1—1	—	„

Die Legierungen zeichnen sich durch hohe Härte (180—235 Brinell), Festigkeit (70 bis 80 kg/mm<sup>2</sup>) u. Dünnfl. aus. Sie eignen sich bes. zum Schweißen u. Löten mit der Sauerstoff-Acetylen-Flamme. Ihre Schmelzen haben ein sehr gutes Benetzungsvermögen für die zu verbindenden Metalle. — Die Legierungen nach A. P. 2 279 283, die sich auch zum Schweißen von Ni-Gegenständen eignen, können noch 0,1—1 Sn, 0,1—15 Cd, 0,1—15 Mn einzeln oder zu mehreren enthalten. In den Legierungen nach A. P. 2 279 284 können 0,1—15 Sn u./oder Cd zugegen sein. (A. P. 2 279 282 vom 13/11. 1940, 2 279 283 u. 2 279 284 vom 22/3. 1940, alle ausg. 7/4. 1942.)

GEISSLER. 6433

**P. R. Mallory & Co. Inc.**, übert. von: **Franz R. Hensel** und **Earl I. Larsen**, Indianapolis, Ind., V. St. A., *Kupfer-Gußlegierung* besteht aus 0,5—5 (%) Ni oder Co, 0,1—2 Si, Rest Cu. Außerdem kann die Legierung noch Elemente, wie Zn, Sn, Ag, Cd, Mg, Be, Al, Ti, Zr, Cr, Mn, Fe u. Co enthalten. Die in Sand oder Kokillen gegossenen Stücke werden bei 400—600° geglüht. Die Zeitdauer beträgt einige Min. bis einige Stunden. Die Härte der Legierungen ist die gleiche wie bei der üblichen doppelten Wärmebehandlung, während in der elektr. Leitfähigkeit u. vor allem in den Werten für die Dehnung u. Zugfestigkeit eine beträchtliche Steigerung erreicht wird. Die Werkstoffe eignen sich bes. für stromführende Teile, wie Elektrodenräder, ferner Achsen u. Wellen sowie Gegenstände, die hohe Korrosionsbeständigkeit besitzen müssen. (A. P. 2 241 815 vom 12/8. 1938, ausg. 13/5. 1941.)

GEISSLER. 6433

**General Electric Co.**, übert. von: **Richards H. Harrington**, Schenectady, N. Y., V. St. A., *Kupfer-Kobalt-Zinn-Legierung*. Die als Ersatz für Phosphorbronze mit 6 bis 12(%) Sn dienende Legierung enthält 3—0,1 Co, 3—0,1 Sn u. 94—99,8 Cu, vorzugsweise je 0,5 Co u. Sn, Rest Cu. Die Legierungen werden nach einem Lösungsglühen abgeschreckt u. angelassen. Die Temp. liegen z. B. bei der Legierung mit je 0,5 Co u. Sn bei 950 bzw. 550°. Die ausgehärtete Legierung besitzt eine Proportionalitätsgrenze von ca. 7000 lbs/sq. in. (4,9 kg/mm<sup>2</sup>), eine Festigkeit von 34000 lbs/sq. in. (23,9 kg/mm<sup>2</sup>), eine Dehnung von 30%, eine ROCKWELL-Härte B von 7 u. eine elektr. Leitfähigkeit von 41%. Die entsprechenden Werte liegen nach einer Kaltverformung bei einer Dickenverminderung von 35% bei 30000 lbs/sq. in. (21 kg/mm<sup>2</sup>), 48700 lbs/sq. in. (34 kg/mm<sup>2</sup>), 12%, 61 u. 40%. Die Härte bleibt bei Erhitzung bis auf 600° erhalten. (A. P. 2 286 734 vom 12/4. 1940, ausg. 16/6. 1942.)

GEISSLER. 6433

**Chicago Development Co.**, Chicago, Ill., übert. von: **Reginald S. Dean** und **Clarence T. Anderson**, Salt Lake City, Utah, V. St. A., *Korrosionsbeständige Legierung* besteht aus 5—75(%) Mn, 5—25 Cr u. 20—90 Cu. Es kommen z. B. Legierungen mit 10 Mn, 10 Cr

u. 80 Cu bzw. 20 Mn, 20 Cr u. 60 Cu in Betracht. Die Legierungen, die aus reinen Elektrolitmetallen hergestellt werden sollen, sind geschmeidig u. gut verarbeitbar. Sie dienen z. B. zur Herst. von Federn u. elektr. Widerstandsdrähten sowie für dekorative Zwecke als Ersatz für Neusilber, Monelmetall u. ähnliche Legierungen mit hohem Ni-Gehalt. (A. P. 2348 207 vom 20/10. 1941, ausg. 9/5. 1944.) GEISSLER. 6433

**American Brass Co.**, übert. von: **Charles H. Davis**, Cheshire, und **Elmer L. Munson**, Naugatuck, Conn., V. St. A., *Kupferlegierung* besteht aus 0,25—11(%) Al, 0,1—3,5 Si, 0,1—3 Pb, ca. 1 Mn, Rest Cu. Der Pb-Geh. verbessert die Bearbeitbarkeit der Legierung, ohne ihre Warm- u. Kaltverarbeitbarkeit wesentlich zu beeinflussen, der Mn-Geh. die Gießbarkeit, Festigkeit u. Warmverarbeitbarkeit. Um das Warmverarbeitungsgebiet zu erweitern, kann man 0,25—4 Fe zusetzen. (A. P. 2271 969 vom 21/10. 1939, ausg. 3/2. 1941.) GEISSLER. 6433

**Bridgeport Brass Co.**, Bridgeport, übert. von: **Alan Morris**, Nichols, Conn., V. St. A., *Kupferlegierung* hoher Härte u. Korrosionsbeständigkeit besteht aus 3—8(%) Al, 0,6 bis 4,4 Si, 0,05—1 Zr, Rest Cu. Hohe Al-Gehh. entsprechen niedrigen Si-Gehh., u. zwar sollen auf 3 Al 3—4,4 Si u. auf 8 Al 0,6—2,5 Si kommen. Der Zr-Zusatz bewirkt eine Steigerung der Zerspanbarkeit, ohne daß die Geschmeidigkeit absinkt. Man stellt aus den Legierungen Gußstücke oder durch Kneten verformte Gegenstände her, die hohe Festigkeit besitzen u. bearbeitet werden müssen, z. B. Schrauben, Bolzen, kleine Zahnräder, Kabschuhe, Ventilsitze u. -spindeln, Buchsen, Düsen oder Armaturen. — Diagramm. (A. P. 2270 716 vom 8/11. 1941, ausg. 20/1. 1942.) GEISSLER. 6433

**Revere Copper and Brass Inc.**, übert. von: **Richard A. Wilkins**, Rome, N. Y., V. St. A., *Kupfer-Legierung* zur Herst. von Blechen für Bedachungszwecke. Die Legierung enthält einen zwischen 0,05 u. 0,8% liegenden Sb-Geh., der bei atmosph. Korrosion die Bläd. eines fest haftenden dichten Schutzüberzugs bewirkt, so daß Korrosionsnarben vermieden werden, die bei der durch die auftretenden Wärmespannungen hervorgerufenen Kerbwirkg. zu Rissen führen können. Infolge der Eigg. des Sb-Geh. in den angegebenen Grenzen, die Neigung des Cu zur Kalthärtung herabzusetzen, treten Risse durch Kerbwirkg. auch dann nicht auf, wenn die Oberfläche der Bleche, z. B. beim Verlegen, durch Kratzer oder dgl. verletzt wurde. Das zur Verwendung kommende Cu soll möglichst rein sein. Schädlich sind bes. schon geringe Gehh. an Bi, Fe, Ni, Pb u. S. Auch Gehh. an Co, Sn, Si u. Zn sollen möglichst vermieden werden, weil auch sie die Verarbeitbarkeit des Cu u. seinen Korrosionswiderstand herabsetzen. (A. P. 2244 093 vom 4/3. 1941, ausg. 3/6. 1941.) GEISSLER. 6433

**Bridgeport Brass Co.**, Bridgeport, übert. von **Alan Morris**, Nichols, Conn., V. St. A., *Herstellung von Rohren, Stangen oder dergleichen aus Kupferlegierungen* mit > 1(%) Al, bes. Al-haltigen Sondermessungen, oder Legierungen aus 5—9 Al, Rest Cu für Kondensatorrohre. Bei der n. Verformung u. Wärmebehandlung der Legierungen wurden Schwächstellen im Innern der Werkstücke u. feine Oberflächenrisse beobachtet, die auf Korngrenzenablagerungen von Verunreinigungen (Mg-Silicid) zurückgeführt wurden. Zur Vermeidung der Fehlstellen sorgt man dafür, daß die Verunreinigungen nicht ausfallen, sondern gelöst bleiben. Zu diesem Zweck schreckt man das Werkstück unmittelbar nach dem bei > 800° (bei einem Messing mit 77 Cu, 2 Al, Rest Zn bei 960°) vorgenommenen Strangpressen in W. ab, zieht dann kalt ohne Zwischenglühen bei einer starken Querschnittsverminderung (mindestens 50% des Ausgangsquerschnitts), wobei eine Temp. von 200° nicht überschritten werden darf, u. zieht dann nach einem Glühen bei 750° auf Endmaß. (A. P. 2365 208 vom 15/7. 1942, ausg. 19/12. 1944.) GEISSLER. 6433

**Lincoln Electric Co.**, übert. von: **Paul E. Jerabek**, Cleveland, O., V. St. A., *Harte Auftraglegerung* für Werkzeuge zur Bodenbearbeitung. Es handelt sich um eine W-freie Cr-Ni-Fe-Legierung mit folgender Zus.: 30—65, vorzugsweise 50—60(%) Cr, 5—40, vorzugsweise 10—12 Ni, 0,25—5, vorzugsweise 0,2—2 B, 1—7, vorzugsweise 3,5—4 C, 20 bis 40 bzw. Rest Fe. Außerdem kann die Legierung bis 5 Mn u. bis 10 Mo enthalten. Die fein verteilte Mischung der Bestandteile wird auf die zu schützende Fläche aufgestreut u. mit dem elektr. Lichtbogen, vorzugsweise einem C-Lichtbogen, niedergeschmolzen. Zweckmäßig geht man von handelsüblichen Legierungen aus. Es kommen z. B. Mischungen aus 30—90 Ferrochrom (6 C, 65 Cr, 30 Fe), bis 30 Ni, bis 15 Ferromangan (7 C, 80 Mn, 13 Fe) u. 2—7 Ca-Borid (53 B, 10 Fe, 2 C, 35 Ca) in Frage. Das letztere erhöht die Stabilität des Lichtbogens, steigert die Dünnflüssigkeit der Legierungsschmelze u. ihre Benetzbarkeit für die Unterlage. Es ermöglicht ferner die Anwendung dünner Auftragschichten u. wirkt als Desoxydationsmittel. (A. P. 2292 649 vom 7/8. 1939, ausg. 11/8. 1942.) GEISSLER. 6437

**Wilbur B. Driver Co.**, übert. von: **Erich Fetz**, Newark, N. J., V. St. A., *Nickel-Mangan-Legierung* für elektr. Widerstände besteht aus je 40(%) Ni u. Mn, 10—15 Cu,

Rest Fe. Die Legierung zeichnet sich durch gute Verarbeitbarkeit u. Geschmeidigkeit aus. (A. P. 2 242 970 vom 19/10. 1938, ausg. 20/5. 1941.) GEISSLER. 6435

Chicago Development Co., Chicago, Ill., übert. von: Reginald S. Dean, Salt Lake City, Utah, V. St. A., *Manganlegierung* besteht aus 82,5—95% Mn, Rest Ni. Nach Glühen bei über 900° u. langsamem Abkühlen (8 Stdn.) auf Raumtemp. besitzt sie hohes Schwingungsdämpfungsvermögen. Die zur Herst. verwendeten Metalle sollen möglichst rein sein (Elektrolytmetalle). Man stellt aus den Legierungen Zahnräder u. Federn für Kraftfahrzeuge u. Eisenbahnen her, ferner Bleche u. Folien für akust. Isolierzwecke. (A. P. 2 267 300 vom 24/3. 1941, ausg. 23/12. 1941.) GEISSLER. 6437

Chicago Development Co., Chicago, Ill., übert. von: Reginald S. Dean, Washington, D. C., und Clarence T. Anderson, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Mangan-Nickel-Kupfer-Legierung* für elektr. Widerstände besteht aus > 55 bis < 75(%) Mn, 2,5—35 Ni, Rest Cu. Die Legierungen, die sich durch hohen Korrosionswiderstand u. bei Gehh. von > 10 Ni durch hohes Schwingungsdämpfungsvermögen auszeichnen, besitzen hohen elektr. Widerstand ( $> 170 \cdot 10^{-6} \Omega/\text{cm}^2$ ) u. einen sehr geringen Temperaturkoeff. des elektr. Widerstandes ( $1,0 \cdot 10^{-4} \Omega/^\circ\text{C}$ ). Widerstand u. Temperaturkoeff. des Widerstandes der einzelnen Legierungen sind aus Schaubildern zu entnehmen. Die Werkstoffe werden zweckmäßig von ca. 900° abgeschreckt u. kalt verarbeitet. (A. P. 2 294 389 vom 6/11. 1939, ausg. 1/9. 1942.) GEISSLER. 6437

\* Sumitomo Communic Ind. Co., *Gewinnung von Molybdän oder Wolfram*. Feine  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ -Kristalle, die durch Eindampfen einer  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Lsg. von  $\text{MoO}_3$  oder  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  (hergestellt durch Behandlung von Mo-Erzen mit Säuren oder Alkalien) erhalten wurden, werden im Strom eines inakt. Gases, wie  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$  oder  $\text{H}_2$ , erhitzt. Dabei bilden sich die Verb.  $\text{Mo}_5\text{N}_3\text{H}_3\text{O}_5$  bzw.  $\text{Mo}_6\text{N}_{10}\text{H}_4\text{O}_4$ , die mit  $\text{H}_2$  zu Mo red. werden. Nach Jap. P. 162 744 wird die gleiche Behandlung mit den entsprechenden W-Verbb. durchgeführt. Gemäß dem Jap. P. 162 745 geht man dabei von  $\text{WO}_3$  aus, das bei 380—550° in einem  $\text{NH}_3$ -Strom geglüht wurde. — Infolge des geringen O-Geh. der Verb. wird die Red. zu Metall beschleunigt. (Jap. PP. 162 743, 162 744 u. 162 745, ausg. 12/3. 1944.) GEISSLER. 6441

\* Mallory Metallurgical Products Ltd., *Kupplungen* werden aus einem hitzebeständigen Metall oder einem hitzebeständigen Metall u. Ag oder einer Ag-Legierung hergestellt. Bes. geeignet ist eine Legierung von 61% Mo u. 39% Ag. (E. P. 575 929, ausg. 12/3. 1946.) HAUG. 6441

Metallgesellschaft Akt.-Ges., Deutschland, *Spritzguß von Aluminium-Silicium-Legierungen*. Die in den Schmelzbehälter ragenden Teile des Zweipumpensyst., bes. der Zylinder u. Kolben der in die Metallschmelze tauchenden Pumpe, werden ganz oder zum Teil aus einer keram. M. hergestellt, z. B. aus Porzellan. — Vermeidung der Fe-Absorption der Al-Si-Legierung. (F. P. 53 121 vom 28/8. 1943, ausg. 19/9. 1945. D. Prior. 28/8. 1942. Zusatz zu F. P. 863 056.) FALKENSTEIN. 6443

Lurgi-Thermie G. m. b. H. und Metallges. Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Al-Si-Legierungen mit lamellarem Gefüge*, die 5—20(%) Si u. < 0,00018 P enthalten. Eine Schmelze aus der Legierung wird bei einer Temp. nur wenig über dem F. unter Anwendung von Druck oder Unterdruck filtriert. Zweckmäßig bringt man die überhitzte Schmelze auf das Filter u. läßt sie dort auf die günstigste Temp. abkühlen. Als Filtermasse kommen körnige, hochschm. Mineralien, z. B. Graphit oder Feldspat oder Stoffe in Frage, die bei der Herst. der Al-Si-Legierungen zugeschlagen werden können, z. B. Tonerde oder Quarz oder auch Si-reiche Fraktionen früherer Filtrationen. Auf dem Filter bleiben P-reiche Mischkristalle u. Verunreinigungen, z. B. Fremdmetalle, nicht red.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Carbide u. dgl. zurück. Durch die Behandlung wird das Filtrat von Kristallkeimen freigehalten, die beim Erstarren der Schmelze körniges Gefüge bewirken würden. Beispiel: Eine Al-Legierung mit 13,1 Si, 0,4 Mn, 0,66 Fe u. 0,00084 P wurde bei 600° durch ein Bett filtriert, das aus 3 Quarzsandschichten mit den Körnungen 1,6, 1,2 u. 0,6 mm aufgebaut war. Das Filtrat enthielt < 0,00005 P. Die Werte für Festigkeit u. Dehnung von bei 1000° vergossenen Proben aus der Legierung vor bzw. nach der Filtration betragen 22,2 kg/mm<sup>2</sup> u. 4,3% bzw. 27,2 kg/mm<sup>2</sup> u. 6,9%. Nach F. P. 52 996 wird eine Senkung des P-Geh. durch bloßes Abstellenlassen der Legierungsschmelze unter wiederholtem Rühren oder Rütteln bzw. Ultraschallbehandlung erreicht. Beispiel: Eine Al-Legierung mit 13 Si u. 0,34 Fe wurde 1½ Stdn. bei 600° gehalten, wobei man die Schmelze wiederholt durchführte u. die gebildete Krätze entfernte. Der P-Geh. war von 0,00086 auf < 0,00005 gesunken, die Elastizitätsgrenze von 9,8 auf 11,0 kg/mm<sup>2</sup>, die Festigkeit von 21,5 auf 24,8 kg/mm<sup>2</sup> u. die Dehnung von 4 auf 4,6% angestiegen. Die behandelte Legierung hatte lamellares Gefüge. Im F. P. 52 997 ist zur Senkung des P-Geh. eine Behandlung der nur wenig über den F. erhitzten Schmelze mit einem Salz oder Salzgemisch vorgesehen, von dem mindestens ein größerer Teil bei der Behandlung in fl. Zustand vorliegt. Es

kommen Chloride oder Chloridmischungen von Alkalien oder Erdalkalien in Frage, z. B. ein Gemisch aus 54 KCl u. 46 LiCl für eine Al-Legierung mit 13 Si. Man gibt das Salz zweckmäßig in mehreren Teilmengen unter kräftiger Verrührung mit der Schmelze zu, wobei man vor jeder Zugabe die Rückstände von der Schmelzoberfläche entfernt. Man arbeitet z. B. mit 3—5 Teilzugaben u. ca. 1% Salz, bezogen auf die Metallmenge. (F. PP. 52 861 vom 6/5. 1943, ausg. 13/8. 1945. D. Prior. 7/5. 1942, 52 996 u. 52 997 vom 13/7. 1943, ausg. 27/8. 1945. D. Prior. 18/7. 1942. Zusatz zu F. P. 887 576; C. 1944. II. 364.)

GEISSLER. 6443

**Mahle Komm.-Ges.**, Deutschland, *Aluminium-Silicium-Kolbenlegierung* besteht aus 11—15(%) Si, 0,8—1,5 Mg, 0,3—0,9 Cu, bis zu 1 Mn, Rest Al. Cu kann teilweise durch Ni ersetzt sein. Der Höchstgeh. an Ni beträgt 0,35. Der Mn-Zusatz bewirkt, daß bei Fe-haltigen Legierungen die Bldg. nadelförmiger Al<sub>3</sub>Fe-Krystalle vermieden wird. Das Fe geht mit dem Mn eine tern. Al-Fe-Mn-Verb. ein, die nicht schädigend auf das Gefüge wirkt. Man ist infolgedessen in der Lage, die Legierung aus Abfällen herzustellen, bei denen eine Verunreinigung durch Fe nicht zu umgehen ist. (F. P. 52 203 vom 13/11. 1943, ausg. 2/10. 1945. D. Prior. 30/10. 1942. Zusatz zu F. P. 884 726.)

GEISSLER. 6443

**Dürener Metallwerke Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von Tiefziehblechen aus vergütbaren Al-Legierungen*. Al-Cu-Mg-Legierungen mit 5,5—5,3(%) oder gegebenenfalls auch weniger Cu, 2—0,2 Mg, 1,5—0,2 Si, 1,5—0,1 oder gegebenenfalls auch 0,0 Mn werden nach dem letzten Kaltwalzstich u. vor der eigentlichen Vergütung bei einer mit dem Mn-Geh. ansteigenden Temp. geglüht, die im Bereich von 250—350°, vorzugsweise 250—320°, liegt. Glühtemp. u. -dauer werden so bemessen, daß der Werkstoff gerade zu rekristallisieren beginnt. Im Gegensatz zu dem Verf. nach dem Hauptpatent, bei dem das Glühen bei höherer Temp. vor sich geht, ist die Toleranz für die Glühdauer, die > 5 Stdn. betragen kann, größer. Durch das Vorglühen soll bei der eigentlichen Vergütung Grobkornbildg. vermieden werden. (F. P. 52 778 vom 1/3. 1943, ausg. 1/6. 1945. Zusatz zu F. P. 875 256; C. 1943. I. 2764.)

GEISSLER. 6443

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von Blechen mit guter Tiefziehfähigkeit aus hochfesten Aluminium-Legierungen*, bes. Al-Cu-Mg-Legierungen. Die Bleche werden einer Kaltverformung von > 30, vorzugsweise > 40% unterworfen, worauf man ein Rekristallisationsglühen bei einer Temp. vornimmt, die etwas oberhalb der Rekristallisationsschwelle bei der angewendeten Kaltverformung liegt, worauf man das Schlußglühen bei einer höheren Temp. durchführt. Beispiel: Ein Blech aus einer Al-Legierung mit 3,9(%) Cu, 0,75 Mg, 0,6 Mn, 0,35 Si u. 0,45 Fe wurde von einer Dicke von 3,5 mm kalt auf eine solche von 1 mm gewalzt. Es wurde dann bei 410° einem Rekristallisationsglühen unterworfen, um schließlich bei 500° fertig geglüht zu werden. Durch das Vorglühen bei niedrigerer Temp. sollen in der Legierung Kristallisationskeime erzeugt werden, die eine Grobkristallisation bei der Schlußglühung verhindern. (F. P. 52 982 vom 1/7. 1943, ausg. 27/8. 1945. D. Prior. 31/3. 1942. Zusatz zu F. P. 874 606; C. 1943. I. 1325.)

GEISSLER. 6443

## IX. Organische Industrie.

—, *Phenol aus Chlorbenzol*. Überblick über die neueren Verff. mit besonderer Berücksichtigung der Verseifung des C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl mit Wasserdampf. (Giorn. Chimici 35. 169—71. Aug. 1941.)

R. K. MÜLLER. H 1060

**E. Delvaux und Rod. Welvaert**, *Gewinnung von l-Sorbose durch biochemische Oxydation von d-Sorbit*. Vff. geben ein Verf. an, nach dem mittels Acetobacter suboxydans (Delft) aus Sorbit bei p<sub>H</sub> 5,0—6,0 Sorbose industriell gewonnen werden kann. Die besten Ausbeuten treten auf bei 30° u. erhöhtem Druck, Belüftung u. Rotation der Apparatur. Ausbeute nach einer Dauer von 2 Tagen: 70%. (Bull. Assoc. anciens Étudiants Brasserie Univ. Louvain 41. 36—48. Aug. 1945. Löwen, Labor. chim. appl. Inst. Agron.)

GRAU. H 3400

**Saargruben Akt.-Ges. und Saar-Fergas Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von Äthylchlorid*. Gasgemische aus Kokereien, Synthese- u. Spaltverf., die Äthylen (I) enthalten, werden nach bekannten Wasch- oder Adsorptionsverf. an I angereichert u. dann bei n. Temp. mit Cl<sub>2</sub> zur Rk. gebracht. Hierbei muß die Temp. streng konstant gehalten werden. Dazu wird zur Adsorption der Reaktionswärme fl. Äthylchlorid (II) eingespritzt; zusätzlich kann zur Temperaturregelung noch ein inertes Gas, z. B. Butan, eingeleitet werden. Das Reaktionsgemisch nach der Chlorierung wird verflüssigt u. aus der Fl. das II durch fraktionierte Verdampfung abgetrennt. (F. P. 900 316 vom 3./12. 1943, ausg. 26/6. 1945. D. Prior. 20/4. 1940.)

KALIX. H 510

**Saargruben Akt.-Ges. und Saar-Fergas Akt.-Ges.**, Deutschland, *Gewinnung von Äthylchlorid und Alkoholen aus KW-stoff-Gasgemischen*. Gemische von KW-stoff-Gasen,

wie sie in Kokereien, bei Synthese- u. Spaltverff. entstehen, werden nach bekannten Methoden desulfuriert u. durch Wasch- u. Adsorptionsverff. an Äthylen (I) u. Propylen (II) angereichert. Das Gemisch wird bei n. Temp. mit einer zur vollständigen Chlorierung von I ungenügenden Menge  $\text{Cl}_2$  behandelt, wobei II nicht mit chloriert wird. Nach Entfernung von Äthylenchlorid aus dem Reaktionsgemisch werden die Restgase in Ggw. von Cu-Salzen als Katalysatoren in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingeleitet, so daß Äthyl-, Propyl- u. Isopropylschwefelsäure entstehen. Diese werden nach bekannten Verff. zu den entsprechenden Alkoholen hydrolysiert u. diese evtl. in Äther umgewandelt. (F. P. 900 284 vom 2/12. 1943, ausg. 25/6. 1945. D. Prior. 10/4. 1942.) KALIX. H 560

\* Kanegabuchi Textile Co., Konzentrierung von Äthylenchlorhydrinlösungen. 50- bis 65% ig. wss. Lsgg. von Äthylenchlorhydrin (I) werden mit Butyl- u./oder Propylalkohol 9—13 Stdn. dest. u. bei 60—62° fraktioniert, wobei wasserfreies I übergeht. (Jap. P. 161484, ausg. 29/1. 1944.) KALIX. H 560

\* Kanegabuchi Textile Co., Konzentration von Äthylenchlorhydrinlösungen. 50 kg einer 70% ig. wss. Lsg. von Äthylenchlorhydrin (I) werden mit 50 kg Aceton gemischt u. auf -30° abgekühlt u. das sich bildende Eis abgetrennt. Nach Abdest. des Acetons im Vakuum hinterbleiben 37 kg 90% ig. I. (Jap. P. 161485, ausg. 29/1. 1944.) KALIX. H 560

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Monoäther des 1,3-Butylenglykols. Monoäther des 1-Oxybutanon-3 werden katalyt. hydriert. Z. B. erhitzt man 102 g 1-Methoxybutanon-3 im Rührautoklaven bei Ggw. von 10 g RANEY-Ni unter 100 at  $\text{H}_2$ -Druck auf 100—120°, bis die  $\text{H}_2$ -Aufnahme beendet ist. Man erhält 103 g 1-Methoxy-3-oxybutan (Kp. 145°,  $D_4^{20} = 0,9129$ ). Analog können die Äthyl-, Propyl-, Butyl- oder Cyclohexyläther hergestellt werden. Als Katalysatoren sind auch solche aus Co-, Cu-, Cr-Oxyd oder Cu-Chromit geeignet. Die 1-Äther sind leichter flüchtig als die bereits bekannten 3-Äther. Sie werden als Lösungsmittel verwendet. (F. P. 903 035 vom 27/3. 1944, ausg. 21/9. 1945. D. Prior. 1/12. 1942.) NOUVEL. H 570

Battelle Memorial Inst., übert. von: Alfred Clark und Richard S. Shutt, Columbus, O., V. St. A., Alkenale und Alkenone. Mischungen von ungesätt. KW-stoffen u. Luft im Verhältnis 1:9 werden bei 175—450° über Katalysatoren aus Seleniten oder Telluriten, z. B. über Ag-Selenit, das mit CuO oder einem anderen Metalloxyd aktiviert ist, geleitet. Auf diese Weise wird z. B. Propylen zu Acrolein, Isobutylen zu  $\alpha$ -Methylacrolein,  $\beta$ -Butylen zu Crotonaldehyd,  $\alpha$ -Butylen zu Methylvinylketon u. 1-Penten zu Äthylvinylketon oxydiert. — Der Katalysator wird mit Luft, die geringe Mengen Stickoxyde enthält, regeneriert. Man kann auch durch Beimengung von Stickoxyden oder  $\text{O}_3$  zu dem Reaktionsgemisch eine ununterbrochene Regenerierung des Katalysators bewirken. (A. P. 2 383 711 vom 26/1. 1942, ausg. 28/8. 1945.) M. F. MÜLLER. H 710

Resinous Products & Chemical Co., Pa., übert. von: Herman A. Bruson, Philadelphia, Pa., V. St. A., Cyanäthylierung von Ketonen. Bei der Einw. von Acrylnitril auf Ketone, die unmittelbar neben der CO-Gruppe eine akt.  $\text{CH}_2$ -,  $\text{CH}_2$ - oder  $\text{CH}_3$ -Gruppe besitzen, erfolgt in Ggw. eines alkal. Kondensationsmittels (quartäres Ammoniumhydroxyd) eine Anlagerung von Cyanäthyl an das C-Atom der akt. Gruppe. Auf diese Weise sind z. B. folgende Verbb. erhältlich: Tri-( $\beta$ -cyanäthyl)-aceton (F. 154°), Di-( $\beta$ -cyanäthyl)-butanon (F. 67°), Di-( $\beta$ -cyanäthyl)-heptanon (F. 63°), Di-( $\beta$ -cyanäthyl)-octanon (F. 47°), Mono-( $\beta$ -cyanäthyl)-diisopropylketon (Kp.<sub>10</sub> 128°,  $D_4^{25} = 0,9247$ ,  $n_D^{25} = 1,4428$ ), Di-( $\beta$ -cyanäthyl)-diisopropylketon (Kp.<sub>1</sub> 165—170°), Mono-( $\beta$ -cyanäthyl)-mesityloxyd (Kp.<sub>2</sub> 110—115°), Di-( $\beta$ -cyanäthyl)-mesityloxyd (F. 116—117°), Mono-( $\beta$ -cyanäthyl)-phoron (Kp.<sub>1</sub> 120°), Di-( $\beta$ -cyanäthyl)-phoron (Kp.<sub>1</sub> 190—200°), Tetra-( $\beta$ -cyanäthyl)-acetonylaceton (F. 180°), Mono-( $\beta$ -cyanäthyl)-acetessigsäuremethylester (Kp.<sub>1</sub> 141—145°), Di-( $\beta$ -cyanäthyl)-acetessigsäuremethylester (F. 154°) u. -äthylester (F. 82°),  $\alpha$ , $\alpha$ -Di-( $\beta$ -cyanäthyl)-acetessigsäureamid (F. 82°), o-Chlorderiv., F. 105°; 2,4-Dichlorderiv., F. 121°), Benzoyl-( $\beta$ -cyanäthyl)-essigsäureäthylester (F. 170—175°), Tri-( $\beta$ -cyanäthyl)-acetophenon (F. 128—129°),  $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha$ -Tri-( $\beta$ -cyanäthyl)-p-methoxyacetophenon (F. 133°; p-Methylderiv., F. 161—162°; p-Chlorderiv., F. 141—142°; p-Bromderiv., F. 151—152°),  $\alpha$ , $\alpha$ -Di-( $\beta$ -cyanäthyl)-propio-phenon (F. 66°), Tri-( $\beta$ -cyanäthyl)-acetylbi-phenyl (F. 178°), 1,1,8,8-Tetra-( $\beta$ -cyanäthyl)-1,8-dibenzoyloctan (Öl), Tri-( $\beta$ -cyanäthyl)-methyl-naphthylketon (F. 122°), 2,2,5,5-Tetra-( $\beta$ -cyanäthyl)-cyclopentanon (F. 175°), 2-( $\beta$ -Cyanäthyl)-cyclohexanon (Kp.<sub>10</sub> 150—160°), Di-( $\beta$ -cyanäthyl)-cyclohexanon (F. 69,5°, Kp.<sub>1</sub> 197—207°), 2,2,6-Tri-( $\beta$ -cyanäthyl)-6-methyl-cyclohexanon (Kp.<sub>1</sub> 275—285°), 2,2,6-Tri-( $\beta$ -cyanäthyl)-6-methylcyclohexanon (Kp.<sub>1-3</sub> 230—270°), 2,2,6,6-Tetra-( $\beta$ -cyanäthyl)-cyclohexanon (F. 165°), 2,2,6,6-Tetra-( $\beta$ -cyanäthyl)-4-methylcyclohexanon (F. 138,5°), 2,2,6,6-Tetra-( $\beta$ -cyanäthyl)-4-( $\alpha$ , $\alpha$ -dimethylpropyl)-cyclohexanon (F. 145°), 2,2,6,6-Tetra-( $\beta$ -cyanäthyl)-4-( $\alpha$ , $\alpha$ , $\gamma$ , $\gamma$ -tetramethylbutyl)-cyclohexanon (F. 155—156°), 2,2,6,6-Tetra-( $\beta$ -cyanäthyl)-4-cyclohexylcyclohexanon (F. 223—224°), 2,2-Di-( $\beta$ -cyanäthyl)-3,4-dihydro-1(2)-naphthalenon (F. 80°), 2,2,4-Tri-( $\beta$ -cyanäthyl)-menthon (Kp.<sub>1</sub>

295—300°) u. *4,4-Di-(β-cyanäthyl)-3-oxo-2,2,5,5-tetramethyltetrahydrofuran* (F. 153°). Verwendung zur Herst. von *Kunstharzen, synthet. Fasern, plast. Massen, Weichmachern, pharmazeut. Stoffen, Insekticiden u. Textilveredlungsmitteln* sowie als *Zwischenprod.* zur Herst. von *Säuren, Amiden, Estern, Amidinen, Aminen, Amidinen, Aminoalkoholen, Aminosäuren u. Thioamiden*. Z. B. wird die Cyanäthylgruppe beim Kochen mit 10% ig. NaOH oder KOH verseift, wobei u. a. *2,2,5,5-Tetra-(β-carboxyäthyl)-cyclopentanon* (F. 173°), *2,2,6,6-Tetra-(β-carboxyäthyl)-cyclohexanon* (F. 179—180°) u. *2,2,6,6-Tetra-(β-carboxyäthyl)-4-methylcyclohexanon* (F. 205—206°) entstehen. (A. PP. 2 386 736 u. 2 386 737 vom 19/4. 1941, ausg. 9/10. 1945.) M. F. MÜLLER. H 710

Wm. F. Koch, Detroit, Mich., *Ketene und Ketenderivate*. Ein Gemisch aus 1 (Raumteil) CH<sub>3</sub>CHO, 1 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH u. 3 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O behandelt man mit 1 rauchende H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthaltendem Gemisch in solchem Verhältnis, daß 1 des CH<sub>3</sub>CHO-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O-Gemisches mit 3 des Säuregemisches versetzt wird. Man erhitzt auf 100—400°, verdrängt die erhaltenen Prodd. mit SO<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub> schnell aus der Reaktionszone u. kondensiert sie. Diese Prodd. werden als *Ketendiäcetal, Additionsprod.* von Ketten mit schwefliger Säure, *Ketene, polymere Verb.* des Ketens usw., beschrieben. — H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> kann an Stelle von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verwendet werden. (A. P. 2382425 vom 13/8. 1940, ausg. 14/8. 1945.) M. F. MÜLLER. H 710

Monsanto Chemical Co., übert. von: Lucas P. Kyrides, Webster Groves und Ferdinand B. Zienty, St. Louis, Mo., V. St. A., *3-Aceto-1-propanol*. In Ggw. eines Cu-Chromit-Katalysators u. einer geeigneten organ. Säure kann *1,4-Pentandiol (I)* in *3-Aceto-1-propanol (II)* u. *γ-Valerolacton (III)* übergeführt werden. — Man erhitzt bei 90° unter einem absol. Druck von 25 mm ein Gemisch von 52 (g) I u. 0,5 Stearinsäure (IV) u. versetzt dann unter Atmosphärendruck mit 3 Cu-Chromit. Beim Erhitzen bis 200° wird H<sub>2</sub> entwickelt, u. die Temp. fällt dann auf 190°. Die Reaktionsprod. dest. langsam über. Der Kolbeninhalt wird dann auf 50° gekühlt, worauf weitere 52 I zugegeben werden u. das Verf. erneut in Gang gebracht wird. Beim Fraktionieren des Destillatgemisches werden 26 II, Kp.<sub>10</sub> 85—86°, u. 44 III, Kp.<sub>13,5</sub> 84—88°, erhalten sowie 5,6 I wiedergewonnen. Wird keine Säure verwendet, so erhält man aus 52 I 41 III u. prakt. kein II. Bei Verwendung von anderen Säuren an Stelle von IV erhält man unter Zugrundelegung von zwei 52 g-I-Beschickungen die folgenden Ausbeuten: mit 0,5 Laurinsäure 19,6 II u. 29,5 III; mit 0,25 Sebacinsäure 21,2 II u. 30,0 III; mit 0,3 Capronsäure 20,8 H u. 25 III; mit 0,35 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>COOH 12,5 II u. 16 III; mit 0,15 CH<sub>3</sub>COOH 20,9 II u. 63 III u. mit 0,15 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0 II u. 0,0 III. (A. P. 2382071 vom 8/9. 1944, ausg. 14/8. 1945.) M. F. MÜLLER. H 740

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Sulfocarbonsäuren oder ihren Salzen*. Aliph. γ- oder δ-Lactone werden mit wss. Lsgg. von schwefligsauren Salzen umgesetzt (s. nebenst. Schema). Die Rk. wird bei ca. 150° im Autoklaven oder kontinuierlich in erhitzten Röhren durchgeführt. — Z. B. erhitzt man 1290 (Teile)

*γ-Butyrolacton* u. 6200 einer wss. Lsg., die 1985 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> enthält, im Autoklaven 2 Stdn. auf 180°, gibt in der Wärme eine Lsg. von 3860 BaCl<sub>2</sub> in 6000 W. zu, filtriert das *sulfobuttersäure Ba* ab u. setzt mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die *Sulfobuttersäure* frei. — Aus *γ-Valerolacton* mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> oder K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> *γ-Sulfovaleriansäure*. — Aus *δ-Valerolacton* *δ-Sulfovaleriansäure (Di-Na-Salz)*. (F. P. 894 374 vom 30/4. 1943, ausg. 21/12. 1944. D. Prior. 4/4. 1942.)

DONLE. H 810

American Cyanamid Co., Oscar Fontaine Wiedman, Erwing Lockwood Carpenter und Harold Simmons Davis, V. St. A., *Reinigung von rohen Olefinnitrilen*, z. B. von durch Wasserabspaltung aus *Athylencyanhydrin* erhältlichem *Acrylsäurenitril*. Bei der Wasserabspaltung fällt eine obere Nitrilschicht an, die z. B. 4—5% W. enthält, u. eine untere wss., 5—8% Nitril führende Schicht. Die Reinigung erfolgt durch Abdest. eines azeotrop. Gemisches von Nitril u. W. u. Abtrennung des W. aus dem Destillat. Man bringt in dem oberen Teil einer Rückflußkolonne einen Wasserabscheider an u. behandelt das rohe Prod. kontinuierlich am Rückfluß. In dem Maße, in dem das W. aus der Lsg. entfernt wird, vermindert sich der Wasseranteil im Destillat u. entspricht schließlich der Löslichkeit des W. im Nitril. In diesem Augenblick entfernt man den Wasserabscheider von der Kolonne u. eliminiert die geringe noch im Nitril vorhandene Menge W. durch azeotrop. Destillation. — Das sich aus dem Destillat abscheidende, noch feuchte Nitril wird erneut in den Destillationsprozeß zurückgeführt. Es kann auch mit Xylol oder dgl. extrahiert werden. — Vorrichtung. (F. P. 914 167 vom 10/9. 1945, ausg. 1/10. 1946. A. Prior. 31/10. 1939.)

DONLE. H 810

American Cyanamid Co., V. St. A., *Stabilisierung von Athylencyanhydrin*. Dem frischdest. Cyanhydrin werden zur Verhinderung der Zers. bei längerer Aufbewahrung 0,01 bis

1,0% einer anorgan. oder organ. Säure zugesetzt, z. B. HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH. Dadurch bleiben die nach der Dest. meist vorhandene Reinheit von 93% u. der p<sub>H</sub>-Wert von 9,1 bei Aufbewahrung in Glas- oder Stahlgefäßen mindestens 1 Jahr erhalten. (F. P. 915 737 vom 11/10. 1945, ausg. 15/11. 1946. A. Prior. 18/11. 1943.) KALIX. H 850

**United States of America**, übert. von: Horace S. Isbell, Washington, D. C., V. St. A., *Krystalline Derivate von Galaktensäuren*. Man stellt die Methylester von d- oder l-Galaktensäure (I) u. deren Lactone her u. kann sie (zur Reinigung von I aus rohen Gemischen) umkristallisieren. — Erhitzt man 10 (Teile) d-I mit 3 HCl 2 Stdn. unter Rückfluß, behandelt mit Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, filtriert u. konz., so erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute den Methylester von I, Krystalle aus (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO u. Ligroin, F. 156°, [α] -11° (c = 4 in H<sub>2</sub>O). Das gleiche Prod. erhält man aus l-I-γ-Lacton. Verwendet man 20 I-γ-Lacton, 75 CH<sub>3</sub>OH u. 1 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 50°, so kryst. der Ester aus der Lsg. nach mehreren Stdn. aus; das Verf. kann bei Zugabe von mehr rohem I zu den Mutterlaugen wiederholt werden. (A. P. 2 380 444 vom 4/9. 1943, ausg. 31/7. 1945.) M. F. MÜLLER. H 850

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., übert. von: Olyn W. Shannon, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Behandlung von Aceton mit ungesättigten Verbindungen*, wie Acrylsäurenitril, in annähernd äquimol. Mengen. Durch 5—7std. Kochen von 58 g Aceton mit 53 g Acrylonitril in Ggw. von 2 cm<sup>3</sup> 50% ig. NaOH werden 9,5 g Methyl-3-cyanpropylketon (Kp.<sub>2</sub> 100—130°) erhalten. (A. P. 2 381 371 vom 3/5. 1943, ausg. 7/8. 1945.) M. F. MÜLLER. H 850

**Diwag Chemische Fabriken Akt.-Ges.**, Deutschland, *Chlorkohlensäureester β-halogenierter Alkohole* erhält man aus Halogenhydrinen entsprechender Alkohole u. Phosgen in Ggw. organ. Basen, wie Pyridin oder Dimethylanilin, bei niedriger Temperatur. — Zu 626 (g) Äthylenbromhydrin in 606 Dimethylanilin werden während 5 Stdn. nach u. nach 3,6 Liter einer 20% ig. Phosgenlsg. in Toluol bei -18° unter Rühren zugesetzt u. 13 Stdn. weitergerührt. Durch Aufarbeiten nach üblichen Methoden erhält man 732 Chlorkohlensäure-β-bromäthylester, Kp.<sub>10-11</sub> 58—60°. — Aus CH<sub>3</sub>·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·Br in analoger Weise den Chlorkohlensäureester des 3-Brompropanol-2 [Cl·CO·O·CH(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·Br], Kp.<sub>16-18</sub> 71—73,5°. (F. P. 897 051 vom 7/8. 1943, ausg. 12/3. 1945. D. Prior. 7/8. 1942.) GANZLIN. H 880

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von Cyanharntstoffverbindungen*. Man läßt zunächst Cyanamidsalze, bes. Alkali-(Na-, Li-, aber auch Ca-) Cyanamid, auf Isocyanatgruppen von Isocyanatocarbaminsäurechloriden, welche außer einer oder mehreren Isocyanatgruppen eine oder mehrere sek. Carbaminsäurechloridgruppen enthalten, einwirken u. ersetzt, gegebenenfalls nach Isolierung des gebildeten Zwischenprod., die noch vorhandenen Cl-Atome (durch Einw. ein- oder mehrwertiger Aminoverbb.) durch Harnstoffreste. Solche Aminoverbb. sind NH<sub>3</sub>, Hydrazin, Hydroxylamin, Cyclohexylamin, Dodecylamin, Didodecylamin, Äthylenimin, C-Methyläthylenimin, C-Benzyläthylenimin, C-Phenyläthylenimin, 4-Chlor-1-aminobenzol, 3-Nitro-1-aminobenzol, 1,3-Diaminopropan, 1,6-Diaminohexan, 3-Methyl-1,6-diaminohexan, 1,10-Diaminododecan, 1,12-Diaminooctadecan, N-Butyl-1,6-diaminohexan, N,N'-Dibutyl-1,6-diaminohexan, 3,3'-Diaminodipropyläther, 3,3'-Diaminodipropylsulfid, Tetramethylenbis-3-aminopropyläther, Di-(6-aminoheptyl)-amin, Methyl-di-(3-aminopropyl)-amin, Triäthylentetramin, Polyäthylenimin, 4-Acetamino-1-aminobenzol, 1-Amino-3-dimethylaminobenzol, 2-Aminoäthanol, 5-Aminopentanol-(1), 6-Aminoheptanol-(1), 5-Aminoamylmercaptan-(1), N,N'-Di-(5-oxyamyl)-1,6-diaminohexan, Aminoäthoxyäthylcellulose, 3-Amino-1-oxybenzol, 2-Oxy-3-aminonaphthalin, Aminoacetal-3-aminobenzaldehyd, Aminoessigsäure, 2-Aminobuttersäure, 6-Aminocapronsäure, 9-Aminononansäure, 12-Aminostearinsäure, 4-Aminooxoesäure, Casein, Sojabohnenprotein, Bluteiweiß, Wittepepton, mit NH<sub>3</sub> abgebautes Keratin, O-Butylisoharnstoff, S-Äthylisothioharnstoff u. Biguanid. Einer besonderen Ausführungsform des Verf. gemäß bringt man die noch wesentliche Mengen Cyanharntstoffreste der Formel CN·NH·CO·NH— u. sek. Carbaminsäurechloridgruppen enthaltenden Zwischenprod. mit den bereits oben erwähnten höhermol. lösl. Aminoverbb., bes. mit Proteinen u. ihren Zersetzungsprod., zur Reaktion. Ausgangsstoffe für das Verf. sind z. B. N-Butyl-(6-isocyanatoheptyl)-carbaminsäurechlorid, (2-Äthylhexyl)-(6-isocyanatoheptyl)-carbaminsäurechlorid, Di-(6-isocyanatoheptyl)-carbaminsäurechlorid, 1-Isocyanatoctadecan-12-n-butylcarbaminsäurechlorid, N,N'-(Di-6-isocyanatoheptyl)-hexamethylenbiscarbaminsäurechlorid, 3-Isocyanatophenylmethylcarbaminsäurechlorid, Diphenylcarbaminsäure-4,4'-diisocyanat. Zu einer Lsg. von 2 Mol Cyanamid in Isopropylalkohol fügt man bei 0° 1 Mol des Chlorids des Diphenylcarbaminsäure-4,4'-diisocyanats u. hierauf bei 0—5° tropfenweise 2 Mol 30% ig. Natronlauge u. rührt das Gemisch gut durch. Das Triäthanolaminsalz des gebildeten Tetracyanharntstoffs ist gut lösl. in W., das gebildete Hexamethylen-

diaminsalz löst sich dagegen darin schwer. (F. P. 894 020 vom 15/4. 1943, ausg. 12/12. 1944. D. Prior. 22/4. 1942.) PROBST. H 880

**Martin Dennis Co.**, Newark, übert. von: Frederick C. Bersworth, Verone, N. J., V. St. A., *Behandlung von natürlichen Proteinen* in Form von Casein, Sojamehl, Albumin u. Rückständen aus Zuckerrübensaft zwecks Gewinnung von *Aminosäureamiden*. Das proteinhaltige Ausgangsmaterial wird mit einem Gemisch von *Äthylendiamin* u. W. in einem geschlossenen Behälter auf 100—200° unter Druck erhitzt. Gegebenenfalls werden der wss. Lsg. 5—25 Gew.-% von dem Ausgangsmaterial, z. B. vom Casein, NaOH oder KOH, zugesetzt. — Auf 300 g Casein werden z. B. 200—300 g *Äthylendiamin* u. 1500 bis 2000 g W. angewandt. Bei dem Erhitzen werden aus den Proteinen die *Aminosäuren* durch Hydrolyse gebildet, welche gleichzeitig in die Aminosäureamide übergeführt werden. (A. P. 2 318 046 vom 24/10. 1940, ausg. 4/5. 1943.) M. F. MÜLLER. H 950

**Great Western Sugar Co.**, übert. von: Arthur N. Bennett, Denver, Colo. V. St. A., *Betain und Betainsalze aus Zuckerrübenablaugen*. Das Betain wird aus den STEFFEN-Abblagen der Rübenzuckerindustrie durch Anwendung von Ionenaustauschstoffen erhalten. Die Ablauge wird konz., eine betainreiche Fraktion durch alkoh. Extraktion gewonnen u. eine wss. Lsg. dieser Fraktion zuerst durch einen Kation-Austauscher u. dann durch einen Anion-Austauschstoff geschickt. Reines Betainhydrat wird in kryst. Form durch Konz. der Reaktions-Fl. erhalten. Werden Betainsalze gewünscht, so muß eine Mineralsäurebehandlung den Durchgang durch die Schicht des Anion-Austauschstoffes ersetzen. Das Verf. verlangt weniger Säure u. säurefeste Apparaturen u. liefert reinere Produkte. (A. P. 2 375 164 vom 17/2. 1942, ausg. 1/5. 1945.) M. F. MÜLLER. H 950

**Great Western Sugar Co.**, übert. von: Alpheus R. Nees und Arthur N. Bennett, Denver, Colo., V. St. A., *Stickstoffhaltige Produkte aus organischen Abblagen*. Die Herst. von *Betainsalzen* u. *Glutaminsäure* aus STEFFEN-Abblagen der Rübenzuckerindustrie wird durch die Verwendung von Kation-Austauschstoffen erleichtert. Die Ablauge wird mit CO<sub>2</sub> behandelt, gelangt durch eine Schicht von H<sup>+</sup>-Austauschstoffen, wird mit Tierkohle entfärbt, konz. u. dann auf den isoelekt. Punkt der Glutaminsäure (pH 3,2) eingestellt, worauf diese auskristallisiert. Nach Zugabe von HCl zum Filtrat u. durch weitere Konz. wird kryst. Betain-HCl erhalten. (A. P. 2 375 165 vom 27/6. 1942, ausg. 1/5. 1945.) M. F. MÜLLER. H 950

**Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc** (Erfinder: Maximilien Grunfeld und Mare-Edmond Batigne), Frankreich, *Isomerisierung von Ketoximen zu Amidon oder Lactamen (Beckmannsche Umlagerung)* mittels H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Wärme, dad. gek., daß in Ggw. einer bei der Reaktionstemp. flüchtigen u. gegenüber H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> prakt. inerten Fl. gearbeitet wird. Es empfiehlt sich, eine das Oxim lösende Fl. zu wählen u. die Lsg. des Oxims in die warme H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> einzutragen. — Z. B. gibt man in 360 (Teile) 97%ig., auf 95° erhitzte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine 40—45° warme Lsg. von 100 *Cyclohexanonoxim* in 200 *Cyclohexan*. Dieses dest. laufend ab, die Temp. von 95° bleibt erhalten. Nach einer weiteren Stde. kühlt man ab, neutralisiert mit NH<sub>3</sub>, extrahiert mit Bzl. u. destilliert. 97 Teile *Caprolactam*. — Außer *Cyclohexan* eignen sich Bzl., symm. Dichloräthan, gesätt., aliphat. KW-stoffe, niedrige aliphat. Äther. (F. P. 913 956 vom 9/6. 1943, ausg. 25/9. 1946.) DONLE. H 950

**Bata A. G.**, Tschechoslowakei, *Herstellung von cyclischen Amidon von ω-Aminocarbonsäuren*. Nach dem Verf. des Hauptpatents werden *Hydroxylaminsulfat* (I) u. ein cycl. Keton, gegebenenfalls in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u./oder Oleum, längere Zeit verrührt u. das Gemisch dann auf 90—100° erhitzt. Das Verf. läßt sich wesentlich beschleunigen u. vereinfachen, wenn die Ausgangsstoffe einfach gemischt u. dann auf 90—150° erhitzt werden; das lange Rühren erwies sich als überflüssig. Man kann z. B. das Keton in eine kalte Lsg. von I in mehr oder weniger konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Oleum) eintragen oder I in dem Keton suspendieren u. die Suspension mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u./oder Oleum mischen. Auch können alle drei Bestandteile gleichzeitig miteinander vermennt u. das Oleum allenfalls anschließend zugegeben werden. Die Umlagerungstemp. ist um so geringer, je höher der Geh. an Oleum ist. Die Erhitzung wird entweder in kleinen Mengen oder unter Durchleiten des Gemisches durch, gegebenenfalls in eine sd. Fl. eintauchende, Röhren u. dgl. oder unter tropfenweise erfolgender Vermengung vorgenommen. — 82 g techn. I werden in 92 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D. 1,84) gelöst, die Lsg. unter Kühlung mit 98 g techn. *Cyclohexanon* versetzt u. das Gemenge unter Verrühren in auf 97° erhitzte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, die 100 g Oleum (60% SO<sub>3</sub>) enthält, gegeben. Die Temp. steigt auf 105—110°. Nach 20 Min. gießt man die abgekühlte Lsg. auf Eis, neutralisiert mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf pH 7, filtriert, behandelt 8 mal mit je 30 cm<sup>3</sup> CHCl<sub>3</sub>, verjagt dieses u. dest. das *ε-Caprolactam*; Ausbeute 84,6%. — Aus I u. *Cyclopentan Piperidon*, daneben *δ-Aminovaleriansäure*. — Aus *Cycloheptanon* (*Suberon*) mit I *ζ-Onantholactam*. (F. P. 53 801 vom 15/12. 1942, ausg. 9/9. 1946.) DONLE. H 950



\* **British Thomson-Houston Co. Ltd.**, übert. von: **General Electric Co.**, *Tetrakis-(2-chlor-äthyl)-silicat*. Man läßt  $\text{SiCl}_4$  unter Rückfluß sd. u. trägt langsam  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  ein, bis kein Rückfluß mehr wahrzunehmen ist, erhöht dann die Temp. der Reaktionsmasse auf  $100^\circ$  u. fährt mit der Zugabe von  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  fort, bis die Reaktionsmasse kein akt. Cl mehr enthält. (E. P. 577 250, ausg. 10/5. 1946.)

ROICK. H 980

**Leopold Michael Jencsa**, Tschechoslowakei, *Herstellung eines Kondensationsproduktes aus Naphthalinsulfonsäure, besonders aus  $\beta$ -Naphthalinsulfonsäure oder einem Gemisch der beiden Isomeren, und Cellulose*. Vorzugweise verwendet man ein frisch bereitetes Sulfonierungsgemisch, in das man nach Zufügung von etwas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die Cellulose einträgt. Diese kann auch zuvor in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst werden. Reaktionstemp. ca.  $50-70^\circ$ . Auf 10 (Teile) Naphthalin sollen 1-3 Cellulose u. 4-12  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $66^\circ$  Be) treffen. Das Reaktionsprod. wird dann mit *Formaldehyd* (1,5-2 Teile, bezogen auf Naphthalin) bei gewöhnlicher Temp. oder am Rückfluß umgesetzt. — Z. B. sulfoniert man 5 *Naphthalin* 3 Stdn. bei  $170-180^\circ$  mit 6  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , gibt 4  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $66^\circ$  Be) zu, läßt auf  $70^\circ$  abkühlen, trägt 1 *Cellulose*, fein verteilt, bei  $50-70^\circ$ , dann bei gewöhnlicher Temp. unter Rühren 10 *Formaldehyd* (als 40%ig. Lsg.) ein, läßt 48 Stdn. stehen, erhitzt 10 Min. auf  $100^\circ$ , gießt in 150 W., neutralisiert mit gelöschtem Kalk, filtriert bei Siedetemp., wäscht den Filterrückstand mit W. aus, dampft die Lsg. zur Trockne ein. Ausbeute: 12,5 eines *Ca-Salzes*. — Die Prodd. werden als *Schaummittel*, z. B. bei der *Bereitung von moussierenden Getränken*, u. als *Feuerlöschmittel* verwendet. (F. P. 891 564 vom 26/2. 1943, ausg. 10/3. 1944.)

DONLE. H 2700

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Schweiz**, *Quaternäre Ammoniumverbindungen*, die wegen ihrer ausgezeichneten capillarakt. Wrkg. als *Textilhilfsmittel*, bes. als *Netzmittel*, dann aber auch als *Desinfektions-* u. *Schädigungsbekämpfungsmittel* verwendet werden können, erhält man in an sich bekannter Weise, z. B.: durch Acylierung von quaternären Dioxalkylammoniumsalzen, z. B.  $\alpha,\beta$ -Dioxypropylpyridiniumhalogeniden, mit Carbonsäuren, die 5-10 C-Atome enthalten, oder durch Umsetzen der mit 5-10 C-Atome enthaltenden Alkoholen veresterten Halogencarbonsäuren, z. B. dem *Monochlor-essigsäure-2-äthylheylester* (I), mit Estern von Aminoalkoholen, die außer einer tert. Aminogruppe einen Acylrest mit 5-10 C-Atomen besitzen, z. B. *Caprylsäure- $\beta$ -(diäthyl-amino)-äthylester* (II). — 3,8 (Gewichtsteile)  $\alpha,\beta$ -Dioxypropylpyridiniumchlorid verteilt man in 20 trockenem Pyridin (a), versetzt langsam unter Rühren mit 6,5 *Caprylsäurechlorid* (III), erhitzt in 1 Stde. bis auf  $98^\circ$ , setzt das Erhitzen bei  $98^\circ$  4 Stdn. fort, dest. a unter vermindertem Druck ab u. behandelt den Rückstand mit Petroläther (b). Nach dem Entfernen des Lösungsm. erhält man eine halbfeste M., die in W. stark schäumende Lsgg. ergibt u. ein ausgezeichnetes Netzmittel darstellt. An Stelle von III kann man Capronsäurechlorid verwenden. — 2 I u. 2,4 II erhitzt man 7 Stdn. bei  $98^\circ$ , läßt erkalten u. rührt das Reaktionsprod. mit b. Man erhält nach dem Entfernen von b einen öligen, mit W. stark schäumenden Rückstand von ausgezeichneter Netzkraft. (F. P. 906 038 vom 24/7. 1944, ausg. 20/12. 1945. Schwz. Prior. 13/8. 1943.)

ROICK. H 3231

**Hoffmann-La Roche Inc.**, Nutley, übert. von: **John Lee**, Essex Fells, **Ulrich V. Solmssen**, Clifton, und **Leo Berger**, Nutley, N. J., V. St. A., *Reinigung von Pentosen*. Man läßt aus dem Rohprod. die Pentose durch Zusatz eines prim.amins als N-Pentosid oder dessen Komplexsalz mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder anderen Salzen auskristallisieren, hydrolysiert den abgetrennten Nd. unter einer inerten Atmosphäre in wss. oder alkoh. Lsg., z. B. mit Hilfe von 0,25% Essigsäure, entfernt das abgespaltene Amin durch Dampfdest. oder in Form seines Benzylidenderiv. u. dampft die Lsg. ein. Die Ausbeute an gereinigter Pentose beträgt 70-95%. Auf diese Weise kann z. B. *Ribose* (F. 86-87°,  $[\alpha]_D^{27} = -19,6^\circ$ ) über das  $\alpha$ -*Anilin-N-d-ribofuranosid* (F. 138-140°,  $[\alpha]_D^{27} = 176,5^\circ \rightarrow 156,6^\circ$  in Pyridin) gereinigt werden. (A. P. 2 384 103 vom 30/9. 1943, ausg. 4/9. 1945.) M. F. MÜLLER. H 3400

**Hoffmann-La Roche Inc.**, Nutley, übert. von: **John Lee**, Essex Fells, und **Leo Berger**, Nutley, N. J., V. St. A., *Triacetylpentosen*. Man acyliert N-Pentoside von prim. arom. Aminen, hydrolysiert durch Kochen mit W., das 0,5% Essigsäure enthält, u. entfernt das abgespaltene Amin durch Dampfdest. oder in Form seines Benzylidenderivats. Auf diese Weise wird z. B.  $\alpha$ -*Anilin-N-d-2.3.4-triacetylribofuranosid* in *2.3.4-Triacetylribose* (Sirup;  $[\alpha]_D^{30} = -26,3^\circ$  in W.) übergeführt. (A. P. 2 384 104 vom 30/9. 1943, ausg. 4/9. 1945.)

M. F. MÜLLER. H 3400

## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

**G. H. Elliott** und **J. B. Speakman**, *Verfahren zum Widerstandsfähigmachen. Ein neues Verfahren zum Vermindern der Affinität von Wolle für saure Farbstoffe*. Um die Wolle den Affinitätsverhältnissen der Nylonfaser anzugleichen, wurde die erstere einer Behandlung mit einem Gemisch aus Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid u. Eisessig in Ggw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unterworfen. Hierbei spielt die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht die Rolle eines Katalysators, sondern

sie setzt sich mit der Wolle um, was an Hand von S-Bestimmungen festgestellt werden konnte. Weniger gut eignet sich Sulfoessigsäure. Eine Erklärung der Wirkungsweise wird gegeben, die im wesentlichen in einer Blockierung der Aminogruppen u. der Einführung neuer Säuregruppen in das Wollmol. besteht. Die Guanidingruppe des Arginins ist zum größten Teil verantwortlich für die Affinität saurer Farbstoffe gegenüber Wolle. Das Guanidin mit Glyoxal reagiert, wurde das Verf. auch mit diesem Reagens durchgeführt. Gute Erfolge wurden mit einer Lsg., bestehend aus 2% Glyoxalbisnatriumsulfid, 0,4% Glyoxal u. 5 Vol.-% Eisessig, bei einem Flottenverhältnis 50:1 erzielt. Vorteilhaft ist die Mitverwendung von bis zu 0,6% *Taninol WR* oder *Kotanol WL* (J. Soc. Dye Colourists 59. 185—91. Sept. 1943. Leeds, Univ., Textile Chem. Labor.). RAETZ. 7020

Röhm & Haas Co., Philadelphia, übert. von: Sivert N. Glarum, Ardmore, Pa., und Joseph J. Thomas, Springfield, Mass., V. St. A., *Stabilisieren von Stärkepasten mit wasserlöslichen Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukten* durch Erhitzen bei einem pH-Wert von 7—10. — Ein 20%ig. Tapiocastärkebrei wird bei 160° F (71° C) gelatiniert, dann abgekühlt u. mit einer pankreat. Diastase in eine viscose Paste verwandelt. Danach wird die Diastase durch Hitze entaktiviert u. der pH-Wert durch Zusatz von NaOH auf 8 eingestellt. Die Paste wird mit einem wasserlös. Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprod. (I), Glycerin u. einem sulfonierten alkylierten Phenoläther (II) (als Netzmittel) versetzt. Das Prod. enthält 8% hydrolysierte Stärke, 20% I, 2% Glycerin u. 2% II neben 68% Wasser. Man erhitzt 15 Min. bei 175° F (79° C). Danach wird gekühlt u. Monastralblau eingehührt. Die erhaltene Paste dient zum *Bedrucken von Textilien*. (A. P. 2 302 309 vom 19/10. 1939, ausg. 17/11. 1942.) M. F. MÜLLER. 7023

\* Courtaulds Ltd., Walter G. Cameron und Thomas H. Morton, *Behandlung von Textilien aus Cellulose oder Cellulosederivaten*. Die färber. Eig. von Cellulose enthaltendem Textilgut werden dadurch verbessert, daß man dem Gut eine Verb. aus einem aliph. Aldehyd mit einer Verb. der Zus. X-NH-C(NH)-NYZ einverleibt. In dieser Formel ist X H oder NH<sub>2</sub>C(NH)-; Y ist ein Alkyl, Aralkyl oder ein heterocycl. Rest, der substituiert sein kann; Z ist H, Alkyl, Aralkyl oder ein gegebenenfalls substituiertes heterocycl. Rest. Y u. Z können zusammen auch eine mit dem N-Atom einen Ring bildende Kette bedeuten. Das Gut wird mit einer Lsg. dieser Verb. imprägniert u. darauf zur Beendigung der Rk. getrocknet. (E. P. 557 909, ausg. 10/12. 1943.) SCHWECHTEN. 7017

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Färben der aus Polyvinylchlorid oder seinen Mischpolymerisaten hergestellten Produkte*. Kräftig u. sehr lichtecht gefärbte Prodd. wie Fäden u. Gewebe, aus Polyvinylchlorid u. Mischpolymerisaten aus Vinylchlorid u. Vinyläthern oder -estern erhält man dadurch, daß man diese Prodd. in wss. Bad bei erhöhter Temp. mit Metallkomplexverb. von Azo- oder Azomethinfarbstoffen, die keine wasserlös. machende Gruppen enthalten u. sich nicht zum Färben von Celluloseestern u. Celluloseäthern eignen, färbt, wobei man in Ggw. von wss. Dispersionen von organ. Verb. arbeitet, die in W. unlösl. oder mit ihm nicht mischbar sind, im besonderen mindestens einen arom. oder hydroaromat. Rest enthalten, bei der Färbetemp. fl. sind u. in denen bei derselben Temp. die oben genannten Farbstoffe lösl. sind. — 1 kg eines Garns aus nachchloriertem Polyvinylchlorid behandelt man 1 Stde. bei 75° in einer Dispersion von 30 g der Co-Komplexverb. des Azofarbstoffs 1-Amino-2-oxy-5-nitrobenzol → Acetessigsäureanilid in 20 Liter W., die noch 30 g N-Äthylphenylcarbaminsäureäthylester (I) u. 60 g des Reaktionsprod. von Dodecylalkohol mit 20 Mol Äthylenoxyd enthält. Nach dem Spülen u. Trocknen ist das Garn in sehr reibfesten u. lichtechten dunkelorange Tönen gefärbt. An Stelle von I kann man auch wss. Dispersionen von N-Butylanilin 1-Diäthylaminonaphthalin, N-Phenylpyrrolidin, o-Kresoläthyläther, Butylphenol, Dicyclohexylamin, Benzoylessigsäureäthylester oder Butylacrylat verwenden. Zum Färben können noch die folgenden Metallkomplexverb. Verwendung finden: Cr-Komplexverb. von 1-Amino-2-oxy-4-nitrobenzol (II) → 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (III), färbt blauläufig rot; Cr-Komplexverb. des Gemisches der Farbstoffe 1-Amino-2-oxy-5-nitrobenzol → III u. II → III, färbt blauläufig rot; Co-Komplexverb. von II → β-Naphthol (IV) färbt blau; Cr-Komplexverb. von II → IV, färbt blaugrau; Cr-Komplexverb. von 1-Amino-2-oxy-5-chlorbenzol → IV, färbt blau; Co-Komplexverb. von II → 2-Aminonaphthalin färbt blau. (F. P. 899 189 vom 27/10. 1943, ausg. 23/5. 1945. D. Prior. 27/10. 1942.) ROICK. 7021

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Schweiz, *Färben von Fasergut, das an sich keine Affinität für Farbstoffe besitzt*. Fasern, die an sich keine Affinität zu Farbstoffen besitzen, wie Glasfasern u. gewisse Fasern aus Vinylpolymerisationsprodd., z. B. „Vinyon“ oder „Pe-Ce“, kann man mit in W. lösl. Farbstoffen färben, indem man das Fasergut vor der Färbung mit wasserlös. Prodd. behandelt, die man durch Kondensation von

Formaldehyd (I) mit Verbb. der Harnstoffreihe erhält, die aus Elementen mit At.-Geww. nicht über 16 bestehen u. deren Mol. im Verhältnis zum C weniger O enthält als Harnstoff, z. B. Dicyandiamid oder Dicyandiamidin (II), Guanidin oder Melamin. Geeignete Farbstoffe sind wasserlös. saure Wollfarbstoffe oder Direktfarbstoffe für Baumwolle; auch Farbstoffe, die Metalle in komplexer Bindung enthalten, können verwendet werden. Der Glanz der Faser, der durch die Behandlung der Vinylpolymerisationsfasern mit den Formaldehydkondensationsprodd. (a) geringer wird, kann durch eine Nachbehandlung mit einer wss. Lsg. von Phenol, Resorcin, Diäthylenglykol, Acetin u. a. erneuert werden. Die Fasern können vor der Einw. der a auch einer Vorbehandlung mit Säuren oder Alkalien unterworfen werden. So kann man z. B. auf Glasfasern vorher HF einwirken lassen. — Ein Gewebe aus Glasfasern oder „Vinyon“-Fasern behandelt man  $\frac{1}{4}$  Stde. bei gewöhnlicher Temp. mit einer Lsg., die 1000 (Gewichtsteile) W., 10 eines in W. lös. Kondensationsprod. (III) aus I u. II sowie 1 NH<sub>3</sub> enthält. Das getrocknete Gewebe färbt man dann 5 Min. bei 75 bzw. 50° in einer wss. Lsg., die 0,5% Benzylviolett (SCHULZ, Farbstofftabellen, 7. Ausgabe, Nr. 806) enthält, u. spült in kaltem W., bis das Waschwasser klar abläuft. Die Fasern sind kräftig violett gefärbt. Der Glanz der „Vinyon“-Faser kann durch  $\frac{1}{2}$  std. Behandlung in einem kalten, 40 g Phenol pro Liter enthaltendem Bad wiederhergestellt werden. — Das durch Einw. von I auf H in alkal. Medium erhaltliche III bringt man dadurch in Lsg., daß man 4 III in 4 W. bei 35° verrührt u. die erhaltene dicke Paste bei 35° mit 16 W. versetzt, das 0,12 Ameisensäure enthält. — 4 weitere Beispiele. (F. P. 908 599 vom 3/1. 1945, ausg. 12/4. 1946. Schwz. Priorr. 29/10. 1943, 1/2. u. 10/7. 1944.) ROICK. 7021

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Färben von Polyamiden und Polyurethanen mit Schwefelfarbstoffen. Man kann die Affinität von Polyamiden u. Polyurethanen für Schwefelfarbstoffe verbessern u. kräftige Färbungen erhalten, wenn man den  $pH$ -Wert in den Färbebädern auf Werte unter 11, vorteilhaft 5—11, einstellt. Man arbeitet am besten in einer Lsg. von Alkalihydroxyd u. Na-Hyposulfit u. stellt den gewünschten  $pH$ -Wert durch Zugabe einer organ. Säure ein, oder man bringt den Schwefelfarbstoff mit NH<sub>3</sub> u. Na-Hyposulfit in Lösung. — Man färbt 45—60 Min. bei 90° 1000 (g) Polyamidfasern aus einem Färbbad, das man aus 100 des geschwefelten blauen Leukoindophenols aus Diphenylaminocarbonsäure u. p-Nitrosophenol, 6 Liter W., 200 cm<sup>3</sup> wss. 23%ig. NH<sub>3</sub>, 60 Na-Hyposulfit u. 90 „Rongalit C“ verd. auf 30 Liter erhält. Man geht dann mit den Fasern in ein Bad ein, das pro Liter W. 2 Na-Carbonat oder Na-Percarbonat enthält, geht mit der Temp. langsam auf 90° herauf u. beläßt bei dieser Temp., bis der Farbstoff entwickelt ist. Nach dem Spülen u. sorgfältigen Trocknen erhält man lebhaft, bemerkenswert echte blaue Färbungen. — 3 weitere Beispiele. (F. P. 906 232 vom 2/8. 1944, ausg. 27/12. 1945.) ROICK. 7021

\* Courtaulds Ltd. und James H. Mac Gregor, Färben von Nylolfasern. Man führt in die Nylolfasern zuerst ein wasserunlös. Kondensationsprod. aus CH<sub>2</sub>O-Cyanamid oder seinen Derivv. ein u. färbt dann die so behandelten Fasern aus saurem Bade mit einem direkten Baumwollfarbstoff. (E. P. 570 602, ausg. 13/7. 1945.) ROICK. 7021

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Weiß- und Buntätzen. Man kann Fäden oder Gewebe aus regenerierter Cellulose, die in der Spinnmasse mit ätzbaren Azopigmenten durch u. durch gefärbt worden sind, wie in üblicher Weise mit Eisfarben gefärbte Textilien weiß oder bunt ätzen, indem man ebenfalls mit Druckpasten behandelt, die Formaldehydnatriumsulfoxylat (I), ein Alkali, Verdickungsmittel u. gegebenenfalls nicht ätzbare Farbstoffe enthalten, dämpft u. in üblicher Weise aufarbeitet. — Auf ein Gewebe aus einer Viscosekunstseide, die in der Spinnmasse mit dem unlös. Azofarbstoff 1-Amino-2-methyl-4-chlorbenzol  $\rightarrow$  1-(2'.3'-Oxynaphthoylamino)-2-methyl-5-chlorbenzol rot gefärbt worden ist, drückt man Pasten, die sich z. B. zusammensetzen aus: a) 150 (g) I, 235 W., 100 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 500 eines Stärke-Tragant-Verdickungsmittels u. 15 Anthrachinon oder b) 100 einer 20%ig. Paste des Farbstoffs Nr. 1314 (SCHULZ, Farbstofftabellen, 7. Ausgabe), 50 Thiodiglykol, 50 Glycerin, 180 W., 420 eines Stärke-Britischgum-Verdickungsmittels, 120 I u. 80 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Man trocknet dann, dämpft 5—10 Min. im gegen Luft geschützten Schnelldämpfer, spült gut mit W., behandelt in einem sd. 5 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pro Liter enthaltenden Bad, spült u. trocknet. Mit a erhält man einen weißen Ätzdruck u. mit b ein lebhaftes Blau auf rotem Grund. (F. P. 896 848 vom 29/7. 1943, ausg. 5/3. 1945. D. Priorr. 30/4. 1942.) ROICK. 7023

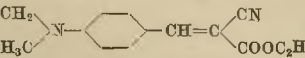
Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Schweiz, Drucken von Zellwolle mit Leukoschwefelsäureestern von Küpenfarbstoffen. Das Bedrucken von Zellwolle, das mit Leukoschwefelsäureestern nach dem Dämpfungsverf. unter Zuhilfenahme von Vanadaten als Oxydationskatalysatoren nicht befriedigend verläuft, kann man dadurch vorteilhafter gestalten, daß man als Katalysatoren Verbb. verwendet, die die Oxydation der Leuko-

schwefelsäureester nicht so schnell beeinflussen wie die Vanadate. Katalysatoren dieser Art sind bes. die Verbb. von Metallen der 7. u. 8. Gruppe des period. Syst., z. B. Verbb. des Mn, Fe u. Co, z. B. ihre Hydroxyde. Bes. geeignet sind die Komplexverb. des Fe u. Cyans, vor allem die Ferrocyanide. Für die Durchführung des Verf. bes. geeignete Leukoschwefelsäureester von Küpenfarbstoffen sind im allg. solche, die verhältnismäßig leicht oxydierbar sind u. in üblicher Weise mit Vanadaten gedruckt ungenügende Drucke ergeben. — Mit einem Druckansatz, der aus 60 (g) des Na-Salzes des Leukoschwefelsäureesters von Dibromdibenzpyrenchinon (vgl. F. P. 677 295; C. 1930. II. 994), 150 Dioxydiäthylsulfid, 220 warmem W., 450 eines Stärke-Tragant-Verdickungsmittels, 70 einer Ammoniumchloratlsg. von 15° Bé u. 50 einer Ferrocyanidlsg. 1 : 2 besteht, bedruckt man ein Zellwollgewebe aus regenerierter Cellulose, dämpft 5—10 Min. (Mather-Platt), seift mit einer Lsg., die 3 Seife u. 1 wasserfreies Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pro Liter enthält, spült u. trocknet. Man erhält goldgelbe Drucke, die lebhafter u. kräftiger sind als die nach dem Vanadatverf. erhaltenen. — Weitere Beispiele. (F. P. 895 751 vom 21/6. 1943, ausg. 2/2. 1945. Schw. Prior. 25/6. 1942.) ROICK. 7023

\* British Celanese Ltd., *Behandeln von Textilstoffen*. Die Echtheit von Färbungen auf Celluloseacetattextilstoffen wird verbessert, wenn man die gefärbten Stoffe mit der Lsg. eines aliph. Hydroxylamins, z. B. von 3-Amino-4-heptanol, 3-(Bis-[2-oxäthyl]-amino)-4-heptanol, 3-Amino-3-methyl-2-butanol, 2-Amino-2-methyl-1.3-propandiol, 3-(Bis-[2-oxäthyl]-amino)-propandiol oder Dibutylaminoäthanol, klotzt u. darauf trocknet. (E. P. 571 971, ausg. 17/9. 1945.) RAETZ. 7029

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung quaternärer Ammoniumverbindungen* durch Behandlung von Polymerisationsprod. A von Acrylderiv., wobei R Wasserstoff oder eine Methylgruppe, X Sauerstoff oder NH u. R<sub>1</sub> u. R<sub>2</sub> ident. oder verschied. aliph. Reste oder cycl. gebundene Alkylenreste bedeuten mit Alkylierungsmitteln. Die Prodd. A leiten sich z. B. von bas. Estern der Acryl- u. der Methacrylsäure ab (vgl. A. P. 2 138 031, C. 1939. II. 1169). Man erhält Polymerisationsprod. von Iminogruppen aufweisenden Ausgangsstoffen durch Umsetzung von Acryl- oder Methacrylsäurehalogeniden mit Alkyldiaminen, die an einer Aminogruppe Alkyreste oder cycl. gebundene Alkylenreste tragen, u. anschließende Polymerisation. — Die neuen Prodd. können z. B. in der *Textilindustrie* verwendet werden. Sie verbessern die *Schweiß- u. Waschechtheit* von auf Cellulosefasern mit substantiven Farbstoffen erzeugten Färbungen. — In eine durch Polymerisation von 21 kg *Acrylsäurediäthylaminoäthylesterhydrochlorid* in 70 Liter W. bei Ggw. von 200 g K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> erhaltene Lsg. läßt man nach Neutralisation mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Zufügung von 8 kg Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. 80 Liter W. bei gewöhnlicher Temp. langsam 14 kg Dimethylsulfat (I) fließen. Das Polymerisationsprod. löst sich allmählich zu einer schwach alkal. Lösung. Ähnliche Ergebnisse werden mit Diäthylsulfat, Methyljodid usw. erzielt. Auch kann man von dem *entsprechenden Methacrylsäureester* ausgehen. — *Acrylsäuredi-n-butylaminoäthylesterhydrochlorid* wird polymerisiert u. das Prod. mit I alkyliert. — In analoger Weise behandelt man das Polymerisationsprod. von *Acrylsäurepiperidinoäthanol* mit I. — Das *Acrylsäurediäthylaminoäthylamidhydrochlorid* [aus *Acrylsäurechlorid* (II) u. *asym. N-Diäthyläthylendiamin*] wird polymerisiert u. dann mit I quaternär gemacht. Ein Prod. mit ähnlichen Eigg. entsteht, wenn an Stelle von II *Methacrylsäurechlorid* (III) tritt. — In gleicher Weise entsprechende quaternäre Ammoniumverb., wenn z. B. *1-Piperidino-2-aminoäthanol* (durch Red. von *Piperidinoacetonitril* mit Na u. A.: Kp.<sub>12</sub> 70—75°) mit II oder III umgesetzt, das Prod. polymerisiert u. dann alkyliert wird. (F. P. 896 792 vom 27/7. 1943, ausg. 2/3. 1945. D. Priorr. 28/7. u. 28/10. 1942.) DONLE. 7029

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Aufhellung von Färbungen, die mit Celluloseacetatfarbstoffen auf Stoffen aus Superpolyamiden, ihren Mischpolymerisaten, Superpolyurethanen oder Celluloseacetat erhalten worden sind*. Man behandelt die Stoffe in wss. Bad bei erhöhter Temp., zwischen 80 u. 95°, mit Äthern, die durch Einw. von Äthylenoxyd auf organ. Verbb. erhalten werden, die eine oder mehrere Oxygruppen enthalten, aber nicht niedrigmol. einwertige aliph. Alkohole oder Kohlenhydrate darstellen. Man kann z. B. die Prodd. verwenden, die man durch Rk. von 20 Moll. Äthylenoxyd (I) auf 1 Mol. Octadecylalkohol (II) oder durch Rk. von I auf Stearinsäure, Oleylalkohol, Ricinusöl oder Oleinsäure erhält. Die Aufhellung kann verstärkt werden, wenn man wss. Emulsionen verwendet, die aus Gemischen der oben genannten Prodd. u. Fettsäureverb. von höherem Mol.-Gew., bes. denen der Stearinsäure, z. B. Stearylbiguanid (III) bestehen. Zur Herst. einer Emulsion dieser bes. wirksamen Gemische schm. man sie über kleiner Flamme, gibt allmählich kleine Mengen an warmem W. hinzu, rührt, bis alles W. gebunden ist, u. verd. dann die milchige Emulsion je nach Bedarf erst mit warmem u. dann mit

kaltm Wasser. Das Aufhellungsbad für Polyamide enthält 0,5–10 g des Aufhellungsmittels pro Liter Wasser. — Die Vorteile des Verf. bestehen darin, daß man die Aufhellung der Färbungen ohne Zerstörung des Farbstoffs u. ohne große Farbtonänderung vornehmen kann. — 5 kg eines Gewebes aus einem  $\epsilon$ -Caprolactampolymerisat, das mit 4% eines gelben, in W. unlösl. Farbstoffs der Cl-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N--CH=CH-C(=O)OOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> Zus. IV gefärbt worden ist, hellt man in folgender Weise auf: Man geht mit dem Gewebe bei IV 50° in ein frisch bereitetes Bad ein, das in 500 Liter W. 1250 g eines Gemisches enthält, das aus 2 Teilen III u. 1 Teil des Reaktionsprod. aus 20 Mol I u. 1 Mol II besteht. Die Emulsion stellt man wie oben beschrieben her. Man erhöht die Temp. auf 90–95° u. behandelt die Ware 1/4–1 Stde. bei dieser Temp., bis die gewünschte Aufhellung erreicht ist. Man spült sofort mehrere Male mit warmem W. u. seift in der Wärme. In einem weiteren Beispiel wird die in ähnlicher Weise durchgeführte Aufhellung eines mit dem gleichen Farbstoff gefärbten Celluloseacetatgewebes beschrieben. (F. P. 894 715 vom 14/5. 1943, ausg. 4/1. 1945. D. Prior. 28/5. 1942.) ROICK. 7029

**I. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Metallisierbarer Farbstoff.** Der Monoazofarbstoff 4-Nitro-4'-aminostilben-2,2'-disulfonsäure  $\rightarrow$  Salicylsäure u. die Cu-Verb. des Aminoazofarbstoffs 2-Amino-1-oxybenzol-4-sulfonsäure  $\rightarrow$  m-Anisidin werden in alkal. Lsg. miteinander kondensiert, wobei ein braunes Pulver entsteht, das Cellulosefasern in lichtechten gelbbraunen Tönen färbt, deren Wasserechtheit durch Nachbehandlung mit Cu-Salzen verbessert wird. (Schwz. P. 238 445 vom 22/12. 1942, ausg. 1/11. 1945. Zusatz zu Schwz. P. 236 583.) KALIX. 7053

**I. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Metallisierbarer Farbstoff.** Die Monoazofarbstoffe aus 4-Nitro-4'-aminostilben-2,2'-disulfonsäure u. Salicylsäure einerseits (I) u. 6-Chlor-2-amino-1-oxybenzol-4-sulfonsäure u. m-Anisidin andererseits (II) werden in alkal. Lsg. miteinander kondensiert, wobei ein fast schwarzes Pulver entsteht, das sich in W. mit rotbrauner, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit blauer Farbe löst u. Cellulosefasern in lichtechten braunen Tönen färbt, deren Wasserfestigkeit durch Nachkupfern verbessert wird. Man kondensiert z. B. 57,1 (Teile) I mit 30 II in einer sd. Lsg. von 500 W. + 60 NaOH von 36° Bé unter Rückfluß 12–14 Std. lang. Nach dem Abkühlen wird mit HCl neutralisiert u. der Farbstoff mit NaCl ausgefällt. (Schwz. P. 238 446 vom 22/12. 1942, ausg. 1/11. 1945. Zusatz zu Schwz. P. 236 583.) KALIX. 7053

**I. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Metallisierbarer Farbstoff.** Die Monoazofarbstoffe aus 4-Nitro-4'-aminostilben-2,2'-disulfonsäure u. 2-Oxy-3-naphthoesäure einerseits u. aus 2-Amino-1-oxybenzol-4-sulfonsäure u. m-Anisidin andererseits werden in alkal. Lsg. miteinander kondensiert, wobei ein dunkles Pulver entsteht, das Cellulosefasern in trüben Bordeauxtönen färbt, die durch Nachkupfern in licht- u. waschechte blaugraue Töne umgewandelt werden. Die Kondensation wird in NaOH von 36° Be in 12–15 Std. am Rückfluß oder im Autoklaven in 12 Std. bei 105–110° ausgeführt. Nach dem Abkühlen wird zunächst mit HCl neutralisiert, dann der Farbstoff mit NaCl ausgefällt. (Schwz. P. 238 448 vom 22/12. 1942, ausg. 1/11. 1945. Zusatz zu Schwz. P. 236 583.) KALIX. 7053

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Metallhaltige Azofarbstoffe.** Man kuppelt diazotierte arom. Amine, die eine o-ständige, metallkomplexbildende Gruppe, aber keine Sulfonsäuregruppe enthalten, mit in o-Stellung zur OH-Gruppe kuppelnden Oxynaphthalinen, die keine Sulfonsäuregruppe, aber mindestens eine Sulfonamidgruppe, jedoch nicht in peri-Stellung, enthalten, u. behandelt diese Azofarbstoffe mit metallabgebenden Mitteln. Als arom. Amine kommen in Betracht: o-Aminophenol, seine Alkyl-, Alkoxy-, Halogen-, Nitro- u. Sulfonamidsubstitutionsprodd., o-Aminoanisole, o-Aminobenzolcarbonsäuren u. entsprechende Verb. der Naphthalinreihe. Die Überführung der Farbstoffe in Metallkomplexverb. kann durch Behandlung mit Metallsalzen in wss. Lsg. oder organ. Lösungsmitteln gegebenenfalls unter Druck erfolgen. Die metallhaltigen Farbstoffe sind im allg. in W. in Ggw. von wenig Alkali löslich. Sie färben aus diesen Lsgg. sehr echt Wolle (W), Seide (S), Leder (L) u. Kunstfasern, wie Caseinwolle (C), Superpolyamide u. -urethane (Sp), u. liefern zusammen mit substantiven Farbstoffen egale Färbungen auf Mischgeweben aus W u. Cellulose. Ferner können sie wegen ihrer Löslichkeit in organ. Lösungsmitteln zum Färben von plast. Massen, Lacken, Celluloseestern u. -äthern, Kunstharzen usw. dienen. — Man erhitzt 38 (Teile) des Farbstoffs 1-Amino-2-oxy-5-chlorbenzol (I)  $\rightarrow$  2-Oxynaphthalin-6-sulfonamid (II) mit Cr-Formiat, entsprechend 5 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, u. 200 Formamid 4 Std. auf 115–120° u. gießt in Wasser. Der Farbstoff färbt W lichteucht violett. Analog werden erhalten: Cr-Verb. 1-Amino-2-oxy-4-nitrobenzol  $\rightarrow$  II, auf W graublau; Cr-Verb. 1-Amino-2-oxy-5-nitrobenzol (III), auf W braun; Al-Verb. I  $\rightarrow$  II, auf S bordeauxrot, Zaponlack (Z) blaurot; Co-Verb. 1-Amino-2-oxy-3,5-dichlorbenzol (IV)  $\rightarrow$  1-Oxynaphthalin-4-sulfonamid (V), auf Sp blaurot;

Cr-Verb. IV → 1-Oxynaphthalin-3-sulfonamid, auf Sp reinblau; Fe-Verb. III → 2-Oxynaphthalin-7-sulfonamid, färbt Z u. Acetatkunstseide tiefbraun; Cr-Verbb. 1-Amino-2-methoxynaphthalin → 1-Oxynaphthalin-5-sulfonamid oder V oder 2-Oxynaphthalin-4-sulfonamid, auf W u. S blaue Töne; Cr-Verbb. 1-Aminobenzol-2-carbonsäure → 2-Oxynaphthalin-5-sulfonamid oder -8-sulfonamid, auf W, S, C, braunrote Töne; Cr-Verb. I → 1-Oxynaphthalin-3.6-disulfonamid, auf W reinblau; Co-Verb. 1-Amino-2-oxylbenzol-4-sulfonamid → II gibt auf W, L rote, die entsprechende Cr-Verb. violette Töne. (F. P. 891 270 vom 17/2. 1943, ausg. 2/3. 1944. D. Prior. 21/3. 1942.) HOPPE. 7053

### XIa. Farben. Anstriche. Lacke. Naturharze.

E. Marissens, *Bitumen in der Lack- und Farbenindustrie*. Allg. Übersicht. (Ing. Chimiste [Bruxelles] 28. 61—80. Sept. 1946.) WILBORN. 7096

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Gordon Derby Patterson, Wilmington, Del., und Clifford Kanne Sloan, Thornton, Pa., V. St. A., *Herstellung von als Pigment verwendbarem basischem Erdalkalichromitchromat*. Eine innige, feinteilige Mischung aus 6—22 (12—20) Teilen CaO u. 100 Teilen Ca-Chromat wird bei 700 bis 1200 (750—975)<sup>o</sup> calciniert, bis nur noch 70—95% des Cr-Geh. als 6wertiges, 5—30% aber als 3wertiges Cr vorliegen, u. danach so weit gemahlen, daß mindestens 95 (99)% durch ein 325-Maschensieb gehen. Statt der Ca-Verbb. (Oxyd u. Chromat) können die entsprechenden Verbb. anderer Erdalkalimetalle (Ba, Sr) u. statt Erdalkalioxyd können andere Erdalkaliverbb., die beim Calciniern in das entsprechende Erdalkalioxyd übergehen, verwendet werden. Der p<sub>H</sub>-Wert des erhaltenen bas. Pigments beträgt ca. 10,7—11,8 u. ist damit um 0,2—0,35 Einheiten niedriger als der des entsprechenden freien Erdalkalioxyds. (A. P. 2 387 528 vom 28/4. 1943, ausg. 23/10. 1945.)

SCHREINER. 7093

Interchemical Corp., New York, N. Y., übert. von: Herbert L. Sanders und Lonnie W. Ryan, Westfield, N. J., V. St. A., *Eisenoxydpigmente*. Aus Abfällen von Metallbeizen, die FeSO<sub>4</sub> enthalten, wird Fe(OH)<sub>3</sub> ausgefällt, indem man eine stark alkal. reagierende Verb., wie Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder Ca(OH)<sub>2</sub>, in ungenügender Menge zur vollständigen Ausfällung von Fe zusetzt u. gleichzeitig Luft u. Dampf einleitet. Außerdem wird etwas Schlamm von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Hydrat mit Goethitstruktur zugesetzt. Unter diesen Bedingungen wird kein Fe(OH)<sub>2</sub> ausgefällt oder sofort wieder gelöst. Zu 4500 gal. Abfallsäure, die 4430 lbs. FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O enthalten, gibt man bei 70—80<sup>o</sup> F (21—27<sup>o</sup> C) eine Lsg. von 1018 lbs. NaOH in 500 gal. W. zu u. leitet dann 40 Stdn. lang Luft in einer Menge von 100 cu. ft./Min. ein. (A. P. 2 388 659 vom 12/7. 1943, ausg. 6/11. 1945.)

KALIX. 7093

Lucien Pierre Bonerre, Frankreich, *Leuchtmarkierungen*. Zur Kenntlichmachung von elektr. Schaltern, Türklinken usw. in dunklen Räumen werden phosphoreszierende Harnstoff-Formaldehydharze benutzt, die mit Na-Krystallen aktiviert worden sind. (F. P. 913 060 vom 2/8. 1945, ausg. 18/8. 1946.)

KALIX. 7093

S. A. Vitex, Frankreich, *Netzmittel für die Pigmente von Anstrichfarben, Tinten, Kitte usw.* stellen Glyptalharze mit einer SZ. von 40—65 dar. In ihnen kann das Glycerin auch durch andere mehrwertige u. einwertige Alkohole, bes. durch Cyclohexanol, ganz oder zum Teil ersetzt werden. Man erhitzt z. B. 3,8% Glycerin, 20,6 Cyclohexanol, 24,4 Phthalsäureanhydrid u. 51,2 Traubenkernöl, wobei ein nichttrocknendes Harz mit der SZ. 45—60 u. der VZ. 320 entsteht. Es eignet sich auch bes. als Netzmittel für Ruß bei der Kautschukherstellung. (F. P. 907 999 vom 27/5. 1944, ausg. 27/3. 1946.)

KALIX. 7097

S. A. Vitex, Frankreich, *Weißer Anstrichfarben*. Zinkweiß- u. ähnliche Anstrichfarben, die als Bindemittel statt der üblichen trocknenden Öle Glyptalharze enthalten, werden mit einem Zusatz von Netzmitteln auf Glyptalharzbasis gemäß dem Verf. des F. P. 907 999 (vgl. vorst. Ref.) versehen. Man rührt z. B. 80,7% Zinkweiß mit 17,3% Glyptalharzbindemittel, 0,8% Glyptalharznetzmittel u. 1,2% koll. Ton an. (F. P. 908 000 vom 27/5. 1944, ausg. 27/3. 1946.)

KALIX. 7097

\* Laszlo Szentá, Ungarn, *Bindemittel für Anstrichfarben*. 8 kg geschmolzenes Harz werden mit 10 kg Lackbenzin oder 5 kg Lackbenzin + 5 kg Trichloräthylen oder Terpentinöl bzw. Terpentinersatz gemischt u. dann 4,4 kg Dextrin, 12 kg 10% ig. Essigsäure u. 6 kg A. zugesetzt. Dann wird erhitzt, bis 10 kg Fl. verdampft sind, u. schließlich noch 0,5 kg NaHCO<sub>3</sub> zugesetzt. Bei der Verwendung zum Anrühren von Anstrichfarben erhält die Mischung noch einen Zusatz von 100 g Sonnenblumenöl pro kg. (Ung. P. 131 311, ausg. 1/3. 1943.)

KALIX. 7097

Klnt, Bernhardt & Co., Stockholm, Schweden, *Emulsion für Anstriche (Wasser in Öl)*. Die kontinuierliche Phase enthält außer Lackbildnern, die wenigstens aus 20% eines

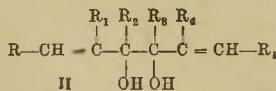
trocknenden Öls bestehen, Tallharzöl (I). Unter letzterem ist der Vorlauf zu verstehen, der bei der Dest. von Tallöl anfällt. Die Lackbildner sollen wenigstens teilweise aus einem modifizierten Alkydharz oder aus verestertem Tallöl bestehen. Zweckmäßig ist wenigstens ein Teil des I verestert oder mit CaO gehärtet. (Schwz. P. 239 010 vom 3/12. 1943, ausg. 17/12. 1945. Schwed. Prior. 12/12. 1942.)

BRÄUNINGER. 7097

\* E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: John C. Sauer, *Synthetische trocknende Öle* stellen die gemischten Glycerinester von  $\alpha$ - $\beta$ -Äthylen- $\beta$ -arylmonocarbonsäuren u. aliphat. Monocarbonsäuren dar, z. B. der gemischte Glycerinester von Leinölsäuren u. Zimtsäure, JZ. 145,2,  $n_D^{20}$  1,4973,  $D_{25}$  0,9632, ferner der Glycerinmischester aus Leinölsäuren u. Methyl-3,4-dioxyzimtsäure,  $n_D^{25}$  1,5075, SZ. 4,0, sowie der Glycerinmischester von Leinölsäuren u.  $\beta$ -( $\alpha$ -Naphthyl)-acrylsäure,  $n_D^{25}$  1,5170, SZ. 2,4. Filme aus diesen Ölen mit 0,03% Co-Verbb. als Sikkativ trocknen innerhalb von 4 Stunden. (E. P. 574 682, ausg. 16/1. 1946.)

KALIX. 7097

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Stoffe mit den Eigenschaften trocknender Öle* erhält man durch Erhitzen ungesätt., mehrwertiger Alkohole der allg. Formel II, in der R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> Alkylgruppen oder H-Atome bedeuten, z. B.  $\alpha$ - $\beta$ -Dipropylenglykol (I), 3,4-Dimethylhexadien-1,5-diol-3,4 oder 2,5-Dimethylhexadien-1,5-diol-3,4, in Ggw.



von 0,001—0,01 Mol einer Mineral- u./oder mehrwertigen Carbonsäure pro Mol Alkohol bei gleichzeitiger Beseitigung des freiwerdenden W. durch Dest. in azeotropem Gemisch mit Bzl., Toluol oder Xylol. Die so erhaltenen Stoffe trocknen an der Luft u. hinterlassen auf Holz, Glas, Eisenblechen u. dgl. festhaftende, transparente, glänzende, elast. Häutchen. Sie können mit Lösungsmitteln, Natur- oder Kunstharzen verschnitten, ihre trocknenden Eigg. durch Zusatz von Schwermetallsalzen der Naphthensäure verstärkt werden. — Am Rückfluß wird 1 (Mol) I mit 0,001—0,01 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 120° erhitzt. Sobald die exotherme Rk. beendet ist, werden 60 cm<sup>3</sup> Toluol zugesetzt u. solange erhitzt, bis das Reaktionswasser mit dem Toluol zusammen überdestilliert. Nach Entfernen des restlichen Toluols hinterbleibt ein durchsichtiges, leicht gelbliches, mäßig viscoses Öl. Damit behandeltes Papier wird durchscheinend u. wasserabstoßend. (F. P. 905 105 vom 16/6. 1944, ausg. 26/11. 1945. D. Prior. 23/3. 1943.)

GANZLIN. 7097

Öl- und Chemie-Werk A. G., Schweiz, *Steigerung des Anteils an Glyceriden mehrfach ungesättigter höhermolekularer aliphatischer Säuren in Ölen und Fetten*, die Triglyceride von Säuren verschied. Sättigungsgrades enthalten, z. B. in Lein-, Mais-, Raps-, Sesam-, Sonnenblumen-, Soja- u. Fischöl, erreicht man durch Vakuumdest. bei erhöhter Temp. unter Einführung von Wasserdampf. Dabei werden die Triglyceride relativ leicht zerlegt. Nacheinander dest. über: gesätt. Säuren, solche mit einer u. schließlich solche mit mehreren Doppelbindungen. Mono- u. Diester treten in bemerkenswerter Menge nicht auf. Man unterbricht die Dest., sobald der Viscositätsgrad des zurückbleibenden Öles merklich angestiegen, zweckmäßig, sobald er den eines Standöles erreicht hat. — Werden auf diese Weise 100 (kg) Maisöl unter Vakuum bei 280° 36 Stdn. mit Wasserdampf behandelt, so gehen 45 Palmitin-, Stearin- u. Ölsäure u. 5 wss. Glycerin über u. es verbleiben 50 eines Standöles mit einer SZ. 1,9, VZ. 186, AZ. 4, das, in einem *Firnis* verwendet, in 15 bis 20 Stdn. trocknet. (F. P. 897 144 vom 17/8. 1943, ausg. 13/3. 1945. Schwz. Prior. 19/8. 1942.)

GANZLIN. 7097

\* International Latex Processes Ltd., *Schichten von organischen Polysulfidpolymeren*. Eine wss. Suspension eines festen organ. Polysulfidpolymeren wird mit 0,3—1% H<sub>2</sub>S in Form einer 0,5—5% ig. wss. NH<sub>3</sub>-Lsg., die mit H<sub>2</sub>S gesätt. ist, versetzt. Dann wird die Suspension auf eine erhitzte Oberfläche gespritzt u. getrocknet. (E. P. 576 394, ausg. 2/4. 1946.)

NOUVEL. 7107

Leon Adler, St. Louis, V. St. A., *Fleckpaste*. Bei der Bearbeitung von Metallwerkstücken auf Maschinenteile von ganz bestimmtem Umriß u. genauer Oberflächenbeschaffenheit benutzt man zum Sichtbarmachen von Abweichungen des Umrisses vor der Endfeinbearbeitung eine blau gefärbte Fleckpaste. Sie wird hergestellt aus 1—3 (Gewichtsteilen) eines öllösl. blauen Farbstoffes (Preußischblau), 30 Vaseline u. 1 Paraffinwachs. Die Bestandteile werden unter Rühren auf ca. 100° erhitzt, 1 Stde. bei dieser Temp. gehalten u. dann auf Raumtemp. abgekühlt. Gegebenenfalls kann noch ein Trockenverzögerer, z. B. ein Kondensationsprod. aus Aceton u. p-Aminodiphenyl, beigelegt werden. Die Paste trocknet nicht, wird nicht hart, oxydiert nicht u. ist wieder abwaschbar. (A. P. 2396 667 vom 11/8. 1941, ausg. 19/3. 1946.)

BEWERSDORF. 7107

Tide Water Associated Oil Co., San Francisco, übert. von: Paul M. Ruedrich, Berkeley, Calif., V. St. A., *Rostschutzmittel* für Metalloberflächen, bes. Eisen u. Stahl, besteht aus 50—80 (Teilen) teilweise verseiften Wollfetts, 20—50 Paraffin oder Bienenwachs, 500 bis

2000 Lösungsmitteln für Wollfette u. Wachs, 0,1—1 eines Mittels zur Verringerung der Oberflächenspannung u. 0,5—5 Homogenisierungsmittel, um die Bestandteile gegenseitig völlig lösl. zu machen. Die Grundlage bildet verseiftes Lanolin oder Wollfett. Zur Verseifung sind 2—4% Ca(OH)<sub>2</sub> erforderlich, u. bei reinem Lanolin soll die Endtemp. bei der Verseifung 400—500° F (204—260° C) betragen. Unter diesen Bedingungen werden 15—30% der gesamten verseifbaren M. des Lanolins in die Ca-Seife umgewandelt. An Stelle von Lanolin können verschied. Arten von Wollfett verwendet werden, z. B. teilweise gereinigtes Wollfett mit nicht mehr als 15% freier Säure (gerechnet als Ölsäure). In Abhängigkeit von dem Geh. an freier Säure muß die Menge des Ca(OH)<sub>2</sub> erhöht u. die Temp. herabgesetzt werden. Bei 13% sind 2—7% Ca(OH)<sub>2</sub> u. ca. 250° F (121° C) erforderlich. Dabei werden 15—60% der verseifbaren M. verseift, u. das Prod. ist fettig. An Stelle von Ca(OH)<sub>2</sub> kann Mg(OH)<sub>2</sub> verwendet werden, jedoch zeigt die Mg-Seife eine erhöhte Neigung, mit W. zu hydrolysieren. Ausgezeichnete Ergebnisse zeitigt Ba(OH)<sub>2</sub>. Als Lösungsm. dienen flüchtige KW-stoffe. Bes. geeignet sind halbaromat. Stoffe, die als Extrakt gewonnen werden, wenn Gasolinfraktionen mit einem Lösungsm., wie fl. SO<sub>2</sub>, behandelt werden. Eine 5%ig. Lsg. von teilweise verseiftem Wollfett in einem solchen halbaromat. Lösungsm. ergibt nach Verdunstung des Lösungsm. einen beinahe trockenen, sehr glatten u. gleichmäßigen Film mit guten, rostverhütenden Eigenschaften. Durch Zusatz eines Homogenisierungsmittels, das die koll. Kalkseife auflöst oder dispergiert, wird der Film erheblich verbessert. Geeignete Homogenisierungsmittel sind die Ester der Fettsäuren, wie Capryloleat u. Propylen-glykollaurat, Butylnaphthenat, Butyläther des Äthylenglykoleats, o-Amylphenol u. Ester der Mineralsäuren. Bes. geeignet ist eine Verb. der Formel C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)NCSSNH<sub>2</sub>·(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>. Diese Verb. ergibt einen harten, wachsähnlichen Film, der durchaus widerstandsfähig gegen mechan. Abreiben ist. Auch eine Verb. der Formel: C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>(R)NCS·SNH<sub>2</sub>(R)C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, worin R ein Alkyl- oder Cyclohexylradikal darstellt, kann verwendet werden. Dabei kommen auf 1 Teil dieses Stoffes 20—50 des teilweise verseiften Lanolins. Das Rostverhütungsmittel soll eine niedrige Oberflächenspannung gegenüber dem Metall u. der eingeschlossenen Feuchtigkeit besitzen u. in die mkr. u. submkr. Poren des Metalls eindringen, woraus sich höhere Adhäsion ergibt, was namentlich bei sehr dünnen Filmen von Bedeutung ist. Diese Wrkg. wird erreicht durch Zusatz von z. B. Octylalkohol, Phenyläther des Äthylenglykols, Hexahydrophenol, Methylsalicylat, Triäurylphosphat u. Dioctylester des Ca-Sulfosuccinats. Sehr geeignet sind die hochmol. Salze organ. Säuren der mehr flüchtigen Amine, z. B. der Leinölsäure, der Fettsäuren mit 12 u. mehr C-Atomen, der Abietin- u. Naphthensäure. Ein Zusatz von 1/4—1% davon reicht aus. Um Metallgegenstände auch gegen saure Dämpfe, wie HCl, HNO<sub>3</sub> oder H<sub>2</sub>S zu schützen, wird Paraffin oder Bienenwachs in Mengen von 20—50% in die Mischung eingeführt. (A. P. 2 392 102 vom 1/2. 1941, ausg. 1/1. 1946.) HAUG. 7107

Deutsche Celluloidfabrik Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Korrosionsschutzschichten aus synthetischem Material. Zur flüssigkeitsdichten Auskleidung von Behältern u. Rohrleitungen aus Metall, Holz u. Beton mit Folien aus Polyolefinen, bes. aus Polyisobutylem als Korrosionsschutz, müssen die Folien (durch Wärme u. Druck) so miteinander verbunden werden, daß nur Flächen ohne die übliche Schutzschicht aus Lacken oder aus aufgedrehten festen Stoffen aufeinanderliegen. Dies kann z. B. so erreicht werden, daß man die Folien zunächst nur einseitig mit der Schutzschicht versieht u. so miteinander verklebt, daß nur die ungeschützten Flächen an den Rändern einander bedecken u. die auf diese Weise an der Innenseite des Behälters liegenden, nicht lackierten Flächen nachträglich mit einer Schutzschicht überzogen werden. Man kann auch so verfahren, daß bei der Lackierung oder Einpuderung der Folien von vornherein ein Kleberand freigelassen wird. Das Verf. eignet sich bes. zur Verarbeitung von Polyisobutylefolien ohne Füllmittel mit Zusatz von Polystyrol u. Polyäthylen. (F. P. 896 547 vom 18/6. 1943, ausg. 23/2. 1945. D. Prior. 19/6. 1942.) KALIX. 7107

### XIb. Polyplaste (Kunsthärze. Plastische Massen).

Philip S. Turner, Wärmeausdehnung von mit Einlagen versehenen Kunsthärzen. Bei Kunsthärzgegenständen, die durch eingelagerte Metallpulver, Folien, Drähte, Glas- u. Holzfasern usw. verstärkt sind, treten bei Temperaturwechsel häufig innere Spannungen ein, die bis zur Zerreißung führen können. Die dabei auftretenden Kräfte lassen sich aus den Wärmeausdehnungskoeffizienten der Komponenten berechnen. Beispiele für die Kombinationen Styrolharz + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Phenolharz + Glasfasern. Bei der Berechnung müssen auch Elastizitätsmodul, Partikelgröße u. Wassergeh. der Komponenten berücksichtigt werden, ferner der beim Zusammenpressen angewandte Druck u. die Temperatur. (J. Res. Nat. Bur. Standards 37. 239—50. Okt. 1946. Mod. Plast. 24. 153—57. 214. 216. 218. 220. Dez. 1946. Nat. Bureau of Standards.) KALIX. 7204



**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.,** Frankfurt a. M., *Herstellung von Gegenständen aus Pasten Hochmolekularer (Polyvinylchlorid, Cellulosetriacetat, lineare Polyamide, Polyacrylnitril).* Man mischt die fein verteilten Hochmolekularen (I) in eine Mischung aus wenigstens einem Lösungsm. u. mindestens einem Nichtlöser mit Kp. tiefer als dem des Lösungsm., wobei diese Mischung bis 60° keine lösende Wrkg. auf I ausübt. — Man rührt 50 g eines fein gemahlenden Mischpolymerisats aus 90 (Teilen) Acrylnitril u. 10 Methylmethacrylat mit einer Mischung aus 125 ccm W. u. 125 ccm Dimethylformamid (II) zu einer dünnen Paste an, die zu einem homogenen Latex zermahlen wird. Man gießt ihn auf eine Glasplatte u. trocknet bei 110—120° zu einem klaren Film. Eine Lsg. in II würde 450—500 ccm II benötigen. Entsprechend kann man mit einer Paste aus 200 g  $\epsilon$ -Caprolactamsuperpolyamid in einer Mischung aus 1,8 Liter Methanol, 100 ccm W. u. 300 g Isohexylresorcin oder mit einer Paste aus 500 g eines Mischpolymerisats aus 85 (Teilen) asymm. Dichloräthylen u. 15 Vinylchlorid in 3,1 Liter einer Mischung aus 6 Cyclohexanon u. 4 Methanol verfahren. Auch durch Tauchen oder Spritzen kann man die Pasten zu Folien, Schläuchen, Hohlkörpern verarbeiten u. durch Einmischen von Gas, wie Luft, daraus schwammartige MM. herstellen. (F. P. 906 240 vom 2/8. 1944, ausg. 27/12. 1945. D. Prior. 2/12. 1942.) PANKOW. 7171

**N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.,** Den Haag, Holland, *Herstellung von Mischpolymerisaten* aus Vinylverb. (I) u. Vinylidenverb. (II) mit homogener Endzus. erfolgt derart, daß man zunächst nur I den Polymerisationsbedingungen aussetzt u., nachdem ein Teil der zum Eintreten der Polymerisation erforderlichen Induktionszeit durchlaufen ist, jedoch vor dem Einsetzen der Polymerisation, II zusetzt u. die Polymerisation durchführt. Die Reaktionstemp. liegt zwischen 20 u. 80° (30—50°). Vorteilhaft setzt man mehr II zu als für die Endzus. nötig ist. Die Reaktionsprodd. können vor oder nach der Herst. mit anderen Stoffen, wie Erweichungsmitteln, Kunst-, Füll-, Farbstoffen u. dgl., vermischt werden. Sie können auch einer Nachbehandlung, z. B. mit Halogenen (Cl<sub>2</sub>), um die Reißfestigkeit oder die Löslichkeit der Prodd. zu verbessern, unterzogen werden. Verwendung für: Lacke, Firnisse, zum Imprägnieren von Papier- u. Textilfabrikaten, zur Herst. von Preßerzeugnissen. (Schwz. P. 241 660 vom 26/10. 1943, ausg. 1/8. 1946. Holl. Prior. 10/12. 1942.) G. KÖNIG. 7173

**Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken, Akt.-Ges.,** Schweiz, *Plastische Massen.* Synthet. Stoffe aus Polyvinylchlorid u. gemischten Butylenglykolestern, z. B. 3-Acetoxydibutylphthalat, können mit gemischten Estern aus mehrwertigen Alkoholen (I) u. Monocarbonsäuren (II) in jedem gewünschten Grade plastifiziert werden. Als I kommen z. B. in Frage: Glycerin, Butylenglykol u. Pentaerythrit, als II: Essig-, Butter-, Benzoe-, Malon-, Phthal- u. Hydrophthalsäure. Die MM. werden vorzugsweise als elektr. Isoliermaterial verwendet. (F. P. 914 369 vom 11/9. 1945, ausg. 7/10. 1946.) KALIX. 7173

**I. G. Farbenindustrie A. G.,** Frankfurt/M., *Herstellung von Polymerisationsprodukten* aus Vinylverb., bes. *Vinylacetat, Styrol, Vinylbenzoat* u. andere Verbindungen. Als Katalysatoren werden Superoxyde von aromat. Monocarbonsäuren verwendet, die im Kern mindestens einen aliph. Rest, teilweise auch noch ein Halogenatom enthalten. Beispiele: *o-Toluyperoxyd, o-p-Xylperoxyd, p-Chlor-o-toluyperoxyd.* Die Polymerisation erfolgt in einer wss. Lsg. neutraler Elektrolyte. (Schwz. P. 234 594 vom 5/1. 1943, ausg. 1/2. 1945. D. Prior. 14/12. 1938 u. 31/8. 1940.) FABEL. 7173

**Standard Oil Development Co.,** übert. von: **George E. Serniuk,** Roselle, N. J., V. St. A., *Emulsionspolymerisation von Butadien* (Methyl-, Chlorbutadien) für sich oder in Mischung mit polymerisierbaren Stoffen, wie Styrol, Acryl-, Methacrylnitril bzw. -säureester, Fumar-säureester, Methylvinylketon, 1,1-Dichloräthylen mit wasserl. Salzen der Sulfonsäurederiv. höhermol. Olefine mit 12—20 C, wie Na-Tetraisobutenylsulfonat, als Emulgiermittel. — Man löst 2,15 (g) Na-Tetraisobutenylsulfonat u. 2,15 Zn-Tetraisobutenylsulfonat in 400 cm<sup>3</sup> W., gibt 57,5 Acrylnitril u. 1 Decylmercaptan zu, stellt das p<sub>H</sub> auf 5,05 u. gibt 0,68 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> in 25 cm<sup>3</sup> W. u. 160 Butadien zu u. rührt bei Raumtemp. 17 Stunden. Plast. Polymeres. — Die Emulgiermittel erhält man durch Sulfoamierung entsprechend polymerisierter Olefine, wie Isobutylen, Buten-(2), Penten-(2), Hexen-(3), 2,4,4-Trimethylpenten-(1) u. andere. (A. P. 2 384 969 vom 13/6. 1942, ausg. 18/9. 1945.) PANKOW. 7173

**Wingfoot Corp.,** übert. von: **Harry H. Thompson,** Akron, O., V. St. A., *Plastizieren von Butadien-Styrol- oder Butadien-Acrylnitril-Mischpolymerisat* durch Zusatz einer organ. Säure, wie Essig-, Butter-, Citronen-, Laurin- oder Benzoesäure, oder eines unwertigen Alkohols, wie Methyl-, Propyl-, Butylalkohol, A.; zweckmäßig enthalten die Plastiziermittel nicht mehr als 8 C. (A. P. 2 391 281 vom 3/6. 1943, ausg. 18/12. 1945.) PANKOW. 7173

**Deutsche Celluloidfabrik Akt.-Ges.,** Deutschland, *Oberflächenschutz von Folien aus Polyisoolefinen.* An Stelle des Einpuderns oder Lackierens der Oberflächen aus Polyiso-

olefinen zur Verhinderung des Zusammenklebens beim Stapeln von Folien übereinander oder beim Zusammenrollen der Filme werden dünne hydrophile Folien aus Cellulosehydrat, stark verseifert Acetylcellulose, Polyamiden, Polyvinylalkoholen oder Polyvinylacetalen mit freien OH-Gruppen dazwischengelegt oder Papierblätter, die mit solchen Verbb. überzogen sind. Vor der Weiterverarbeitung der Polyisolefinfolien werden diese Einlagen entfernt u. können beliebig oft wieder verwendet werden. (F. P. 904 150 vom 9/5. 1944, ausg. 26/10. 1945. D. Prior. 10/3. 1943.)

KALIX. 7173

Deutsche Celluloidfabrik Akt.-Ges., Deutschland, *Verbinden von Folien aus Polyisobutylen miteinander*. Die Ränder der Folien, die kein Füllmittel enthalten u. nicht eingepudert sind, werden aufeinandergelegt u. mit einem Bügeleisen 2—2½ Min. auf 300° erhitzt, wodurch sie reißfest miteinander verbunden werden. Diese Art Verschweißung ist auch bei Folien möglich, die mit Polystyrolen lackiert sind. (F. P. 896 664 vom 22/7. 1943, ausg. 28/2. 1945. D. Prior. 31/7. 1942.)

KALIX. 7173

Röhm & Haas G. m. b. H., Darmstadt, *Polymerisieren von Glykolnitril (I) in Ggw. eines Verdünnungsmittels (Ester, Äther, Methylenchlorid, Talkum) u./oder bei Temp. unter Raumtemp.*, vorteilhaft in Ggw. von Katalysatoren, wie bas. Stoffen (Alkalien, Alkalimetallen, Alkalicyanid, NH<sub>3</sub>, Erdalkalien, Pyridin, Piperidin, Triäthyl-, Triäthanol-, Äthanolamin), oder Zn-Pulver oder Bentonit. Mit Katalysatoren u. unter 0° erhält man transparente Harze, bei 3—5° erhält man eine kristalline M., die man auch durch kurzes Erwärmen oder durch mehrstd. Behandlung bei Raumtemp. u. Abkühlen auf 0 bis -5° erhält. Das kristalline Prod. polymerisiert sich über ca. 10° unter starkem Erhitzen u. Bräunen zu einer harzartigen Masse. Die Polymeren dienen als Zwischenprodd., *Kunstharze, Textilhilfsmittel, Hilfsmittel im Gerb- u. Schädlingsbekämpfungsgewerbe*. — Man verd. 30 (Gewichtsteile) I mit 30 Essigester; nach 2 Wochen hat sich ein braunes, transparentes Harz gebildet. — Man kocht am Rückfluß 50 I, 50 Äther u. 0,01 konz. wss. KOH-Lsg. bei 50° u. erhält nach 8 Stdn. das Polymere quantitativ. — Man läßt 200 I 3 Stdn. im Glaskolben bei Raumtemp. stehen, wonach sich eine schwache Bräunung zeigt, kühlt auf 0 bis -5°, worauf sich eine Krystallmasse bildet, die sich bei dieser Temp. hält, über 10° aber unter Erhitzen in braunes Harz umwandelt. (F. P. 899 409 vom 4/11. 1943, ausg. 30/5. 1945. D. Prior. 19/8. 1942.)

PANKOW. 7177

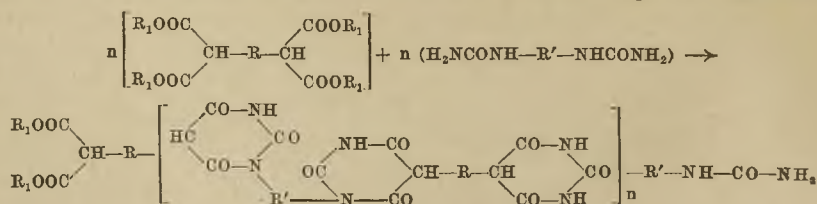
\* I. R. Geigy A.-G., *Harzartige Kondensationsprodukte*. Man erhitzt 1 Mol Dicyandiamid mit 1 Mol Harnstoff mehrere Stdn. in Ggw. eines anorgan. NH<sub>4</sub>-Salzes oder einer organ. Säure u. kondensiert das Reaktionsprod. mit mindestens 2 Mol CH<sub>2</sub>O. Es entsteht ein in Säuren lösl. Erzeugnis, das zur Nachbehandlung von direkten Farbstoffen zwecks Erhöhung der Echtheitseigg. verwendet wird. (E. P. 576 562, ausg. 10/4. 1946.)

NOUVEL. 7181

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Lage fähige Methylolverbindungen*. Das Verf. des Hauptpatents (Stabilisieren der wss. Suspensionen von Harnstoffmethylolverb. durch wasserlösl. Verbb.) wird auf das Stabilisieren der wss. Suspensionen von Aminotriazinpolymethylolen übertragen. Z. B. löst man 63 g Melamin u. 6 g eines Glykol-Oxycellulose-Äthers in 200 g 30% ig. CH<sub>2</sub>O, erwärmt auf 50°, versetzt mit 250 g W., fährt mit dem Erwärmen auf 50—60° 30 Min. fort, kühlt auf Zimmertemp. ab u. rührt noch 6 Stunden. Man erhält eine weiße, pomadenähnliche, lagerbeständige M., die zu den üblichen industriellen Zwecken verwendet wird. (F. P. 53 181 vom 14/10. 1943, ausg. 20/9. 1945. D. Prior. 3/7. 1942. Zusatz zu F. P. 856 437; C. 1941. I. 3013.)

NOUVEL. 7181

Thüringische Zellwolle Akt.-Ges. und Zellwolle- & Kunstseide-Ring G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung von Linearpolymeren*. Man setzt miteinander ohne Unterbrechung lineare Monomere um, deren beide Endgruppen als solche unter Ringschluß zu reagieren fähig sind, so daß die Polymerisation unter Ringschluß vor sich geht. Die Rk. kann durch folgende allg. Formel wiedergegeben werden: n (X—R—X) + n (Y—R'—Y) = X—R—(Z—R'—X—R)<sub>n</sub>—Z—R'—Y, in der R u. R<sub>1</sub> zweiwertig aliphatic, alicycl. oder andere Reste, die durch Heteroatome oder -atomgruppen (O, S, N, Amino-, Harnstoff-, Ester-, Urethangruppen usw.) unterbrochen sein können, u. X u. Y Atomgruppen, die unter Bldg. eines Kernes Z miteinander reagieren können, bezeichnen. Beispiel einer solchen Rk.:



Bes. geeignet sind Verbb., die schon bei mäßigen Temp. Ringschluß erfahren; man kann sie nicht nur zur Erzeugung von — gegebenenfalls verzweigten oder vernetzten — Kunstharzen, sondern auch zur Umsetzung mit Cellulose oder Albumin verwenden, wobei sie durch Rk. ihrer Endgruppen mit den Oxy- oder Aminogruppen unter Ringschluß in das Mol. eingebaut werden. — Weitere Beispiele. (F. P. 899 466 vom 6/11. 1943, ausg. 31/5. 1945. D. Prior. 14/10. 1942.) DONLE. 7181

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. Main, *Schmelzen und Verarbeiten von hochpolymerisierten Linearpolymeren*. Die Verbb., z. B. Polyamide u. Polyurethane, werden in kleinen Mengen in den Zylinder einer Kolbenpresse eingeführt, der bis über ihren F. erhitzt ist, mit 50—300 kg/cm<sup>2</sup> gepreßt u. dann portionsweise in ein Vorratsgefäß entleert, an das oben ein Behälter zum Auffangen u. Kondensieren von Wasserdampf, fl. monomeren Verbb. u. anderen fl. Komponenten angeschlossen ist. Aus dem Vorratsgefäß gelangt die Schmelze kontinuierlich in die Spinn- oder Gießvorr.; 1 Abbildung. (F. P. 903 978 vom 5/5. 1944, ausg. 23/10. 1945. D. Prior. 22/12. 1942.) KALIX. 7181

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Polyamidverbindungen*. Das Verf. des Hauptpatents (Erhitzen von N-Monoaryl-β-aminoalkylcarbonsäuren) wird in der Weise abgeändert, daß von unsubstituierten oder durch Alkyl oder Cycloalkyl substituierten β-Aminoalkylcarbonsäuren ausgegangen wird. Diese sind aus NH<sub>3</sub> oder prim. aliph. oder cycloaliph. Aminen u. α,β-ungesätt. Monocarbonsäuren erhältlich. Z. B. entsteht ein weiches Harz, wenn man das Reaktionsprod. aus *Cyclohexylamin* u. *Acrylsäure* (oder fertige *Cyclohexyl-β-aminopropionsäure*) 5 Stdn. auf 190—200° erhitzt. Ferner sind als Ausgangsstoffe einerseits NH<sub>3</sub>, *Methylamin*, *2-Methyl-2-aminomethylpropanol* u. *3,5-Diäthyl-5-aminomethyl-3,4-dihydropyran* sowie andererseits *Anthranilsäureäthylester* u. *Sulfanilamid* geeignet. *Weichmachungsmittel* für Lackharze, Polyamide, Polyurethane u. Polyester. (F. P. 52 787 vom 9/3. 1943, ausg. 1/6. 1945. D. Prior. 9/3. 1942. Zusatz zu F. P. 849 348; C. 1940. I. 1933.) NOUVEL. 7181

\* British Insulated Cables Ltd. und James F. Cowen, *Harzartige Massen*. Man löst ein Melaminaldehydkondensationsprod. u. ein *Superpolyamidharz* in Kresol u. bewirkt eine Umwandlung des Melaminharzes in ein hitzehärtbares *Melaminkresolaldehydharz*. Das auf diese Weise erhältliche Email läßt sich einbrennen u. dient zum Überziehen von Drähten. (E. P. 576 384, ausg. 2/4. 1946.) NOUVEL. 7181

Imperial Chemical Industries Ltd. und Robin Hamilton Kendall Thomson, England, *Herstellung viscoser, haltbarer Lösungen von Pflanzenglobulinen*. Man kann die Gelbdg. an der Oberfläche von Globulinlsgg. in verd., wss. Lsgg. von starken Basen dadurch verhindern oder verzögern, daß man in der über der Oberfläche der Lsg. befindlichen Atmosphäre einen Partialdruck von NH<sub>3</sub> aufrecht erhält, der wesentlich höher als der bei der Hydrolyse des Proteins durch die starke Base in der Lsg. auftretende Druck ist. Vor dem Einleiten von NH<sub>3</sub> befreit man die Oberfläche der Lsg. zweckmäßigerweise von Luftblasen. Trotzdem das NH<sub>3</sub> bei der Lagerung von der Lsg. absorbiert wird, behält es seine konservierende Wirkung. — Beispiel für die Behandlung einer Erdnußproteinlösung. — Verarbeitung auf Fasern u. Filme; Verwendung für die Herst. von Klebstoffen, plast. Massen usw. (F. P. 910 978 vom 18/5. 1945, ausg. 25/6. 1946. E. Prior. 22/10. 1941.) DONLE. 7199

Schlesische Cellulose- und Papierfabriken Ewald Schoeller & Co., *Herstellung plastischer Massen aus Celluloseablauge* (I). Man erhitzt I unter Druck auf über 200° in Ggw. von überschüssigem Ca(OH)<sub>2</sub>, gibt SO<sub>2</sub> zu, bis sich das Ca(OH)<sub>2</sub> als Bisulfit gelöst hat, u. filtriert das Harz ab. Es ist unlösl. in W., lösl. in Lösungsmitteln. — Man kocht 30 Liter I bei 290° unter Druck mit 1,6 kg Ca(OH)<sub>2</sub>. In die sich abscheidende Substanz wird in wss. Suspension SO<sub>2</sub> (3,2 kg) eingeleitet, bis sich das Ca(OH)<sub>2</sub> gelöst hat u. das Verhältnis von Ca(OH)<sub>2</sub> zu SO<sub>2</sub> ca. 1 : 4 beträgt. Man trennt das Harz ab, die Lsg. dient wieder zur Sulfitkochen von Holz. (F. P. 52 825 vom 8/4. 1943, ausg. 10/8. 1945. D. Prior. 28/10. 1941. Zusatz zu F. P. 881 845; C. 1944. I. 1045.) PANKOW. 7199

Celludur A. G. Cham, Schweiz, *Verarbeitung von Abfallauren der Celluloseherstellung zu plastischen Massen*. Die bei Herst. von Sulfit- u. Sulfatcellulose anfallenden Restlaugen werden auf 30° Bé konz. u. bei 50—100° mit 30—250 g *Ca-Cyanamid* oder einem anderen Erdalkalicyanamid gemischt, wobei sich das Gemisch von selbst verfestigt u. in diesem Zustande wie ein Kunstharz verwendet werden kann. Der M. können gleichzeitig mit dem Cyanamid noch Füllstoffe, wie Sägemehl, Weichmacher u. nitrierte organ. Stoffe, wie Harnstoff, Phenol, Ozokerit usw., zugesetzt werden. (F. P. 897 064 vom 9/8. 1943, ausg. 12/3. 1945. D. Prior. 26/3. 1942.) KALIX. 7199

Aug. Nowak und Richard Hessen, Deutschland, *Plastische Massen aus Kunstharzen und Abfällen*. Das Verf. des Hauptpatents (Imprägnieren von Gewebeabfällen mit fl. Novolaken u. mit der zur Bldg. von Hexamethylentetramin notwendigen Menge NH<sub>3</sub>)

wird in der Weise ausgeführt, daß der Novolak in Form einer wss. Emulsion oder wss. Lsg. in Ggw. eines Stabilisators verwendet wird. Z. B. versetzt man 21,25 (Teile) eines sauer kondensierten *Novolaks* mit der erforderlichen Menge 25% ig. NH<sub>3</sub> sowie mit 2,5 Hexamethylentetramin, 0,5 Olein u. 0,5 MgO u. imprägniert mit der beim Rühren sich bildenden Emulsion 25 *Textil- oder Papierabfälle*, trocknet die M. u. formt sie in der üblichen Weise. (F. P. 52 845 vom 22/4. 1943, ausg. 10/8. 1945. D. Prior. 24/6. 1942. Zusatz zu F. P. 891 341.)

NOUVEL. 7205

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

**Pierre Girard und Paul Abadie**, *Hoch- und Niederfrequenzspektrum und Kautschukstruktur*. In einem elektr. Wechselfeld ändert sich mit der Frequenz der Verlustwinkel u. die DE. des Kautschuks. An verschied. rohen u. vulkanisierten Kautschukproben werden die hierbei beobachteten Werte verglichen mit deren Festigkeitseigg. u. gewisse Beziehungen festgestellt, die kurvenmäßig wiedergegeben werden. (Rev. gen. Caoutchouc 22. 103. Mai 1945.)

OVERBECK. 7220

**Adalbert Mrowca, S. Leonard Dart und Eugene Guth**, *Photographische Untersuchung der Rückfederung von gestrecktem Gummi*. Das Verh. von gedehntem Gummi beim Zusammenziehen wird stereoskop. photographiert u. daraus die Differentialausdehnung, d. h. die Ausdehnung jedes Raumelementes als Funktion des Abstandes desselben vom Fixpunkt der Probe für zwei aufeinanderfolgende Zeiten abgeleitet. (Physic. Rev. [2] 66. 32. 1/15. 7. 1944. Notre Dame, Ind., Univ., Dep. of Phys.)

WALTER SCHULZE. 7220

**Hubert M. James und Eugene Guth**, *Theorie der Rückfederung von gestrecktem Gummi*. Das Verh. gedehnten Gummis bei freier Rückfederung wird quantitativ aus der Theorie der Ausbreitung von Spannungswellen in elast. Festkörpern abgeleitet. (Physic. Rev. [2] 66. 33. 1/15. 7. 1944. Notre Dame, Ind., Univ., Dep. of Phys.)

WALTER SCHULZE. 7220

**Jaseo Inc.**, übert. von: **Anthony H. Gleason**, Westfield, und **William J. Sparks**, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Verbessern der Diolefinemulsionspolymerisation*. Neben dem O-abgebenden Katalysator wird bei der *Buna*-Herst. CS<sub>2</sub> oder eine Mischung aus CS<sub>2</sub> mit *Benzyl- oder Octylmercaptan* angewandt, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit sowie die Plastizität des Polymeren verbessert werden. Es werden 0,5–75% (der Monomeren) CS<sub>2</sub> angewandt. Man kann sowohl Diolefine allein als auch zusammen mit anderen polymerisierbaren Verb. (Styrol, Dodecylmethacrylat, Acryl-, Fumarsäureester), z. B. auch eine Mischung aus 90 g Styrol u. 30 g Isopren polymerisieren. (A. P. 2 393 157 vom 19/9. 1941, ausg. 15/1. 1946.)

PANKOW. 7225

**B. F. Goodrich Co.**, New York, übert. von: **Waldo L. Semon**, Silver Lake, O., V. St. A., *Herstellung von Kunstkautschuk erhöhter Weichheit u. Plastizität durch Polymerisation, bes. Emulsionspolymerisation von Butadien-KW-stoffen, wie Butadien, Isopren oder Piperylen, mit einer 2bas. Säure oder deren Estern der Formel ROOC·CR:CR·COOR, worin R H oder Alkyl bedeuten kann, wie Malein- oder Fumarsäure, Citracon-, Mesaconsäure, deren Alkylestern. Mit wenigstens 50 Gew.-% Diolefin erhält man kautschukartige Polymere, mit geringeren Diolefinmengen erhält man fl. bis halbf. Massen. Polymere aus Mischungen mit 50–70% Dien sind weich, klebrig u. plastisch. Andere polymerisierbare Monomere, wie Styrol u. Acrylnitril, können mitverwendet werden. — Man rührt eine Emulsion aus 75 (Gewichtsteilen) Butadien, 25 *Diäthylmaleat*, 200 5% ig. wss. Lsg. von Diäthylaminoäthylölylamidhydrochlorid u. 2 Benzoylperoxyd 3 Tage bei 60°. (A. P. 2 384 569 vom 5/3. 1940, ausg. 11/9. 1945.)*

PANKOW. 7225

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Charles I. Mighton**, Wilmington, Del., V. St. A., *Mischpolymerisation von Halogenbutadien und ungesättigten Dicarbonsäureestern in Substanz, Lsg. oder Emulsion. Als Halogenbutadien sind genannt: 2-Chlor-, -Brom-, -Jod-2-, 1-Chlor-, 2-Chlor-3-methyl-, 1-Methyl-2-chlor-, 2,3-Dichlor- oder 1,2,4-Trichlor-butadien-(1,3); als Dicarbonsäureester sind genannt: Diallyl-, Di-( $\alpha$ -methylallyl)-, Di-( $\beta$ -methylallyl)-, Diäthylmaleat, Di-( $\alpha$ -methylallyl)-citraconat, Di-(1,2-butadien-4-yl)-äthylmaleat, Diallylchlormaleat, Dipropargylbrommaleat, Di-(2,4-hexadien-6-yl)-maleat, Di-(1-buten-4-yl)-phenylmaleat, Dicinnylbrommaleat, Dicrotylitacconat, Digeranyläthylmaleat, Diallylglutacconat, Diallyl-, Di-( $\alpha$ -methylallyl)-, Di-( $\beta$ -methylallyl)-, Dipropargylfumarat, Di-(1,2-butadien-4-yl)-fumarat, Dicrotylchlorfumarat, Dicinnylmesaconat, Diäthylpropylfumarat, Di-( $\alpha$ -methylallyl)-phenylfumarat. Außerdem können Styrol, Vinylacetat-, propionat-, Acryl- oder Methacrylsäureester, Acryl- oder Methacrylnitril, *as-Dichloräthylen*, Vinylchlorid, Natur- oder Kunstharze, trocknende Öle, Cellulosederivv. zugegen sein. — Man emulgiert 80 (Gewichtsteile) Chloropren, 20 Diallylfumarat u. 0,75 S bei ca. 25° unter starkem Rühren mit 6,1 einer 65% ig. Lsg. des Na-Salzes von sulfatiertem Oleylacetat u. 1 Na-Salz eines sulfonierten Naphthalin-HCHO-Kondensationsprod. in 223 Wasser. Man hält*

2 Std. 50 Min. bei 40°, gibt 2 einer 50% ig. wss. Dispersion einer Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin-Diphenylamin (55:45)-Mischung u. 8 einer 25% ig. wss. Tetraäthylthiuramidisulfid-Dispersion zu, koaguliert u. wäscht. Die Vulkanisate sind öfester u. kältebeständiger als reine Neoprenvulkanisate. (A. P. 2 392 756 vom 20/5. 1942, ausg. 8/1. 1946.)

PANKOW. 7225

**Shell Development Co.,** San Francisco, Calif., übert. von: **Billee O. Blackburn,** Kensington Park District, Calif., V. St. A., *Kunstkautschuk* erhöhter Plastizität u. verbesserter Verarbeitbarkeit durch Mischpolymerisation von *2-Methyl-* (I) u. *oder 4-Methyl-pentadien-*(1,3), einem weiteren aliph. Dien, wie *Butadien* (II) u. *Styrol* (III) *oder Acrylnitril* (IV) oder anderen Vinylverbindungen. Eine Mischung aus 5–30 (Gew.-%) I, 50–70 II u. 10–25 III oder IV gibt die beste Qualität. Man emulgiert 55 (Teile) II, 25 III u. 20 I in 175 5% ig. Seifenlsg., die 1% Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · 12 H<sub>2</sub>O u. 2,86% NaBO<sub>3</sub> · 4 H<sub>2</sub>O enthält, gibt 3 CCl<sub>4</sub> u. 0,2 Amylalkohol zu, rührt 16 Std. bei 50° u. koaguliert mit Essigsäure, wobei ein plast., leicht bearbeitbares Polymeres in 83% ig. Ausbeute entsteht. Statt der Emulsionspolymerisation kann man einfach Wärmepolymerisation anwenden, auch von teilweise polymerisiertem Material ausgehen. (A. P. 2 391 817 vom 2/11. 1942, ausg. 25/12. 1945.)

PANKOW. 7225

**R. T. Vanderbilt Co. Inc.,** New York, N. Y., übert. von: **Albert A. Somerville,** Carmel, N. Y., V. St. A., *Kunstkautschukmischung* mit Reversionseigenschaft. Man gibt zu GR-S-Mischungen bzw. Butadien-Styrol-Mischpolymerisatmischungen ca. 10–20 Gew.-% (des Kautschuks) *Aldonaphthylamin* (I), bes. Aldol- $\alpha$ -naphthylamin; zweckmäßig erhöht man in diesem Fall die S-Zugabe um 0,3–0,5 Gewichtsteile S pro 20 Teile von I. Solche Mischungen zeigen nur geringe Härteabnahme u. haben relativ hohe Bruchdehnungswerte. (A. P. 2 374 843 vom 27/9. 1943, ausg. 1/5. 1945.)

PANKOW. 7225

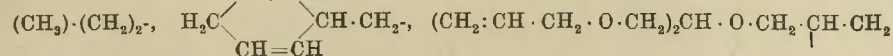
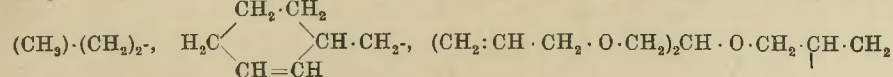
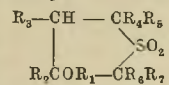
**B. F. Goodrich Co.,** New York, N. Y., übert. von: **Paul C. Jones,** Silver Lake Village O., V. St. A., *Kunstkautschukmischung* mit verbesserten Hystereseeigg. für Reifen, Stoßdämpfer, Schwingungsisolierungen u. andere. Die Mischungen werden mit 2-Mercaptothiazolin als Beschleuniger, einer Monocarbonsäure (Stearin-, Laurin-, Capryl-, Leinöl-, Linolen-, Öl-, Benzoe-, Salicylsäure) oder deren Metallsalz u. nicht mehr als der stöchiometr. Menge eines aktivierenden Metalloxyds (ZnO, CdO, HgO u. andere), um mit dem Thiazolin u. der Säure zu reagieren, hergestellt. Als Thiazolin sind noch genannt: (2-Mercapto- = R; Thiazolin = R') R-4-methyl-R', R-5-methyl-R', R-4,4'-dimethyl-R', R-4,5- oder -5,5-dimethyl-R', R-4-äthyl- oder -butyl-R', R'-4-methyl-5-butyl-R', R-4-phenyl-, -benzyl-, - $\beta$ -oxyäthyl-, -chlormethyl-, - $\beta$ -chloräthyl-, -oxy-, -methoxymethyl-, -amino-, -anisyl-R', R-4-(p-aminophenyl)-R', R-5-chlor-, -oxy- oder -amino-R', R-4,5-cyclo-tetramethyl-R'. Als Kunstkautschuk sind die Polymeren von Butadien oder Methylbutadienen u. deren Mischpolymere mit Acrylverb., Styrol, Isobutylen genannt. (A. P. 2 381 059 vom 4/12. 1942, ausg. 7/8. 1945.)

PANKOW. 7225

**Wingfoot Corp.,** Akron, O., übert. von: **Albert M. Clifford,** Stow, O., V. St. A., *Reinigen von Kunstlatex.* Man entfernt das nach der Emulsionsmischpolymerisation mit *Butadienen*, mit *Vinylchlorid*, *Vinylidenchlorid*, *Styrol* u. anderen noch vorhandene *Acrylnitril* durch Extrahieren mit einem Alkyläther mit 8–10 C, z. B. Dibutyl-, Diamyl-, Butylamyl-, Propylhexyläther. Das sich während der Extraktion emulgierende Lösungsm. wird durch Zentrifugieren abgetrennt. Auch *Meth-* oder *Äthacrylnitril* können in gleicher Weise wieder gewonnen werden. (A. P. 2 391 227 vom 12/5. 1942, ausg. 18/12. 1945.)

PANKOW. 7225

**Shell Development Co.,** San Francisco, Calif., übert. von: **Rupert C. Morris,** Berkeley, und **Edward C. Shokal,** Oakland, Calif., V. St. A., *Plastizieren und Klebrigmachen von Kunstkautschuk*, wie den Polymeren von Butadien, Isopren, Penta-, Hexadien, Chloropren, Bromopren, Octa-, Nonadien, deren Mischpolymeren mit Acryl-, Methacrylnitril-, -estern, Acrolein, Methacrolein, Vinylketonen, Styrol, Methylstyrol, Vinylchlorid, -acetat, wie sie als Hycar OR., Perbunan, Perbunan Extra, Buna S, GR-S, Butylkautschuk im Handel sind. Man mischt sie mit 3-Sulfolanyläthern der nebenst.



$\cdot O \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ ,  $(CH_2 : CH \cdot CH_2)_2 N \cdot (CH_2)_2$ ,  $(CH_3)_2 : C : CH(CH_2)_2 \cdot C(CH_2) : CH - CH_2 -$   
sein. Man verwendet ca. 5–40 Gew.-% dieser Äther pro Polymeres. Genannt sind  
3-Allyl-sulfolanyläther  $CH_2 \cdot CH_2$

$H_2C : CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH - CH_2$   
|  $\searrow$   $\nearrow$   $SO_2$ , 3-Methallyl-, 3-Methylvinylcarbinyl-, 3-Crotyl-,  
3-Nonenyl-sulfolanyläther. (A. P. 2 391 330 vom 28/2. 1944, ausg. 18/12. 1945.)

PANKOW. 7225

General Tire & Rubber Co., V. St. A., Dispergierung von Pigmenten in synthetischem Kautschuk. Das Pigment wird in einer Fl. dispergiert, mit der es nicht mischbar ist, u. diese einer ebensolchen Dispersion des Materials zugesetzt. Dann wird die Koagulation bzw. Polymerisation ausgeführt, so daß die einzelnen Pigmentteilchen zusammen mit einem Wassergeh. von mehr als 1% von dem Material vollständig umhüllt werden u. dieser erhalten bleibt. Die weitere Verarbeitung (Auswalzen usw.) wird dann zusammen mit dem Pigment vorgenommen, so daß dieses gleichmäßiger in der M. verteilt wird. Das Verf. wird bes. bei der Herst. von pigmenthaltigen Polymeren u. Copolymeren aus Dienem mit konjugierten Doppelbindungen u. mindestens 7 C-Atomen (Elastomere, Elastothiomere, Elastoprene, Elastolene, Elastoplaste usw.) angewandt. (F. P. 911 163 vom 29/5. 1945, ausg. 1/7. 1946. A. Prior. 19/2. 1944.)

KALIX. 7227

## XVII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

Henri-Désiré Sauvage, Paris, Frankreich, Gewinnung von Blüten- und Pflanzenextrakten. Frische Blüten werden bei Temp. unter 30° mit einem Lösungsm. extrahiert, dessen Kp. unterhalb der die Aromastoffe zerstörenden Temp. liegt, z. B. Butan (I). Nach Abdampfen des I verbleibt ein Rückstand aus Blütenöl (II) u. Wachsen, der mit A. behandelt wird. Dieser Extrakt enthält das II u. wird wiederum mit I behandelt, das das II aus dem A. aufnimmt. I u. A. werden im Kreislauf durch die Extraktionsanlage geführt. — Zeichnung. (Schwz. P. 240 619 vom 24/9. 1943, ausg. 1/7. 1946. F. Prior. 28/9. 1942.)

LÜTTGEN. 7263

F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Herstellen eines kosmetischen Mittels, das bes. zur Pflege der Kopfhaut u. der Haare geeignet ist. 2,4-Dioxy-3,3-dimethylbuttersäure-(3'-oxypropyl)-amid (5 Gewichtsteile) werden in angewärmtem 55% ig. A. gelöst, gefärbt, parfümiert u. nach dem Erkalten mit 55% ig. A. auf 1000 Volumenteile aufgefüllt. Als Trägersubstanzen kann man auch Salben, Pomaden, Brillantinen usw. verwenden. (Schwz. P. 238 597 vom 29/11. 1942, ausg. 16/11. 1945.) E. PETERSEN. 7285

Albert Doswald, Zürich, Schweiz, Körperpflegemittel, bes. für die Haut u. das Haar, bestehend aus einem durch Aufschließen von Fibroin, z. B. Rohseidensubstanz, erhaltenen Prod. u. wenigstens einem aliph. Sulfonat, das den  $H_2SO_4$ -Rest als Ester oder als Sulfosäuregruppe enthält, z. B. sulfonierte Öle, Fette, Fettalkohole. (Schwz. P. 237 512 vom 28/1. 1944, ausg. 16/8. 1945.)

E. PETERSEN. 7285

Vasenolwerke Dr. Arthur Köpp Kommanditgesellschaft, Leipzig, Zum Herstellen von Pudern, bes. für die Säuglings- u. Kleinkinderpflege, aus hochadsorptionsfähigen Pudergrundstoffen werden diese mit Fetten oder fettartigen Stoffen, die einen bei Hauttemp. liegenden F. besitzen, derart vermischt, daß das Endprod. bei feinsten Verteilung des Fettes oder fettartigen Grundstoffes zwar noch pulverförmig ist, aber keine adsorbierenden Eigg. mehr aufweist, jedoch nach dem Aufbringen auf die Haut ein hohes Aufnahmevermögen für FL. erlangt. Der Fettgeh. beträgt ca. 2–5%. Als Pudergrundstoff dient  $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ , Kieselgur, gegebenenfalls im Gemisch mit Talkum. (Schwz. P. 240 907 vom 19/7. 1943, ausg. 1/6. 1946. D. Prior. 26/8. 1942.)

E. PETERSEN. 7285

## XV. Gärungsindustrie.

Karl Göpp, Die Brauergeste des Jahres 1944. Ausführliche Besprechung der Analyseergebnisse u. Tabelle. (Dtsch. Brauerei 1944. 417–18. 15/11.)

SCHINDLER. 7540

Bertil Elmfeldt, Würzeseeparierung und das Trubproblem. Das Abzentrifugieren des Heißtrubs aus der Würze ist vorteilhaft u. auf den Geschmack des Bieres ohne Einfluß. Entfernung des Kühltrubs hingegen ist nicht anzuraten u. führt zu einer trägen Hauptgärung. (Svensk Bryggeritidskr. 60. 35–62. Febr. 1945. Stockholm.)

GRAU. 7544

J. De Clerck und Ch. Dugaquier, Untersuchung über die spezifische Wirkung der Ionen des Wassers auf die Bierqualität. Vff. berichten über den Einfl. der Ionen Ca, Na, Mg, Cl,  $SO_4$  u.  $NO_3$  auf die Qualität des Bieres. Hiernach verschlechtern Na-Ionen, auch als  $NaCl$ ,  $NO_3$ - u.  $SO_4$ -Ionen den Geschmack, während sich das Cl-Ion günstig auswirkt. (Bull. Assoc. anciens Étudiants Brasserie Univ. Louvain 42. 64–79. Okt. 1946.)

GRAU. 7550

J. De Clerck, *Untersuchung über das Braunwerden des Bierschaumes*. Das unerwünschte Braunwerden des Bierschaumes beruht auf einer Anreicherung eines durch Oxydation in Ggw. von Fe entstandenen Umwandlungsprod. des Humulons. Dieses entsteht nach dem Kochen der Bierwürze u. kann von Aktivkohle leicht adsorbiert werden. Zur Bekämpfung des Braunwerdens muß die Auflösung des Fe verhindert werden. (Bull. Assoc. anciens Étudiants Brasserie Univ. Louvain 41. 59—79. Nov. 1945. Löwen, Univ.)

GRAU. 7550

P. Debaisieux, *Untersuchung über einige kolloide Biertrübungen*. Es werden Zusammenhänge zwischen der Kälte- u. Oxydationstrübung u. einigen künstlich hervorgerufenen Trübungen [Tannin,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ] in Verb. mit dem  $\text{pH}$  beschrieben. (Bull. Assoc. anciens Étudiants Brasserie Univ. Louvain 41. 2—35. Aug. 1945.)

GRAU. 7550

J. De Clerck, *Der Geschmack des Bieres*. Der schale Geschmack eines  $\text{CO}_2$ -haltigen Bieres rührt daher, daß  $\text{CO}_2$  aus wahrscheinlich koll. Ursachen im Bier zurückgehalten wird. Der bittere Geschmack steht in engster Verb. zur chem. Hopfenanalyse. Ein höherer Dextringeh. bedingt nicht immer die Vollmundigkeit, die wahrscheinlich mehr vom Geh. an lösl. N-Verbb. abhängt. Lange Gärung ergibt vollmundige, schnelle, kräftige Gärung, scharfschmeckende Biere. (Bull. Assoc. anciens Étudiants Brasserie Univ. Louvain 42. 117—27. Nov. 1946.)

GRAU. 7550

Werner Hennemann, *Neue biergleiche Getränke*. Ausführliche Besprechung u. Fabrikationsangaben über die Herst. eines dem Bier an Aussehen u. Geschmack prakt. gleichen Gärungsgetränkes aus der Zuckerrübe. Es gelingt, durch das besondere Verf. den Rüben-geschmack zu beseitigen u. sowohl ein dem Malzbier als auch dem n. hellen Bier gleiches Getränk zu erhalten. (Dtsch. Brauerei 1944. 427—28. 15/12. 1944.)

SCHINDLER. 7550

Usines de Melle, Saint-Léger-lès-Melle, Frankreich, *Bierhefegewinnung* durch Züchtung auf einem Nährboden mit vergärbaren Zuckerstoffen. Dabei wird die Hefe fast völlig aus diesem Medium extrahiert, ehe die vorhandenen Zuckerstoffe völlig verschwinden sind. Man züchtet dann so lange, bis auch alle Zuckerstoffe abgebaut sind. (Schwz. P.-242 590 vom 3/8. 1944, ausg. 16/10. 1946. F. Prior. 17/9. 1943.)

NEBELSIEK. 7507

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt/M., *Magnesiumfreies Brauwasser* bei gleichzeitiger Befreiung des Rohwassers von Carbonathärte unter Erhaltung der bleibenden Härte. Das Rohwasser wird über einen H-Ionenaustauscher u. anschließend über stückigen, dolomitfreien Marmor geführt, wobei dessen Korngröße u. die Wassergeschwindigkeit derart abgestimmt werden, daß prakt. nur die Säuren der bleibenden Härtebildner mit Kalk abgeunden werden. — Beispiel: Filter 1 enthält 100 Liter eines Kernsulfonsäuregruppen tragenden Kunstharzaustauschers u. wird mit 100 Liter 7% ig. HCl (I) vorbehandelt. Nach dem Auswaschen der überschüssigen I ist das Filter verwendungsfähig. Filter 2 enthält 23 Liter Marmor von der Korngröße 10 mm in einer Schichthöhe von ca. 60 cm. (Schwz. P. 240 612 vom 2/11. 1944, ausg. 16/4. 1946.)

KETTNER. 7545

Charles Weizmann, London, England, *Gärungsverfahren zur Herstellung von Aceton, Butanol und flüchtigen aliphatischen Säuren*.  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ , Essigsäure (I), Propionsäure (II) u. Buttersäuren (III) können durch Vergärung von Kohlenhydraten mit Clostridium butylo-butyricum erhalten werden. Stärke, Rohzucker, Melassen u. Glucose werden leicht angegriffen, Cellulose u. Hemicellulose erst dann vergoren, wenn leicht vergärbare Kohlenhydrate, wie Stärke oder Glucose, zugegen sind. Das neue Bakterium ist rot u. ein Sporenbildner, der dem Erhitzen auf  $100^\circ$  2 Min. oder länger widersteht. Wird bei der Bldg. von Säure kein Neutralisierungsmittel zugegeben, so degeneriert das Bakterium zu einer weißen Form, die Stärke nicht angreift, aber Glucose in Ggw. von Hefe zu denselben Säuren vergärt wie die rote Form. — 7 Beispiele erläutern das Verfahren. — 100 (Teile) Mais u. 2000  $\text{H}_2\text{O}$  werden sterilisiert u. mit 50 sterilem  $\text{CaCO}_3$  versetzt. Die Maische wird auf  $37^\circ$  herabgekühlt u. beimpft. Die Vergärung dauert 4 Tage. Die Prodd. enthalten 13 neutrale Lösungsmittel u. 24,4 Säure. Die Säure besteht aus 50,5% III u. 49,5% I. 61 Gew.-% des Stärkegeh. des Maismehls werden in Gärungsprodd. umgewandelt. In einigen Fällen wird auch II erhalten. Aus hydrolysiertem Holz, neutralisiert mit  $\text{CaCO}_3$  u. vergoren bei  $43^\circ$ , erhält man an Säuren in der Hauptsache (94%) II. (A. P. 2 386 374 vom 2/3. 1942, ausg. 9/10. 1945. E. Prior. 23/4. 1941.)

M. F. MÜLLER. 7579

## XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

P. E. Morhardt, *Die Wirkung des Kochens auf das Vitamin C*. Zusammenstellung der wesentlichen Literaturangaben über die Faktoren, die bei küchenmäßiger Zubereitung hinsichtlich der Zerstörung des Vitamins C zu beachten sind. (Presse méd. 50. 93. 21—24/1. 1942.)

LANGECKER. 7642

G. Koestler, *Einiges über Nähr- und Futterhefe*. Allg. Angaben über Gewinnung u. Verwertung von Hefen aus verschied. Gärflüssigkeiten (Schweiz. Milchztg. 71. 35—36. 30/1. 1945.) SCHINDLER. 7646

C. H. Castell und E. H. Garrard, „*Oxydasereaktion*“ von Bakterien in Hinsicht auf *Milchprodukte*. Auf Grund der schon verschiedentlich erkannten Bedeutung derartiger Kleinwesen für den Verderb solcher Prodd. wurden 30 Arten von Organismen, die gewöhnlich oder gelegentlich in Milchprodd. gefunden werden, auf ihre Oxydasewrkg. untersucht. Die Ergebnisse werden mit der Wrkg. dieser Organismen auf Fette u. deren relative Zerstörung in Milchprodd. verglichen. Vff. fanden bisher keinen Fall mit käseartigen Geruchsveränderungen oder Ranzidität, bei dem oxydasepositive Bakterien nicht abnorm zahlreich gewesen wären. Von allen untersuchten Organismen waren die Pseudomonas- u. Achromobacterarten die am stärksten oxydierenden. (Food Res. 5. 215—22. März/April 1940. Guelph, Ontario Agric. Coll.) SCHWAIBOLD. 7756

United States of America übert. von: Raymond P. Schreiber und Wm. M. Lee, Washington, D. C., V. St. A., *Temperaturanzeiger für Nahrungsmittelpackungen*. Um nachträglich feststellen zu können, ob Nahrungsmittelpackungen während des Transports oder der Lagerung Temp. ausgesetzt waren, die für den Inhalt schädlich sind, legt man in die Packung eine Kombination von Papierstreifen, von denen der obere einen öllösl. Farbstoff u. der andere ein Lösungsm. für den Farbstoff enthält, das bei Überschreitung der zulässigen Höchsttemp. schm., z. B. Laurin- oder Palmitinsäure. Dieses Lösungsm. wird zweckmäßig in Form eines Schrifttextes aufgetragen, der dann bei zu starker Erwärmung sichtbar wird. Der Packung können auch mehrere solcher Indicatorpapiere beigelegt werden, die die Überschreitung mehrerer Temperaturgrenzen anzeigen. — 6 Abbildungen. (A. P. 2 379 459 vom 2/2. 1944, ausg. 3/7. 1945.) KALIX. 7633

Nicolas Slomnesco-Bangerter, Bienne, Schweiz, *Kochsalz für Küchenzwecke*, bestehend aus einer Mischung von NaCl, ca. 1% neutralem Alkaliphosphat, 1—2% neutralem Alkalitartrat u. 1% NaHCO<sub>3</sub>. Zur Verhinderung der Hygroskopizität wird noch etwas Ca-Phosphat zugesetzt. (Schwz. P. 243 090 vom 15/5. 1946, ausg. 16/11. 1946.) KRANZ. 7659

Lucien Nossin, Lüttich, und Fernand Mathieux, Uccle-Brüssel, Belgien, *Nicht hygroskopisches Kochsalz*. Das zuvor gereinigte u. stark getrocknete Kochsalz wird mit 3—7% Tricalciumphosphat vermischt u. unter dauernder Schüttelbewegung fortlaufend der Einw. von UV-Strahlen ausgesetzt. — Vorrichtung. (Schwz. P. 243 089 vom 27/9. 1943, ausg. 16/11. 1946. Belg. Prior. 8/12. 1942.) KRANZ. 7659

\* Endre Barabás jr., *Konservieren reifer Früchte im natürlichen Zustand*. Most oder Fruchtsaft wird bis auf 60% Zuckergeh. verdampft u. dann abgekühlt. Bei 80° werden 0,2—1% p-Oxybenzoesäure u. 0,1—2% Na-Benzozat zugesetzt. Die zu konservierenden Früchte werden entweder bei 40—80° in das Konzentrat getaucht oder dieses über die Früchte gespritzt. (Ung. P. 133 941, ausg. 15/1. 1948.) SCHINDLER. 7689

Wessanen & Koninklijke Fabrieken N. V., Wormer Veer, Holland, *Halibarmachen von Gemüse und Früchten während ihrer Lagerung und Beförderung*. Gemüse u. Früchte mit einer nicht mehr als 1 mm dicken Schale oder Haut, z. B. Trauben, Kirschen, Erdbeeren, Birnen, Äpfel, Tomaten, werden während der Einlagerung u. Beförderung in einer gekühlten, geschlossenen Umhüllung ein oder mehrere Male einem 150—450 mg/m<sup>3</sup> NCl<sub>3</sub> enthaltenden Gas, bes. Luft, ausgesetzt. Vor der Behandlung mit NCl<sub>3</sub>-haltigem Gas können Gemüse u. Früchte in einem für NCl<sub>3</sub> durchlässigen Verpackungsmaterial eingeschlagen werden. (Schwz. P. 242 828 vom 30/3. 1944, ausg. 1/11. 1946. Holl. Prior. 16/4. 1943.) MAASS. 7689

Centraal Bureau van de Tuinbouwveilingen in Nederland, Haag, Holland, *Vorbehandlung von feuchtem pflanzlichen oder tierischen Gut, besonders Gemüse und Obst*. Das Gut wird in einem annähernd geschlossenen Raum einem im Kreislauf strömenden feuchten Gasstrom von etwa n. Druck u. von einer solchen Temp. u. einem solchen Feuchtigkeitsgeh. unterworfen, daß die Kühlgrenztemp. des Gasstromes — welche der Temp. eines im Gasstrom befindlichen nassen Körpers entspricht — über 65° liegt. Das Gut wird dabei derart erhitzt, daß unerwünschte Eiweißstoffe denaturiert werden. (Schwz. P. 234 340 vom 2/6. 1942, ausg. 16/1. 1945. Holl. Prior. 30/5. 1941.) MAASS. 7689

André Demier, La Tour-du-Pin, Frankreich, *Sterilisieren von Fruchtsäften*. Man schiebt einen schwachen Strom mit Hilfe von Ag-Elektroden durch die zu behandelnde Fl., wobei man dieser eine Wechselbewegung von unten nach oben bzw. eine Zickzackbewegung zwischen den Elektroden hindurch erteilt. (Schwz. P. 241 205 vom 5/11. 1943, ausg. 1/7. 1946. F. Prior. 11/2. 1943.) NEBELSIEK. 7707

Schering A. G., Deutschland, *Herstellung von Alginaten*. Laminaria digitata wird mit Soda zu einem Brei verarbeitet u. dann das Alginat mit einer Mischung von A. u.



Methylenchlorid (4:1) herausgelöst. Nach mechan. Reinigung der Lsg. wird unter Wiedergewinnung des Lösungsm. zur Trockne verdampft. Nach einem weiteren Beispiel dient Aceton u. Propylalkohol (1:3) als Lösungsm., das gegebenenfalls auch in Mischung mit einem aliph. oder aromat. KW-stoff angewendet werden kann. (F. P. 905 633 vom 4/7. 1944, ausg. 10/12. 1945. D. Prior. 5/7. 1943.) SCHINDLER. 7709

**Jack Gobron und Paul Macia, Frankreich/Seine, Gewinnung von Alginsäuren und Alginaten** aus gegebenenfalls von Jod befreiten Meeressalgen durch Kaltbehandlung. Man rührt die Algen mit W. u.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in einer Homogenisier- oder dgl. zu einer Paste an, zentrifugiert die Cellulose so gründlich wie möglich ab, wäscht sie mit W. aus, versetzt die vereinigten Fl. mit 20% ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis  $\text{pH}$  2—3 unter Rühren, läßt absitzen, dekantiert, entfärbt mit einem Oxydationsmittel, wie naszierendem Chlor, Hypochlorit,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Permanganat, zentrifugiert u. wäscht mit Wasser. Aus der Säure mit Basen die Alginat- u. gegebenenfalls einem Antisepticum, wie Formaldehyd oder Trioxymethylen. (F. P. 912 904 vom 8/3. 1945, ausg. 23/8. 1946.) DONLE. 7709

**Berner Alpen-Milchgesellschaft, Stalden, Schweiz, Milcherzeugnis**, Man erzeugt in Milch durch Labbehandlung einen feinflockigen Quark, trennt ihn von der Molke u. homogenisiert ihn mit konz. Buttermilch u. W. unter Druck bei Temp. von 15—35°, worauf man dem Erzeugnis das W. bis auf unter 6% entzieht. — Das aus Vollmilch hergestellte Erzeugnis eignet sich bes. bei Durchfallerkrankungen, Enteritis-, Colitis-, Dysenterie, das aus Magermilch hergestellte Erzeugnis als Beinahrung zu Muttermilch in der Zwiemilchernährung. (Schwz. P. 242 335 vom 7/11. 1944, ausg. 1/10. 1946.) MAASS. 7757

**Georges Seurin, Paris, Frankreich, Eindampfen von Flüssigkeiten**. Lsgg., bei deren Eindampfung die Temp. streng konstant gehalten werden muß u. eine bestimmte Temp. nicht überschritten werden darf (z. B. *Milch*), läßt man in dünner Schicht an den Außenwänden eines großen Zylinders mit spiegelnder Oberfläche herabrieseln u. gleichzeitig durch eine Serie von Infrarotlichtquellen bestrahlen, die rings um den Zylinder gleichmäßig angeordnet sind. Das Strahlungsmaximum der Lichtquellen wird dem Absorptionsmaximum der zu konzentrierenden Fl. möglichst genau angepaßt. (Schwz. P. 241 406 vom 11/3. 1944, ausg. 16/7. 1946. F. Prior. 5/12. 1942.) KALIX. 7757

## XVII. Fette. Seifen. Wasch- u. Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw.

**Distillation Products Inc.,** übert. von: **Kenneth C. D. Hickman, Rochester, N. Y., V. St. A., Konzentrierung von Tocopherol**. Die bei der Desodorierung tier. u. pflanzlicher Öle durch Dampf in einem Vakuum von inertem Gas anfallenden schaumartigen Nebenprod., die einige % Tocopherol (I) enthalten, werden im Vakuum getrocknet u. dann flüchtige Verunreinigungen abdestilliert. Der Rückstand wird im Hochvakuum vom anhaftenden Stearin befreit u. enthält dann ca. 41,7% I. Anschließend wird bei 50—250°, vorzugsweise bei 160°, u. 25—250, vorzugsweise bei 50 lbs/sq.in. Druck, mit Ni, Ag oder Pt als Katalysator hydriert. Das Reaktionsprod. wird in 5 Voll. Aceton gelöst u. die Lsg. auf —50° abgekühlt. Der entstehende Nd. enthält in getrocknetem Zustand 78,7% I u. wird als Antioxydationsmittel für Tier- u. Pflanzenfette verwendet. (A. P. 2 349 789 vom 30/10. 1942, ausg. 23/5. 1944.) KALIX. 7889

**Chemische Fabrik von Heyden Aktiengesellschaft, Radebeul-Dresden, Stabilisieren gegen Sauerstoff empfindlicher organischer Substanzen**. Man verwendet als Antioxydans für Fette, Seifen, Vitamine usw. Dioxodisiloxan (I). — Fl. synthet. Fettsäure (VZ. = 251, REIOHRT-MEISSL-Zahl = 10,2 u. POLENSKE-Zahl 26,0) wird mit 1% I vermischt u. wie üblich zu Seife verarbeitet. Man erhält ein völlig geruchfreies u. haltbares Produkt. (Schwz. P. 236 769 vom 18/2. 1943, ausg. 2/7. 1945. D. Prior. 31/12. 1941.) LÜTTGEN. 7889

\* **Aristid Folgens, Ungarn, Gewinnung von Fett aus Abwasser**. Zu der im Fettabscheider angesammelten M. wird 0,01—4% eines Salzes eines 2- oder 3wertigen Metalls, vorzugsweise  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  oder Gemische davon zugesetzt. Die Mischung wird dann mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert u. in Ggw. von Fe- oder Al-Spänen oder einer Mischung davon 1—1½ Std. gekocht. (Ung. P. 130 804, ausg. 2/1. 1943.) KALIX. 7905

**Silverio Curonici, Lugano, Schweiz, Paste zum Händereinigen**, bestehend aus 30% ig., wss. Seifenlsg. (1250 g), Holzmehl (350 g),  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (20 g), Bimssteinpulver (30 g) u. Span. Weiß (30 g). (Schwz. P. 239 955 vom 20/3. 1945, ausg. 1/3. 1946.) LÜTTGEN. 7911

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt/M., Schmierseifenähnliches Waschmittel**, bestehend aus einem Gemisch von verseiften, vorwiegend gesätt. Fettsäuren u. einem Sulfohalogenid, das z. B. durch Behandlung eines aliph. KW-stoffes von 12—18 C-Atomen mit  $\text{SO}_2$  u.  $\text{Cl}_2$  erhältlich ist; außer den üblichen Schmierseifenfüllmitteln wird noch

Harnstoff (I) einverleibt. — 360 (Teile) Sulfochlorid u. 40 synthet. Fettsäuren werden gemeinsam mit 257 NaOH (45° Be) verseift u. in das Reaktionsprod. eine 30° warme Lsg. von 77 I u. 87 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 416 W. eingeührt. (Schwz. P. 236 770 vom 12/6. 1943, ausg. 2/7. 1945. D. Prior. 28/8. 1940.) LÜTTGEN. 7913

Bernardus Johannes Anthonius Nijdam, Rhenen, Holland. *Flüssiges Waschmittel*, bestehend aus verseiften Fettsäuren (10—50%), fettlösenden Stoffen (mindestens die Hälfte u. höchstens das Vierfache des Geh. an Fettsäure), höchstens 10% W. u. soviel A., daß das Prod. eine homogene, klare Lsg. darstellt. (Schwz. P. 237 001 vom 7/6. 1943, ausg. 16/7. 1945.) LÜTTGEN. 7913

Schaffgotsch Benzin G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung von Sulfonsäuren* durch gleichzeitige Einw. von SO<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub> auf aliph. oder cycloaliph. KW-stoffe ohne Bestrahlung mit akt. Licht, dad. gek., daß die Rk. in Ggw. kleiner Mengen, z. B. 0,01—15 Vol.-%, vorzugsweise 0,05—10 Vol.-%, Halogen, bes. Cl<sub>2</sub>, ausgeführt wird. Die Temp. liegen zwischen ca. —5 u. +100°. Als Ausgangsstoffe eignen sich KW-stoffe natürlicher u. synthet. Herkunft. Ein größerer Geh. an Olefinen wird gegebenenfalls durch vorangehende Hydrierung beseitigt. Sollen die Sulfonsäuren u. ihre Na-Salze als *Waschmittel* verwendet werden, so sollen die KW-stoffe mehr als 8 C-Atome enthalten. Das Verf. ist jedoch auch für die Behandlung niedrigerer KW-stoffe geeignet. — Z. B. leitet man in 200 g KW-stoffe aus der FISCHER-TROPSCH-Synth. (Kp. 200—240°, JZ. 3,6) bei n. Temp. einen Gasstrom ein, der auf 2 (Vol.) SO<sub>2</sub> 1 O<sub>2</sub> u. 0,1 Cl<sub>2</sub> enthält. Die Gase werden vorher gemischt. Nach 30 Std. haben sich 21 g Sulfonsäuren als dunkles Öl abgeschieden, die klare, wss. Lsgg. u. gut schäumende *Na-Seifen* geben. — Weitere Beispiele. (F. P. 901 555 vom 26/1. 1944, ausg. 31/7. 1945. D. Prior. 21/4. 1943.) DONLE. 7913

\* I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., *Waschmittel für tierische Fasern*. Die Netzwrkg. künstlicher anionakt. Waschmittel auf tier. Fasern läßt sich beträchtlich verbessern,

wenn man dem Waschbade eine oder mehrere Verb. von der allg. nebenst. Formel, in welcher R einen arom. Kern bedeutet, der durch Cl-Atome u. bzw. oder OH-Gruppen substituiert ist, wobei die phenol. OH-Gruppe veräthert oder verestert u. ein R auch ein H-Atom sein kann, zusetzt. Derartige Verb., die man z. B. beim Waschen von Wolle bekannten Waschmitteln, wie Paraffinsulfonate, Alkylarylsulfonate oder Fettalkoholsulfonate, zusetzt, z. B. negativ substituierte Verb. der Diphenylmethan- oder Triphenylmethanreihe, bewirken eine bessere Reinigung vom Schmutz u. verlangsamen ferner auch die Absorption des anionakt. Waschmittels durch die Textilfasern, so daß diese dem Waschvorgang länger unterworfen bleiben. Ausführungsbeispiele erläutern die Erfindung. (F. P. 898 401, ausg. 23/4. 1945.) RAETZ. 7913

Eugène-Francois Agier, Marseille, Frankreich, *Verarbeitung von Roßkastanien*. Die zerkleinerten Kastanien werden zunächst mit einer Soda- oder Pottaschelsg. extrahiert, indem man diese mehrmals durch eine dicke Schicht des Materials langsam durchfließen läßt. Die so gewonnene Lsg. erhält einen Zusatz von Na-Phosphat oder Na-Silicat u. stellt dann ein gutes Waschmittel dar, das auch bis zur pasten- oder pulverförmigen Konsistenz konz. werden kann. Die Rückstände werden mit verd. Säure gewaschen u. können für die menschliche u. tier. Ernährung weiterverarbeitet werden. (F. P. 900 034 vom 19/7. 1943, ausg. 18/6. 1945.) KALIX. 7913

Soc. Bourguignonne des Cacaos (Anciens Etablissements Ricard & Cie, (Erfinder: Jean Zwiller), Frankreich, *Gewinnung von konzentrierten Saponinlösungen* aus Rückständen (I) der Entbitterung von Mehl aus Edelkastanien. Die in W. eingeteigten I werden zunächst mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HCl angesäuert u. bei ca. 100° während 3—4 Std. hydrolysiert. Nach Dekantieren u. Filtrieren erfolgt Vakuum eindampfen. Die erhaltene Fl. kann dann neutralisiert werden u. gegebenenfalls noch raffiniert werden. Letzteres geschieht mit neutralem Pb-Acetat, Dekantieren u. Filtrieren, Entfernen des Pb mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. abermaliges Dekantieren u. Filtrieren. Schließlich wird die Fl. noch neutralisiert. (F. P. 917 005 vom 7/7. 1945, ausg. 23/12. 1946.) SCHINDLER. 7913

Charles Amaury, Frankreich, *Herstellung von Schaum-, Reinigungs-, Weichmachungs- und Dispergiermitteln*, welche gleichzeitig sulfonierte Fettstoffe u. sulfonierte arom. oder hydroaromat. KW-stoffe enthalten. Als Fettstoffe kommen die Ester von höheren Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen in Betracht. — Die Veresterung u. Sulfonierung der Fettstoffe kann in Ggw. der Gesamtmenge oder eines Teiles der sulfonierten arom. oder hydroaromat. KW-stoffe stattfinden. Man kann auch den KW-stoff in Ggw. einer Fettsäure u. eines mehrwertigen Alkohols oder eines Fettesters mit oder ohne Alkohol sulfonieren. — 200 (Teile) *Mono-* oder *Dibutyl-naphthalin* werden innerhalb 2 Stdn. mit 300 eines 20%ig. Oleums bei Temp. bis 70° versetzt. Danach wird ein Gemisch aus 200 geschmolzenem Talg u. 40 Glykol in drei Portionen eingetragen u. anschließend während

1 Stde. 300 3%ig. Oleums zugegeben. Man läßt 12 Stdn. stehen u. rührt bei Temp. unter 50° 50 25%ig. NaOH langsam ein. Nach 6std. Stehen bei 30° dekantiert man die Fl. ab u. neutralisiert mit 35%ig., Alginat enthaltender NaOH bei 60—65° bis zu pH 7. Darauf wird die Temp. auf 75° gesteigert u. die M. abgelassen. — 200 (Teile) *Isopropyl-naphthalinsulfonsäure* werden mit 150 *Erdnußöl* u. 18 *Glycerin* (30° Bé) verrührt, dazu werden 250 2%ig. Oleums gerührt. Man läßt nach beendeter Sulfonierung abkühlen u. dekantiert. Das Sulfonierungsgemisch wird mit 35%ig. Natronlauge neutralisiert. (F. P. 915 438 vom 24/5. 1945, ausg. 6/11. 1946.) M. F. MÜLLER. 7917

Wyandotte Chemicals Co., übert. von: Walter F. Wegst, Ralph McNabney und Leslie R. Bacon, Wyandotte, Mich., V. St. A., *Staubfreies Reinigungsmittel* aus einer festen, zermahlenden alkal. Verb. (Alkalihydroxyde, -phosphate, -carbonate, -silicate) in Mischung mit einer aliph. organ. Verb. (Dimethoxytetraäthylenglykol, Diäthylenglykoldimethyläther oder Dioxan). Die Menge der zuzumischenden organ. Verb. soll nicht unter 0,5 (Gew.-%), aber nicht über 22 liegen. Ein gut brauchbares staubfreies Reinigungsmittel wird z. B. durch Vermischen von 100 (g) gemahlenem Ätznatron (großer Teil <100-Maschensieb) mit 2—22% Dimethoxytetraäthylenglykol erhalten. (A. P. 2 390 406 vom 17/7. 1943, ausg. 4/12. 1945.) BEWERSDORF. 7917

Leopold Michael Jenesa, Prag, Tschechoslowakei, *Reinigungsmittel*, bestehend aus einem Kondensationsprod. von Harnstoff (I) u. Hexamethylentetramin (II). — Z. B. werden 18 (Teile) I mit 11 II bei ca. 140° bis zur zähfl. Konsistenz zusammengeschmolzen. Nach dem Abkühlen auf 70° werden 6 W. zugesetzt. Die in Lsg. gegangene M. wird durch Glaswolle filtriert u. abgekühlt. Das II kann auch in statu nascendi zur Anwendung gelangen. (Schwz. P. 241 647 vom 13/8. 1942, ausg. 1/8. 1946. D. Prior. 20/11. 1941.) KRANZ. 7917

### XVIIIa. Holz. Cellulose. Zellstoff. Papier. Papierdruck. Celluloid. Linoleum.

Josif Kisser, *Probleme der mikroskopischen Holzforschung*. Zusammenfassender Überblick über die Methodik der mkr. Holzforschung sowie der hauptsächlichsten bei der Forschung auftretenden Probleme. Zum Schluß kommt Vf. noch kurz auf die Härte eines Holzes zu sprechen u. stellt fest, daß sie nicht einfach durch die Art u. mengenmäßige Verteilung der das Holz aufbauenden verschiedenartigen Zellelemente bedingt ist, wie etwa durch das Vorherrschen stark verdickter Holzfasern, sondern daß als weiteres maßgebliches Moment noch die D. der Membranen der Holzfasern hinzukommt. (Mikroskopie [Wien] 1. 18—25. Aug. 1946. Wien, Hochschule für Bodenkultur, Botan. Inst.) GOTTFRIED. 7952

William G. Kinsinger und Charles W. Hoek, *Elektronenmikroskopische Untersuchungen an natürlichen Cellulosefasern*. Unterss. der Fibrillenstruktur natürlicher Cellulosefasern mit dem Elektronenmikroskop. Festgestellt werden die Lage der Fibrillen, deren Länge u. Durchmesser sowie die Dicke der Fibrillenschichten. (Physic. Rev. [2] 70. 802. 1/15. 11. 1946.) P. ECKERT. 7954

\* Camille Dreyfus, übert. von: Clifford I. Haney, Mervin E. Martin und Daniel L. Sherk, *Bleichung von Holzcellulose*. Partiiell veresterte Holzcellulose wird mit einer Lsg. behandelt, die eine relativ hohe Konz. einer niedrigmol. aliph. Säure u. eine niedrigmol. aliph. Persäure sowie einen Oxydationskatalysator enthält. Man verwendet z. B. eine Lsg., die aus 10—40 Gew.-% an *Peressigsäure*, 2—10% eines *Pb-Katalysators* u. *Eisessig* besteht. (Can. P. 433 069, ausg. 12/2. 1946.) KALIX. 7957

Marcel Alexandre Leopold Demouy, Frankreich, *Cellulosegewinnung aus Holz und anderem Material*. Das Rohmaterial wird zerkleinert u. in einer Batterie von mehreren hintereinander geschalteten Behältern bei n. Druck u. etwa 70—80° mit HNO<sub>3</sub> von 10 bis 22° Bé 1—1½ Stdn. behandelt. Es behält dabei seine äußere Form, besteht aber dann fast nur noch aus reiner Cellulose, während die HNO<sub>3</sub>, die dann abgelassen u. im Kreislauf wieder verwendet wird, die lösl. u. unlösl. Nebenprodd. mitnimmt. Beschreibung der Apparatur. (F. P. 898 729 vom 2/6. 1943, ausg. 4/5. 1945.) KALIX. 7965

Zellstoffabrik Waldhof, Deutschland, *Zerkleinern und Zerfasern von Braunkohle, Torf oder anderen ähnlichen feuchten Stoffen* nach einer Grobzerkleinerung in kleine Stücke, gegebenenfalls nach einer Vorbehandlung mit W., durch Einw. einer *Na-Chlorit-Lsg.*, welche einen pH-Wert von 4—6 besitzt. — 5 Teile einer mechan. zerkleinerten u. nicht gesiebten *Braunkohle* werden mit einer Lsg. von 2 Teilen NaClO<sub>2</sub> in 40 Teilen W. bei 20° verrührt. Der pH-Wert der Lsg. wird dabei mit HCl auf 2,5 eingestellt. Später wird der pH-Wert durch Zusatz von Na-Acetat auf 4 eingestellt. Die Temp. wird langsam auf 50—60° gebracht. Nach ca. 5 Stdn. u. weiterhin noch dreimal nach je 5 Stdn. wird noch

ein Teil NaClO<sub>2</sub> zugegeben. Man gewinnt dabei eine Cellulose in 42,5% Ausbeute mit 87% α-Cellulose-Geh., 3,9% Holzgummi u. 1,9% Pentosane. (F. P. 895 689 vom 27/1. 1943, ausg. 31/1. 1945. D. Prior. 27/1. 1942.) M. F. MÜLLER. 7965

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Weichmacher für synthetische Stoffe jeder Art stellen die Kondensationsprodd. aus Formaldehyd u. Carbaminsäureestern dar, die je nach den verwendeten Estern öl- bis harzartige Prodd. bilden. Solche mit langer C-Kette des Alkohols haben ölartigen Charakter, solche mit kurzer oder verzweigter Kette harzartige Konsistenz; diese läßt sich auch durch die Kondensationsbedingungen etwas regeln. Es entstehen dabei Verb. mit einer  $-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-$ -Kette.

Als Katalysatoren können dabei Säuren u. Alkalien verwendet werden. Die Reaktionsprodd. sind mit allen synthet. Harzen, wie Polyvinyl-, Alkyd-, Polystyrol-, Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodd., mischbar, ohne sie zu koagulieren u. bes. als Weichmacher für Nitrocellulose an Stelle von Ricinusöl verwendbar. (F. P. 903 973 vom 4/5. 1944, ausg. 23/10. 1945.) KALIX. 7971

Robert Bosch G. m. b. H., Stuttgart, Durchschlagsfeste Papiere werden dadurch erhalten, daß man dem gemäß Hauptpatent nach dem Satinieren u. Trocknen zur nochmaligen Anfeuchtung zu verwendenden W. einen Zusatz von 2—4% Methylcellulose gibt. Man erzielt hierdurch Schließung der Poren, Auffüllung der Vertiefungen der Oberfläche, weitere Herabsetzung der Zahl der Durchschläge. Die Verbesserung des Papiers tritt unabhängig davon ein, ob es nach der Behandlung mit Metall überzogen wird oder als nichtmetall. Dielektrikum verwendet wird. (Schwz. P. 234 533 vom 5/2. 1943, ausg. 16/1. 1945. Zusatz zu Schwz. P. 227 142. G. 1943. II. 2348.) LANGER. 7979

### XVIII b. Textilfasern.

T. Barr und J. B. Speakman, Herstellung nichtschrumpfender Wolle durch Einbau von Brückenbindungen. I. Mitt. Gewebe. Nachdem durch Vorvers. der schrumpfmindernde Einfl. von Quecksilberacetat (I) auf Wolle festgestellt worden war, wurden die optimalen Bedingungen ermittelt. Genaue Angaben über die Herst. der I-Lsg. werden gemacht. Es hat sich gezeigt, daß schon geringe Konz. von I zur Erzielung des angestrebten Effektes ausreichen. Eine maximale Wrkg. wird bei 25° innerhalb 1 Stde. erzielt. Untersucht wurde auch der Einfl. der Vorbehandlung der Wolle auf die Schrumpfbarkheit; so ergab sich beispielsweise, daß eine Vorbehandlung mit H<sub>2</sub>S den schrumpfmindernden Einfl. von I beeinträchtigt. Auch die technolog. Eig. der mit I behandelten Wolle wurden einer Prüfung unterzogen. Analoge Unters. wurden gleichfalls mit Benzochinon durchgeführt, deren Ergebnisse eingehend beschrieben werden. Der letzteren Arbeitsweise kommt jedoch, infolge Verfärbung der Wolle, keine prakt. Bedeutung zu. (J. Soc. Dyers Colourists 60. 335—340. Dez. 1944. Leeds, Univ., Text. Chem. Labor.) P. ECKERT. 8060

\* Lewis T. Edwards, Reinigen von Textil- und Faserstoffen. Ein Mittel zum Reinigen von Textil- u. Faserstoffen läßt sich aus einer wss. Lsg. eines Fettalkoholsulfonates unter Zusatz von freiem NH<sub>3</sub> herstellen. (E. P. 570 666, ausg. 17/7. 1945.) RAETZ. 8027

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Schweiz, Neue Kondensationsprodukte von Carbonylverbindungen erhält man durch Umsetzen von Verb., in denen das einer Carbonylgruppe benachbarte C-Atom mindestens ein reaktionsfähiges H-Atom enthält, z. B. Pyrazolone, Ester u. Amide der Acetessigsäure oder Ester u. Amide der Cyanessigsäure, mit alkylierenden oder aralkylierenden Mitteln, die mindestens 8 C-Atome enthalten, u. Einführung von wasserlösl. machenden Gruppen in die erhaltenen Prodd., sofern diese Prodd. Gruppen dieser Art nicht schon besitzen. — Die erhaltenen Verb. stellen Textilhilfsmittel dar. Die Prodd. mit Benzylresten sind ausgezeichnete Netzmittel. Die Prodd. mit Tetrahydronaphthalinmethylresten sind gute Reinigungsmittel. — Man suspendiert 31,5 (Teile) techn. 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-4'-sulfonsäure (I) (Geh. an reiner Säure ca. 80,6%) in 25 W., neutralisiert mit einer 4nNaOH-Lsg., macht schwach alkal., versetzt bei 65—70° innerhalb von 3/4 Stdn. unter Rühren mit 19,1 ar-2-Chlormethyltetrahydronaphthalin (Ia) u. hält durch Zugabe von weiteren Mengen der NaOH-Lsg. das Reaktionsgemisch immer schwach alkalisch. Man erhitzt das Reaktionsgemisch so lange (ca. 6 bis 8 Stdn.) weiter, bis sich eine Probe in W. klar löst u. beim Kochen klar bleibt. Man neutralisiert dann das Reaktionsgemisch, verdampft zur Trockne u. extrahiert den Rückstand mit Alkohol. Nach dem Abtreiben des A. erhält man das Pyrazolonderiv. in Form eines amorphen, leicht pulverisierbaren Rückstandes, in W. leicht lösl. u. von sehr guter Netzwirkung. Auch aus 2 Mol Ia u. 1 Mol 1-phenyl-3-methylpyrazolon-4'-sulfonsäurem Na erhält man ein Prod. von gleich guten Eigenschaften. — In ähnlicher Weise erhält man

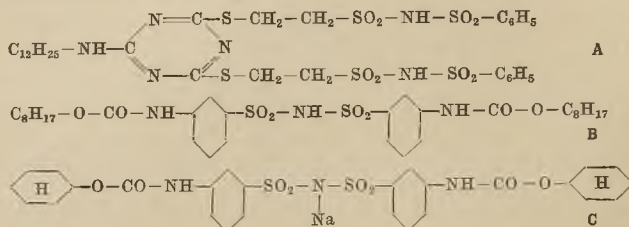
weitere Verb. aus: I u. 2-Chlormethylcymol (II); 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-3'-sulfonsäure (III) u. II; III u. 2-Chlormethylcymol; 1-(2-Methylphenyl)-3-methylpyrazolon-4'-sulfonsäure u. II; 1-(2'-Chlorphenyl)-3-methylpyrazolon-3'-sulfonsäure u. II; u. sulfoniertem Acetoacetyl-o-anisidid u. II. — Man löst 2,5 Na in 50 Vol. n-Propylalkohol u. versetzt mit 15,3 feingepulvertem techn. III (Geh. an reinem Prod. 83,2%) sowie mit 15 Laurylbromid u. erhitzt ca. 8 Stdn. unter Rühren bei 170—175° im geschlossenen Gefäß. Man neutralisiert u. arbeitet wie oben beschrieben durch Eindampfen u. Extrahieren mit A. auf. — Zum Waschen von 50 kg Wollgarn stellt man ein Bad (1:20) her, das 0,3—0,6 g des Prod. aus I u. Ia pro Liter W. bei 45° enthält. Man geht mit der Ware in das Bad ein, behandelt ½ Stde. u. spült. Nach dieser Behandlung ist die Ware gut gewaschen u. kann ohne weiteres gefärbt werden. — Ein Bad von guter Netzwrkg. für Baumwoll- u. Wollfäden enthält 0,5 g des Prod. aus I u. II sowie 1,5 g Na-Sulfat pro Liter Wasser. (F. P. 893 257 vom 4/3. 1943, ausg. 5/6. 1944. Schwz. Prior. 6/3. 1942.) ROICK. 8029

E. I. du Font de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: James Herbert Wertz, Brandywine Hundred, Del., V. St. A., Herstellung von wasserlöslichen oberflächenaktiven Sulfonaten aus aacycl. oder alicycl. ungesätt. KW-stoffen mit wenigstens 6 C-Atomen u. wenigstens einer Doppelbindung durch Behandlung mit einer wss. Bisulfitlsg., welche nicht mehr als 20% des wasserlös. Bisulfitsalzes enthält, in Ggw. eines Oxydationsmittels, z. B. von nascentem Sauerstoff. — Geeignete Ausgangs-KW-stoffe sind z. B. Diisobutylen, Cyclohexen, Pinen, Hexen-3, Pentadecen-8 u. Divinylacetylen. — 11,2 (Teile) Diisobutylen, 20,8 NaHSO<sub>3</sub>, 1 Ascaridol oder NaNO<sub>3</sub> u. 200 W. werden bei 80° miteinander verrührt. Nach 41 Stdn. ist das Diisobutylen vollständig wasserlös. geworden. Das Sulfonierungsprod. dient als Netzmittel für Mercerisierbäder. — Ebenso werden 8,2 (Teile) Cyclohexen, 20,8 NaHSO<sub>3</sub>, 5 Kieselgur u. 200 W. unter 14 lbs./sq.in. Sauerstoffdruck bei Raumtemp. 46 Stdn. verrührt. Dabei werden 90% des Cyclohexens sulfoniert. (A. P. 2 318 036 vom 23/4. 1940, ausg. 4/5. 1943.) M. F. MÜLLER. 8029

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, Netzmittel für wss. Elektrolytlsgg., bes. konz. wss. Lsgg., z. B. Salzlsgg. zum Feuerfestmachen, Mg-Sulfat enthaltende Appretur- lsgg., Laugenbäder u. alkal. Salzlsgg. zur Reinigung von Glas u. Metallen, stellen die wasserlös. Salze von Sulfonsäuren perhydrierter Diaryle, Polyaryle, Diarylalkane oder Polyarylalkane, die noch mit KW-stoff-Resten oder Halogen substituiert sein können, dar. Die lösl. Salze, bes. Alkalisalze, der Sulfonsäuren der perhydrierten Verb. werden den Elektrolytlsgg. entsprechend der Konz. dieser Lsgg. u. der Wrkg., den das Netzmittel ausüben soll, in Mengen von 0,1—20%, bezogen auf die Menge des Elektrolyts, zugegeben. — Setzt man 1 Liter einer wss. gesätt. Ammoniumphosphatlsg. 2 g perhydrobiphenylsulfonsaures Na zu, so erhält man eine prakt. klare Lsg. von starkem Netz- u. Durchdringungsvermögen, sehr gut geeignet zum Imprägnieren von Holz als Flammenschutzmittel. — Das Netz- u. Durchdringungsvermögen wird ebenfalls stark erhöht, wenn man einem wss. Appreturbad, das pro Liter 200—400 g Mg-Sulfat enthält, zweckmäßig bei 35° 2,5—10 g perhydrodibenzylsulfonsaures Na zusetzt. — Setzt man einem Bad, das 70 g NaOH auf 1 Liter W. enthält, 5 g perhydrobiphenylsulfonsaures Na zu, so wird durch die erhöhte Netzwrkg. das Waschen von Textilien wesentlich gefördert. (F. P. 891 280 vom 17/2. 1943, ausg. 2/3. 1944. D. Prior. 27/2. 1942.) ROICK. 8029

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von oberflächenaktiven Stoffen. Man führt in Diaryldisulfonimide oder Arylalkyldisulfonimide, die in mindestens einem Aryl- oder Alkylrest eine oder mehrere Oxy-, Mercapto- oder Aminogruppen tragen, mit Hilfe dieser Gruppen lipophile Reste ein, u. zwar durch Umsetzung mit Verb., die außer dem lipophilen Rest ein leicht ersetzbares Halogenatom enthalten, also mit höhermol. Säurechloriden, Alkylchloriden, Verb., die die Gruppe  $\text{—N=C(Halogen)—}$  aufweisen, usw. Als Ausgangsstoffe eignen sich 3-Oxybenzol-4-toluol-, 3,3'-Dioxydibenzol-,  $\beta$ -Mercaptoäthanbenzol-, 4-Mercaptodibenzol-, 3-Aminobenzol-4-toluol-, 3,3'-Diaminodibenzol-, 3-Sulfamido-4,4'-dimethylidibenzolsulfimid, methanbenzolsulfimido-3'-sulfinsaures Na usw. einerseits; höhere Alkylhalogenide u. Fettsäurechloride, Naphthensäurechloride, Chlorkohlensäureester höherer aliph. oder cycloaliph. Oxyverb., höhere Alkyl- oder Alkylarylsulfonsäurehalogenide, heterocycl., halogenierte u. alkylierte Verb., wie Octyl-amino-, Dodecylamino-, Octadecylaminocyanursäuredichloride usw., andererseits. — Z. B. löst man mit 40 (Teilen) NaOH in 1250 W. 250 m-Aminobenzolmethansulfimid [durch Kondensation von m-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid (I) mit Methansulfamid u. Red. des Reaktionsprod. erhalten], gibt 200 Na-Acetat zu, fügt in 1 Stde. bei 2—5° unter Rühren 218 Dodecanoylchlorid (in Aceton) zu, rührt 1 Stde. unter Eiskühlung, neutralisiert bei n. Temp. mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, erhitzt das Gemisch, das mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutral oder schwach alkal. gehalten wird, auf 90—95°, versetzt mit 175 NaCl, filtriert bei n. Temp. u. trocknet. m-Dodecanoylamino-benzolmethansulfimid. — m,m'-Diaminodibenzolsulfimid-Na (durch

Kondensation von 2 Mol I mit 1 Mol NH<sub>3</sub> u. Red. der NO<sub>2</sub>-Gruppe erhalten) wird mit *Octansulfonsäurechlorid* zu *m.m'-Diocfansulfonylaminodibenzolsulfimid-Na* umgesetzt. — Aus *β-Mercaptoäthanbenzolsulfimid* (hergestellt durch Umsetzung von *Benzolsulfonsäurechlorid* mit *Chloräthansulfamid* u. Behandlung des *Prod.* mit Alkalihydroxid) u. *n-Dodecylaminocyanursäuredichlorid* die Verb. A, die mit W. schäumende Lsgg. gibt. — Aus *3.3'-Diaminodibenzolsulfimid* (II) u. *Caprylsäurechlorid* 3.3'-Di-(*octanoylamino*)-benzolsulfimid, F. 172°; die wss. Lsgg. des Na-Salzes schäumen u. haben Waschvermögen. — Aus II u. einem Gemisch der Chloride von Fettsäuren (K<sub>P</sub>-13 125—160°) der Paraffinoxydation ein *Prod.*, dessen Na-Salze sich in W. klar lösen. — Aus II u. *Chlorkohlensäureoctylester*



Verb. B, F. 135°. *Na-Salz*, seifenartiges Produkt. — Aus II u. *Chlorkohlensäurecyclohexylester* die Verb. C. (F. P. 902 154 vom 22/2. 1944, ausg. 21/8. 1945. D. Prior. 23/2. 1940.)

DONLE. 8029

**Röhm & Haas G. m. b. H.**, Deutschland, *Herstellung unveränderlicher Amylasepräparate aus Gerstenmalz* durch Zusatz von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, MgO in solchen Mengen, daß eine Mischung dieser Stoffe mit den Präpp. u. einer annähernd gleichen Gewichtsmenge dest. W. einen p<sub>H</sub>-Wert von 5,5—6,5 aufweist. Z. B. wird zu einem Amylasepräp., hergestellt durch Fällung eines wss. Gerstenmalzauszuges mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Trocknung u. Zusatz von NaCl, ca. 0,5% NaHCO<sub>3</sub> gegeben. Das Präp. hat dann mit H<sub>2</sub>O in gleicher Menge versetzt einen p<sub>H</sub>-Wert von 5,85. Ohne NaHCO<sub>3</sub> ist der p<sub>H</sub>-Wert = 5. Das behandelte Präp. hält sich 3 Tage bei n. Temp. mit nur 10% Wirkungsverlust. Ohne NaHCO<sub>3</sub> beträgt der Verlust 50%. (F. P. 894 315 vom 28/4. 1943, ausg. 13/3. 1944. D. Prior. 6/5. 1942.)

SCHINDLER. 8031

\* **Courtaulds Ltd., Alan S. Cluley und Tom G. Allen**, *Gewebe aus Gemischen aus Wolle und Celluloseacetatstapelfasern*. Ein Gewebe aus einem Gemisch aus Wollfasern u. Celluloseacetatstapelfasern mit den Eigg. eines gewalkten Stoffes erhält man, wenn man das Gewebe in Ggw. eines Plastifizierungsmittels für die Celluloseacetatstapelfasern, z. B. von Dimethylphthalat oder Diacetonalkohol, einem Walkvorgang unterwirft. (E. P. 575 072, ausg. 1/2. 1946.)

RAETZ. 8033

**Mathieson Alkali Works, V. St. A.**, *Textilavivage*. Textilgut aus gefärbten Fäden wird mit einer wss. Lsg. imprägniert, die zumindest 0,5% Na-Silicat enthält u. einen p<sub>H</sub> zwischen 9,5 u. 12 hat. Nach dieser Imprägnierung wird gedämpft u. nach einer hierauf folgenden Behandlung mit einer 0,5—2%ig. NaClO<sub>2</sub>-Lsg. nochmals gedämpft. Die NaClO<sub>2</sub>-Lsg. kann sauer sein. Die zuerst verwendete Imprägnierfl. kann Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in einer Menge von nicht mehr als 5% enthalten, auch kann ihr ein synthet. organ. Reinigungsmittel beigefügt werden. Zwischen beiden Behandlungen kann eine Wäsche eingeschaltet werden. Das erste Imprägnierbad enthält z. B. 100 (Teile) Na-Silicat, 100 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 100 NaOH, 100 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 100 Tetranatriumpyrophosphat, 100 Reinigungsmittel u. hat einen p<sub>H</sub> von 11,5, Dämpfdauer 30 Min., das zweite Bad enthält 100 NaClO<sub>2</sub>, 100 Essigsäure, 100 Reinigungsmittel, Dämpfdauer 30 Minuten. (F. P. 918 443 vom 25/10. 1945, ausg. 5/12. 1946. A. Prior. 27/9. 1940.)

PROBST. 8033

\* **N. I. Wosnessenski, A. I. Konoplew und P. A. Ssemigin**, *Wasserdichtmachen von Geweben*. Man imprägniert Gewebe mit Aluminium-, Eisen- oder Kupferphosphaten durch Tränken mit entsprechenden Alaunen oder Sulfaten u. darauffolgendes Behandeln mit Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> u. anschließendes Waschen u. Trocknen. (Russ. P. 65 050, ausg. 31/8. 1945.)

RAETZ. 8037

\* **John H. McGill und Imperial Chemical Industries Ltd.**, *Verbundschichtstoffe*. Für die Herst. wasserdichter Kleidung geeignete Vielfachtextil- oder -papiergewebe werden hergestellt, indem man auf mindestens eine der zu vereinigenden Flächen einen Überzug aus ungelatinierter Polyvinylchloridpaste aufbringt, diesen genügend lange erhitzt, um ihn bis zu einem Zustande von geringer mechan. Festigkeit erstarren zu lassen, auf mindestens eine der zu vereinigenden Flächen eine leicht thermoplast. Schicht aus einer polymerisierten, ungesätt. Verb., die sich bei wesentlich niedrigerer Temp. als Polyvinylchlorid plast. machen läßt, aufbringt, die einzelnen Lagen mit den zwischen den zu ver-

einigenden Substratstoffen angebrachten Überzügen verbindet, die so verbundenen Lagen genügend lange Hitze u. Druck unterwirft, um sie zusammenzukitten, u. dann das Polyvinylchlorid gelatiniert u. die Lagen durch Erhitzen des Ganzen auf höhere Temp., die keine Schädigung des Substratstoffes verursachen, fest miteinander verbindet. (E. P. 570 840, ausg. 25/7. 1945.)

RAETZ. 8037

\* John B. Speakman, Thomas Barr und Imperial Chemical Industries Ltd., *Behandlung von nichtwollenen Textilfasern, -garnen oder -geweben zur Erzielung erhöhter Steifheit und anderer Effekte*. Eine erhöhte Steifheit oder Festigkeit im Griff sowie eine verminderte Affinität für Wasserdampf erzielt man bei nichtwollenen Stoffen, wenn man diese bei erhöhter Temp. der vereinigten Wrkg. von Wasserdampf u. dem Dampf einer flüchtigen monomeren Vinyl- oder Vinylidenverb., z. B. eines Acrylsäure- oder Methacrylsäureesters, des Styrols oder eines Vinylesters, aussetzt. Temp., Zeitdauer u. a. Behandlungsbedingungen sind derart, wie sie zu einer wesentlichen Polymerisation der Vinyl- oder Vinylidenverb. innerhalb der Fasern erforderlich sind. (E. P. 570 883, ausg. 26/7. 1945.)

RAETZ. 8037

Sylvania Industrial Corp., V. St. A., *Herstellung undurchlässiger, plastischer, transparenter, reißfester Folien für Fensterglaseratz und Einwickelzwecke*. Man tränkt ein zweckmäßigerweise zuvor mit einem Netzmittel behandeltes weitmaschiges Gewebe mit einem Alkylcelluloseäther, Oxalkylcelluloseäther oder mit einer Celluloseäthercarbonsäure oder ihren Alkalimetallsalzen u. verwendet hierzu solche Derivv. der Cellulose, die in W. unlösl., dagegen in Alkalien lösl. sind. Für den Imprägniervorgang löst man den betreffenden Äther in Natron-, Kalilauge, einer aus LiOH bereiteten Lauge oder in Lsgg. von quaternären Ammoniumbasen, so daß die Ätherkonz. 3—10% u. die Alkalikonz. 3—10% beträgt. Das Tränken des Gewebes erfolgt in bekannter Weise. Die Ätherlsg. kann mit Gelatine, Tragant, Stärke, Casein oder wasserlösl. Methylcellulose angedickt werden; sie kann gefärbt sein, ein Feuerschutzmittel, wie Harnstoff, aminierte Phosphate u. Sulfamate (hier bes. Äthanolsulfamate) enthalten oder mit einem schimmelverhütenden Mittel versetzt werden. Die Koagulierung kann mittels Säuren, heißem W. oder saurer Gase, wie SO<sub>2</sub>, erfolgen. Das Gewebe besteht vorzugsweise aus Viscoseseide, Acetylcellulose-, Nylon- oder Vinyonfäden. Nach der Koagulierung des Imprägniermittels kann man noch einen Überzug von Wachs, einem Wachs-Kautschuk-Gemisch, einem Kunstharz oder einem gegen Feuchtigkeit schützenden Lack aufbringen. (F. P. 917 177 vom 10/11. 1945, ausg. 27/12. 1946.)

PROBST. 8037

\* Gerald P. Crowley, Thomas E. Thompson und Imperial Chemical Industries Ltd., *Gleitendmachen von Textilstoffen*. Textilstoffe, wie Wolle oder Kamelhaar, macht man vor oder während der mechan. Behandlung mittels einer Verb., die einen oder mehrere chlorierte Paraffin-KW-stoffe mit 10—22 C-Atomen u. 2—7 Cl-Atomen im Mol. enthält, gleitend. (E. P. 569 701, ausg. 5/6. 1945.)

RAETZ. 8061

\* Elizabeth C. Maxwell und Ursula C. Maxwell, *Wasser- und gasdichte Kleidung*. Kleidung aus Glas oder glasartigem Stoff macht man dicht mit einem polymerisierbaren trocknenden Öl, wie Leinöl, einer polymerisierbaren Kunstharzverb., einem Celluloseester, einer bituminösen Verb. oder einem nichtpolymerisierbaren nichttrocknenden Öl, wie Ricinusöl. Die dichtmachende Verb. kann auch aus Glycerin-Phthalsäureanhydrid-Kunstharz u. Nitrocellulose oder aus Vinylkunstharz u. Nitrocellulose bestehen. (E. P. 569 663, ausg. 4/6. 1945.)

RAETZ. 8083

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

N. Tcherkezoff, *Thermodynamische Eigenschaften von Kohlenwasserstoffen*. 2. Mitt. *Zahlenwerte und Anwendungsbeispiele*. Für die Bldg. aus den Elementen werden für insgesamt 93 gesätt., ungesätt. u. cycl. KW-stoffe, die Änderungen des Wärmeinhalts, der Entropie u. der Freien Energie für 25° tabuliert. Die absol. Entropien werden für 116 KW-stoffe mit Literaturhinweis angegeben. An zwei Beispielen wird die Berechnung der Entropie aus therm. Daten erläutert. (Rev. Inst. franç. Pétrole Ann. Combustibles liquides 1. 152—60. Dez. 1946. Inst. du Pétrole)

SCHÜTZA. 8186

R. E. Jeffrey jr., *Treibstoffe und Schmiermittel*. Übersicht über die Aufgaben u. die erreichten Ziele der während des 2. Weltkrieges in USA. errichteten Forschungs- u. Entwicklungsstelle für Treibstoffe u. Schmiermittel (im Rahmen des Amtes für Artilleriewesen). Dieses Amt überwachte die Entw. der speziell für alle Kriegszwecke erforderlichen Eig. von klopfesten Benzin, Maschinenölen, korrosionsfesten Schmierölen u. Anstrichen, Schmierfetten, Bohr- u. Bremsölen für hydraul. Zwecke, sowie die Unters. solcher Stoffe aus Feindländern. Es gelang, Treibstoffe u. Schmiermittel zu entwickeln, die allen Anforderungen, z. B. Verwendbarkeit bei sehr tiefen u. sehr hohen Temp., Be-

ständigkeits gegen Oxydation u. Harzbildner, Korrosionsfestigkeit bes. in den Tropen, Verwendbarkeit in Hochleistungs-Dieselmotoren usw., genügten. Einzelheiten über die erreichten Ergebnisse im Original. (J. appl. Physics 16. 801—06. Dez. 1945.)

ECKSTEIN. 8204

R. N. J. Saal, P. W. Baas und W. Heukelom, *Die kolloide Struktur der bituminösen Asphalte*. Der bituminöse Asphalt stellt ein koll. Syst. dar, bei dem die Asphaltene, das sind die in gesätt. KW-stoffen mit niedrigem Kp. (60/80 Bzn.) unlösl. Anteile, die hochmol. Bestandteile enthalten. Bei vielen Bitumenarten kann man das koll. Verh. aus den Fließ-eigg. u. bes. aus den elast. u. den typ. Gel-Eigg. herleiten. Bei anderen Sorten, die sich wie NEWTONsche Fl. verhalten, kann diese Eig. aus dem dielekt. Verh., bes. der Temperaturabhängigkeit des Verlustwinkels, gefolgert werden. Der bituminöse Asphalt kann sich wie ein Sol oder ein Gel verhalten. Die Peptisierung ist um so weitgehender, je mehr die kontinuierliche Phase arom. Natur zeigt. Gelbildung kann auch auftreten, wenn die Asphaltene aus verhältnismäßig groben Teilchen bestehen u. das Verhältnis C/H verhältnismäßig niedrig ist (bis 0,6). Dies hängt mit der schützenden Wrkg. der gesätt. Seitenketten auf die Micellen zusammen. Die bituminösen Asphalte mit gelartiger Struktur können einen Teil der intermicellaren Fl. an poröse Stoffe, mit denen sie in Berührung stehen, abgeben. Die Geschwindigkeit der Abtrennung der Fl. entspricht recht gut den geschätzten Werten. Unterhalb 125° bestehen die bituminösen Asphalte aus Asphaltene u. einem Anteil, der in gesätt. KW-stoffen mit niedrigem Kp. lösl. ist, sogenannten Maltene. Die Menge der von den Asphaltene absorbierten Maltene ist um so größer, je niedriger die Temp. ist u. je mehr die Maltene arom. Charakter tragen. Deshalb kann in bestimmten Fällen die Menge der Micellen die der Asphaltene um mehr als das doppelte übertreffen. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 43. 235—61. Okt./Nov. 1946.)

HENTSCHEL. 8228

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Holland, *Entschwefeln und Enthalogeneren von Kohlenwasserstoffen in der Dampfphase*, gegebenenfalls nach einer Vorbehandlung mit Alkalilauge, durch Behandlung mit einer akt. Kohle, welche mit einem Alkali oder Erdalkali, z. B. KOH, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaO, BaO, NaHCO<sub>3</sub> u. Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, imprägniert worden ist. — Irakpetroleumdestillat, welches 0,14% S enthält, wird in Ggw. von H<sub>2</sub> über Noritkohle, welche 10% K in Form von KOH enthält, geleitet. Temp. 350°. Das gereinigte Prod. enthält 0,007% Schwefel. (F. P. 906293 vom 4/8. 1944, ausg. 28/12. 1945. Holl. Pior. 10/8. 1943.)

M. F. MÜLLER. 8195

Houdry Process Corp., Wilmington, Del., übert. von: Albert G. Peterkin, Bryn Mawr, Pa., V. St. A., *Verfahren zum katalytischen Cracken von hochsiedenden Kohlenwasserstoffdestillaten* bei einer Temp. unterhalb des Taupunktes des Öles. Es wird in zwei Stufen gearbeitet. Im ersten Arbeitsgang wird das Petroleumöl (Kp. 180—980° F [82—527° C]) teilweise in Dampfform bei 850—950° F (455—510° C), bes. bei 885° F (474° C) u. 20 lbs. Druck über einen Katalysator von geringer oder mittlerer Wirksamkeit geleitet u. eine Umwandlung derart erzielt, daß der Taupunkt des Öles von 825° F (440° C) auf 710° F (377° C) sinkt. Im zweiten Gang wird das gesamte Prod. der ersten Stufe einer zweiten Crackung mit einem hochakt. Katalysator bei 750—840° F (399—449° C) unterworfen. In beiden Verff. wird eine Kondensation der KW-stoffe auf den Katalysatorteilen vermieden. Es wird eine hohe Ausbeute an Gasolin erzielt, welches als Motortreibmittel geeignet ist. — Zeichnung. (A. P. 2 396 285 vom 19/12. 1941, ausg. 12/3. 1946.)

M. F. MÜLLER. 8197

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Gera IdC. Connolly, Baton Rouge, La., V. St. A., *Cracken von höhersiedenden Kohlenwasserstoffen in der Dampfphase ohne Zusatz von Wasserstoff* in Ggw. eines Katalysators, welcher zum größeren Teil aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. zum kleineren Teil, zu ca. 10—30%, aus WO<sub>3</sub> oder anderen Oxyden von Metallen der 6. Gruppe des period. Syst., z. B. aus Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub> oder UO<sub>3</sub>, besteht. Als Trägersubstanz kann auch SiO<sub>2</sub> oder ein Gemisch von SiO<sub>2</sub> u. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> benutzt werden. Dabei entstehen Gasoline, welche als Motortreibmittel geeignet sind. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 20% WO<sub>3</sub>-Geh. liefert ca. 33% Gasolin. — Ein SiO<sub>2</sub>-Katalysator mit 20% WO<sub>3</sub> setzt ein TINSLEY-Gasöl zu 44% in Gasolin (Kp. bis 325° F [163° C]) um. (A. P. 2 396 641 vom 4/5. 1943, ausg. 19/3. 1946.)

M. F. MÜLLER. 8197

Pure Oil Co., Chicago, Ill., übert. von: Richmond T. Bell, Highland Park, Illinois O. Folkins, Skokie, und Carlisle M. Thacker, Highland Park, Ill., V. St. A., *Umwandlung höhersiedender Kohlenwasserstoffe in niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe* unter den üblichen Crackbedingungen in Ggw. eines Sensibilisierungsmittels bzw. *Beschleunigers*, z. B. von Äthylenbromhydrin, Äthylenchlorhydrin, Chloral, Dichloracetylchlorid, Chlormethyläther, Chloressigsäureäthylester, Epichlorhydrin oder Epibromhydrin. Zur Gewinnung von Gasolin wird bei 600—1200° F (315—650° C) gecrackt; arom. KW-stoffe werden bei



1000—1500° F (538—815° C) erhalten. Um Butadien aus KW-stoff-Ölen zu gewinnen, sind Temp. zwischen 1300 u. 1600° F (705 u. 871° C) notwendig, während gasförmige Crackprodd. bei 1200—2000° F (650—1093° C) entstehen. Der Beschleuniger wird in Mengen von 0,1—5 Mol.-% angewandt. — *n*-Butan wird in Ggw. von 0,1—3 Mol.-% *Epibromhydrin* bei 650—1200° F (343—650° C) gecrackt. Wenn der Druck um ca. 25% gestiegen ist, wird der Kesselinhalt schnell abgelassen u. analysiert. Das Gemisch enthält 21,8—28,1% an ungesätt. KW-stoffen. (A. P. 2 394 654 vom 12/2. 1944, ausg. 12/2. 1946.) M. F. MÜLLER. 8197

**Socony-Vacuum Oil Co., Inc.,** New York, übert. von: **Milton M. Marisic**, Woodbury, N. Y., V. St. A., *Katalysator zum Cracken von Kohlenwasserstoffen*, bes. zur Herst. von *Gasolin* aus Gasölen, bestehend aus SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Verhältnis von SiO<sub>2</sub> zu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zwischen 1:1 bis 1:50, bes. 1:4 bis 1:20. Die Herst. des Katalysators erfolgt durch Tränken von wasserfreier poröser granulierter akt. Tonerde mit einer Lsg. einer hydrolysierbaren Siliciumverb., z. B. mit einer 25%ig. Acetonlsg. von (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, u. Stehenlassen über Nacht. Nach Abtrennung der überschüssigen Lsg. von der Tonerde wird das granulierte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Prod. mit W. übergossen u. einige Stdn. stehen gelassen. Darauf wird das Prod. abgetrennt, getrocknet u. 2 Stdn. bei 1000° F (538° C) erhitzt. Der erhaltene Katalysator aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub> wird z. B. zum Cracken von Gasöl (Kp. 470—708° F [243—375° C]) bei 800° F (427° C) verwendet. Dabei werden 33% des Öles in Gasolin mit einer oberen Siedegrenze von 410° F (210° C) übergeführt. (A. P. 2 394 796 vom 8/10. 1943, ausg. 12/2. 1946.) M. F. MÜLLER. 8197

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.,** Frankfurt a. M., *Entfernung von sauerstoffhaltigen organischen Verunreinigungen aus schwefelfreien Kohlenwasserstoffen*, bes. von der Kohlenoxydhydrierung mit Eisenkatalysatoren oder von der therm. Behandlung von Naturölen oder den Hydrierungsprodd. von Ölen oder Kohle, durch Überleiten der KW-stoffe in Dampfform bei Temp. unter 350° über die Oxyde des W, Mo oder V. — Man verrührt Wolframsäure mit NH<sub>3</sub>-haltigem W., fügt Stärke, Traganthgummi oder Alkalialuminat als Bindemittel zu u. dickt die M. durch Zugabe von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu einer Paste an, aus der ein gekörntes Prod. geformt wird, welches danach getrocknet wird. Über den erhaltenen Katalysator wird bei 255—265° in einem eisenfreien Drehofen aus Al-Metall eine an Olefinen reiche KW-stoff-Fraktion (Kp. 40—200°) in Dampfform geleitet. Das Ausgangsgemisch wurde durch Hydrierung von CO gewonnen u. besitzt einen unangenehmen Geruch. Das nach der Katalysatorbehandlung gewonnene Kondensat ist fast geruchlos, lichtbeständig, farblos. Die Siedegrenzen sind unverändert geblieben. — 25 (Teile) *Ammoniummolybdat* werden in ammoniakal. W. suspendiert, u. dazu werden 75 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. ein wenig Traganthgummi gegeben. Man gewinnt eine Paste, welche in ein körniges Prod. übergeführt u. in einem Aluminiumrohr bei 300° getrocknet wird. Über den erhaltenen Katalysator werden die Dämpfe eines Mittelöles (Kp. 150—200°) bei 290° geleitet, welches bei der CO-Hydrierung gewonnen wurde u. ca. 8% Sauerstoffverb. enthält. Nach der Behandlung wird ein Kondensat mit einem Geh. von weniger als 2% Sauerstoffverb. gewonnen, der z. B. auf 0,5% gesenkt werden kann. (F. P. 894 611 vom 12/5. 1943, ausg. 29/12. 1944. D. Priorr. 28/6. 1941 u. 17/4. 1942.) M. F. MÜLLER. 8201

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.,** Deutschland, *Entfernung von Kohlenoxyd aus olefinhaltigen Gasen*. Um olefinhaltige Gase von CO zu befreien, wäscht man das Gasgemisch mit Doppelcyaniden des Cyanids des einwertigen Ni, bes. Doppelsalzen mit Alkali-cyaniden. — Das Gasgemisch wird durch diese Behandlung von CO, auch wenn CO nur in sehr geringen Mengen vorhanden ist, prakt. vollständig befreit. Olefine u. Diolefine werden von dieser Cyanidslg. nicht absorbiert. — Man behandelt bei n. Temp. u. n. Druck pro Stde. 12 Liter eines Gasgemisches, das 30 (%) Äthylen (I) u. 70 H<sub>2</sub> mit ca. 0,02 CO enthält, mit 300 cm<sup>3</sup> einer wss. Lsg., die pro Liter 5 g einwertiges Ni in Form eines komplexen Na-Ni-Cyanids enthält. Das gewaschene Gas enthält weniger als 0,001 CO. — Behandelt man ein durch Pyrolyse von Äthan erhaltenes Gasgemisch, das außer Äthan, Methan u. H<sub>2</sub> 32 (%) I u. 0,05 CO enthält, mit einer komplexen Na-Ni-Cyanidslg., die pro Liter 30 g Ni enthält, in einem Druckgefäß unter einem Druck von 30 at, so wird der CO-Geh. sogar auf einen Wert heruntergedrückt, der unter 0,0001 liegt. (F. P. 898 045 vom 14/9. 1943, ausg. 9/4. 1945. D. Priorr. 23/9. 1942.) ROICK. 8201

**Le Gaz Comprimé (Soc. de Recherches et de Perfectionnements industriels),** Frankreich, *Entschwefelung von Gasen für die Kohlenwasserstoffsynthese*. Die Entschwefelung von Wassergas u. a. Gasgemischen für die Benzinsynth. gelingt nach dem üblichen Verf. mit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Sodalslg. nur unvollkommen, da hierbei in der Hauptsache H<sub>2</sub>S, jedoch nicht CS<sub>2</sub> u. a. organ. S-Verbb. absorbiert werden. Die Entschwefelung erfolgt jedoch quantitativ, wenn man die Gase vor diesem Absorptionsprozeß über feinverteiltes Fe, z. B. entölte Bohrspäne bei Temp. über 200°, vorzugsweise zwischen 400 u. 500°, leitet. Hierdurch

werden alle organ. S-Verbb. zu H<sub>2</sub>S red., eine Red. von CO findet dabei jedoch nicht statt. (F. P. 900 014 vom 27/7. 1943, ausg. 18/6. 1945.) KALIX. 8201

**Standard Oil Development Co.**, übert. von: Eger W. Murphee, Charles W. Tyson, Donald L. Campbell und Homer Z. Martin, V. St. A., *Ununterbrochene katalytische Herstellung von Methanol und anderen Reaktionsprodukten des Kohlenoxyds* unter Druck, wobei der feste, fein verteilte Katalysator durch die Reaktionskolonne von oben nach unten wandert. Danach wird der Katalysator von dem Gas- oder Dampfstrom getrennt u. in die Reaktionszone zurückgeführt, nachdem er ganz oder teilweise regeneriert worden ist. Das Gemisch von CO u. H<sub>2</sub> wird in bestimmter Konz. u. Menge mit dem festen oder in Suspension befindlichen Katalysator in die Reaktionszone eingeführt. Die Gase u. Dämpfe durchströmen den Reaktionsraum von unten nach oben mit einer Geschwindigkeit, daß die festen Katalysatorteilchen dabei in eine schnell bewegte Suspension übergeführt werden. — Nach diesem Verf. werden z. B. hergestellt Methanol oder andere Alkohole, Synthol u. Gemische von KW-stoffen. Genannt sind z. B. Synthol u. Kogasin. — Zeichnung. (F. P. 914030 vom 4/9. 1945, ausg. 26/9. 1946. A. Prior. 27/12. 1940.) M. F. MÜLLER. 8201

**Phillips Petroleum Co.**, Del., übert. von: Frederick E. Frey, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Alkylierung von Isoparaffinkohlenwasserstoffen* in Ggw. von HF zwecks Gewinnung von *Motortreibmitteln*. Als Ausgangsstoff verwendet man das Isomerisationsgemisch von n. KW-stoffen. — Ein Gemisch von n-u. *Isobutan* u. ein olefin. Alkylierungsmittel mit 3—5 C-Atomen wird bei 30—150° F (—1—66° C) unter Druck in fl. Phase in Ggw. von HF in etwa 1—30 Min. alkyliert. Der Ablauf von der Alkylierung wird absetzen gelassen, um den HF von den KW-stoffen zu trennen. Das KW-stoff-Gemisch von der Alkylierung wird fraktioniert. Dabei werden eine Isoparaffinfraktion, eine n-Paraffinfraktion u. eine stark verzweigte Paraffin-KW-stoff-Fraktion gewonnen, welche die Siedegrenzen von Motortreibmitteln besitzen. Die n-Paraffinfraktion wird mit der fl. HF-Phase gemischt u. bei 250—1000° F (121—538° C) u. bei 5000 lbs. Druck oder mehr innerhalb 1—300 Min. isomerisiert, danach gekühlt u. eine Isoparaffinfraktion abgetrennt, welche der Charge bei der Alkylierung zugesetzt wird. — Zeichnung. (A. P. 2 394 906 vom 27/2. 1942, ausg. 12/2. 1946.) M. F. MÜLLER. 8201

\* **Standard Oil Development Co.**, *Ein katalytisches Verfahren zur Herstellung von in gewöhnlichem Zustande flüssigen Kohlenwasserstoffen mit verzweigter Kette*. Das neue Verf. besteht in der Behandlung von iso-Paraffinen mit Olefinen bei einer Temp. zwischen ca. 375 u. 950° F (191—510 C) unter einem Überatmosphärendruck von mindestens 500 lbs./sq. in unter Berührung mit mindestens einem Katalysator aus Oxyden u. Sulfiden der Metalle der Gruppen V, VI u. VII des Period. Systems. Dem Katalysator wird eine kleine Menge W. oder H<sub>2</sub>S zugesetzt. (E. P. 556 712, ausg. 19/10. 1943.) RAETZ. 8201

**Eugène Justin Drouilly**, Frankreich, *Synthese von gesättigten Kohlenwasserstoffen aus Acetylen*. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u. NH<sub>3</sub>-Gas werden im Zylinder eines DIESEL-Motors ohne Zündung komprimiert, wobei sich ein Gemisch von gesätt. KW-stoffen mit 2—8 C-Atomen u. N<sub>2</sub> bilden. Die Rk. verläuft dabei etwa nach folgenden Gleichungen: 3 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + 4 NH<sub>3</sub> = 3 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + 2 N<sub>2</sub>; 12 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + 10 NH<sub>3</sub> = 3 C<sub>6</sub>H<sub>18</sub> + 5 N<sub>2</sub>. Hierbei können gleichzeitig noch andere Synthesehilfsmittel wie elektr. Funken, Ni-Katalysatoren usw. angewandt werden. (F. P. 904 432 vom 30/12. 1943, ausg. 6/11. 1945.) KALIX. 8201

**Aluminium Plant & Vessel Co. Ltd.**, England, *Destillationsverfahren*, bes. für KW-stoff-Gemische. Das Verf. verläuft pseudo-azeotrop., indem man dem zu destillierenden Gemisch ein solches Entziehungsmittel zusetzt, dessen Dampfdruck die Dampfdrücke des Gemisches derart verändert, daß ein oder mehrere Bestandteile des Gemisches, ohne ein echtes azeotropes Gemisch zu geben, abdest. werden. Als ein solches Mittel sind Ketone oder Alkohol-Keton-Gemische, z. B. Aceton u. Methylalkohol, genannt, die zu 1,5—2% einem zwischen 95 u. 125° sd. Gemisch mit 60% aromat. KW-stoffen, Paraffinen, Naphtholen u. ungesätt. KW-stoffen zugesetzt werden. (F. P. 910 829 vom 17/5. 1945, ausg. 19/6. 1946., E. Prior. 10/5. 1940.) SCHINDLER. 8205

**Standard Oil Development Co.**, V. St. A., *Schaumbekämpfungsmittel*, bestehend aus organ. Fluorverb. mit 60—80% F, 20—37 C u. 0—3% H, z. B. fluorierten aliph. KW-stoffen mit 24—25% C, 0,01—0,12% H u. 67—71% F. Bes. geeignet für Schmieröle, Öle in hydraul. Pressen u. Stoßdämpfern u. a. mehr, denen 0,0001—1% von z. B. Heptafluorpentan, Oktafluorpentan. Dodekafluorpentan u. dgl. zugesetzt werden. (F. P. 915 153 vom 28/9. 1945, ausg. 29/10. 1946. A. Prior. 31/12. 1943.) SCHINDLER. 8221

### XXIII. Tinte. Hektographenmassen u. a. Spezialpräparate.

\* **Artur Balász**, *Tintenpulver für Füllfedertinte*. Den üblichen Tintenfarbstoffen werden 8—10% *Mono-*, *Di-* oder *Trisaccharide* u. gegebenenfalls noch 3—12% *Melasse* zugesetzt u. das Ganze in Stäbchenform gepreßt. (Ung. P. 129 831, ausg. 1/7. 1942.) KALIX. 8421

Johann Froescheis Lyra Bleistift-Fabrik, Nürnberg, *Herstellung von Kopierminen.* Unter Verwendung von Methylenblau (I) wird als in W. quellfähiges Bindemittel Celluloseglykolsäure (II) oder eins ihrer wasserlös. Salze verwendet. Das Gemisch besteht z. B. aus: 60(%) Graphit (III), 20 I u. 20 celluloseglykolsäurem Na, oder 65 III, 20 I, 10 II u. 5 Na-Stearat. (Schwz. P. 236 021 vom 9/3. 1943, ausg. 16/5. 1945.) BRÄUNINGER. 8421

\* Helmer-Staley Inc. und Arthur H. Stevens, *Kennzeichnen von heißen Metallen.* Man verwendet hierzu einen Markierungsstift, der aus einem Pigment, einer neutralen, schmelzbaren, festen, halogenierten, arom. Verb., die bei erhöhter Temp. zu dest. vermag, wie Tetrachlornaphthalin, u. Boraz oder anorgan. Nitraten oder Sulfaten besteht. (E. P. 558 233, ausg. 28/12. 1943.) SCHWECHTEN. 8421

Interchemical Corp., New York, N. Y., übert. von: Werner F. Goepfert, Oradell, N. J., V. St. A., *Toner für Kohlepapierfarbstoffe.* Der für Kohlepapier verwendeten Drucker-schwärze werden Laurin-, Myristin- u. Palmitinsäuresalze einer Indulinbase zugesetzt; Öl- u. Stearinsäure sind dazu nicht verwendbar. Man erhitzt z. B. 91,2 (Teile) Myristin-säure auf 85°, gibt 60,7 Indulinbase zu u. erhitzt noch 30 Min. auf 100°. Zur Herst. einer Kohlepapierfarbe verwendet man 1,5—4 (Teile) dieses Toners, 25—35 Druckerschwärze, 1,5—5 Methylviolett-HCl, 25—35 Mineralöl u. 15—25 Carnaubawachs. — An Stelle von Indulin-können auch 50 Methylviolettbase in den obengenannten Mischungen verwendet werden. (A. PP. 2 392 657 u. 2 392 658 vom 15/5. 1942, ausg. 8/1. 1946.) KALIX. 8423

All Purpose Gold Corp., Brooklyn, übert. von: Frederick A. Quick, Bellerose, N. Y., V. St. A., *Übertragungsschicht* (transfer sheet), von welcher Material auf eine andere Oberfläche übertragen wird. Die Übertragungsschicht besteht aus einer Trägerschicht von Cellophan, welche auf der einen Seite einen wasserfesten Überzug u. auf der anderen Seite einen übertragbaren Film besitzt. Dieser Film besteht aus zwei Schichten. Die erste Schicht wird von einem alkoh. Lack gebildet, welcher folgende Zus. hat: 12 (oz.) Schellackgummi, 8 Sandarauggummi, 4 Glycerin, 2 Ricinusöl, 10 (Quarters) A. u. 1 Butylalkohol, in welches Gemisch folgende Stoffe suspendiert werden: 2 (lbs.) TiO<sub>2</sub>, 1 ZnO, 1/2 Talk u. 1/2 Porzellanton (China clay). Der zweite Überzug wird von einem alkoh. Lack der folgenden Zus. gebildet: 6 (oz.) Schellackgummi, 2 Pontianakgummi, 10 Toluol, 10 Äthylacetat, 10 Methylalkohol, 16 Glycerin, 13 Dibutylphthalat u. 10 Quarters Alkohol. — Nach dem Trocknen der ersten Überzugsschicht wird die zweite Schicht aufgebracht u. getrocknet. (A. P. 2 318 096 vom 4/9. 1940, ausg. 4/5. 1943.) M. F. MÜLLER. 8423

Radio Corp. of America, übert. von: Lawrence T. Weagle, Oakmont, Pa., V. St. A., *Lumineszierendes Zeichenmaterial.* Leuchtsulfide werden durch Behandeln mit einem austrocknenden Mittel gegen Feuchtigkeit haltbar gemacht. — Z. B. wird durch trockenes Mischen von 80 g feinverteilmtem Leuchtmaterial (ZnS oder CdS von 50  $\mu$  oder weniger Teilchengröße) mit 20 g CaSO<sub>4</sub> · 1/2 H<sub>2</sub>O u. Formen mit einem Bindemittel (Polyvinylalkohol, Stärke oder Dextrin) ein weicher Leuchtzeichenstift hergestellt. (A. P. 2 396 219 vom 26/11. 1942, ausg. 5/3. 1946.) HANS HOFFMANN. 8499

## XXIV. Photographie.

Eastman Kodak Co., übert. von: Harold D. Russell, Rochester, N. Y., V. St. A., *Schleierverhindernde Mittel für Halogensilberemulsionen.* Der Zusatz von Thiosalicylsäure (I) oder ihren wasserlös. Salzen zur Emulsion, Schutzschicht, Haftschicht oder zum Entwickler, gegebenenfalls zusammen mit anderen schleierverhütenden Mitteln vermindert erheblich den durch starke Wärme u. Feuchtigkeit hervorgerufenen Lagerschleier der Emulsion. Man verwendet z. B. 0,20—20,0 mg I auf 50 g Halogensilber in der Emulsion u. 0,01—1,0 g I auf 1 Liter Entwickler. (A. P. 2 377 375 vom 14/12. 1943, ausg. 5/6. 1945.) KALIX. 8611

Eastman Kodak Co., übert. von: Edward Hewitson, Rochester, N. Y., V. St. A., *Das Ausfallen wasserunlöslicher Erdalkalisalze in einer Gelatinelösung (I) oder photographischen Emulsion (II) beim Vermischen mit einer anderen I oder II wird vermieden, wenn einer der miteinander zu vermischenden I oder II 0,5—20, im allg. 8% (berechnet auf Gelatinegeh.) Alkali-, bes. Na-Hexametaphosphat (III) zugesetzt werden.* Auch bei der Herst. wachshaltiger II kann eine schon in Ggw. einer geringen Menge von Erdalkalitionen auftretende Trübung durch einen III-Zusatz zu II vor dem Vermischen mit der Wachsemulsion verhindert werden. — Man vermischt eine Lsg. aus 9 (g) III in 81 W. mit 5000 II u. rührt in die Mischung 100 einer mit 210 W. verd. 20% ig. Wachs (z. B. Carnaubawachs) emulsion. — Weiteres Beispiel. (A. P. 2 256 390 vom 19/8. 1936, ausg. 16/9. 1941.) ASMUS. 8611

Eastman Kodak Co., übert. von: Emmet K. Carver, Rochester, N. Y., V. St. A., *Lichtschuttschicht.* In einer der üblichen Farbstoffschichten wird der Farbstoff nur in so geringer Menge angewandt, daß seine opt. D. höchstens 0,5 beträgt. Darunter wird eine

Interferenzschicht angebracht, die so dick ist, daß sie eine optimale Interferenz für das Licht unter den Winkeln von 10—60° ergibt, weil dieses Licht am stärksten den Lichthof hervorruft. Diese Schichtkombination wird unter der lichtempfindlichen Schicht oder auf der Rückseite ihres Trägers angebracht. — 7 Abbildungen. (A. P. 2 391 127 vom 17/2. 1942, ausg. 18/12. 1945.) KALIX. 8613

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt/M., Lichthofschutzschicht für farbig entwickelbares Mehrschichtmaterial.** Die Schicht besteht aus einer Halogensilberemulsion, die so weit gereift ist, daß sie möglichst grobkörnig ist u. ein Maximum an Lichtdurchlässigkeit besitzt. Sie kann auch Sensibilisatoren enthalten, aber keine Farbbilder. Der in ihr entstandene Lichthof wird zwar mit entwickelt, sein Ag jedoch bei der Herauslösung des Ag aus den Farbteilbildern gleichzeitig mit entfernt. Diese Schicht kann auf der Rückseite des Trägers oder zwischen diesem u. der untersten Emulsionsschicht angebracht werden. (Schwz. P. 239 024 vom 17/8. 1943, ausg. 17/12. 1945. D. Prior. 20/8. 1942.) KALIX. 8613

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt/Main, Antistatische Schicht für Cellulose-derivat- und Kunstharzfilme.** Als Schichtbildner werden Salze von organ. Anionen mit mindestens 10 C-Atomen verwendet u. als Lsgg. unmittelbar auf den Film oder auf eine schon vorhandene andere Schicht aufgetragen. Die C-Kette kann geradlinig oder verzweigt, gesätt. oder ungesätt. sein; es können auch Salze von hydroaromat. u. gemischt aromat.-hydroaromat. Aminen verwendet werden, ferner Amine, in denen N ein Atom eines heterocycl. Ringes bildet. Vorzugsweise werden quaternäre Amine u. Gemische von prim. bis quaternären Aminen, wie sie leicht durch Einw. von Halogenalkylen auf manche prim. Amine erhältlich sind, verwendet. Als Anionen kommen hauptsächlich die der Mineralsäuren in Frage. Man trägt auf den Film z. B. eine Lsg. von 5 g *Stearyldimethylammoniumbenzylbromid* in 1 Liter CCl<sub>4</sub> auf. Weiterhin sind bes. geeignet: *Stearylpyridiniumchlorid*, *Trimethyldodecylammoniumjodid*, *Dicapryldiäthylammoniumjodid* u. das Reaktionsprod. von Äthylbromid auf *Abietinylamin* bei n. Temperatur. (Schwz. P. 235 052 vom 16/4. 1943, ausg. 1/3. 1945. D. Prior. 20/4. 1942.) KALIX. 8613

**Louis S. Sanders, Shaker Heights, O., V. St. A., Retuschierschicht auf transparentem lichtempfindlichem Material.** Auf der Rückseite eines transparenten lichtempfindlichen Materials, z. B. eines *Oxalid*-Films, wird entweder in gleichmäßiger Dicke oder in unterbrochenem Punkt- oder Strichmuster eine nicht lichtempfindliche, klar durchsichtige Schicht aufgetragen, die Verb. enthält, die mit wss. Lsgg. anderer Verb. in dunklen Tönen entwickelbar ist. Auf die Vorderseite wird dann in der üblichen Weise eine Strichzeichnung kopiert u. entwickelt u. schließlich mit Hilfe der Rückschicht schattiert oder auf andere Weise retuschiert, indem man die entsprechenden Chemikalien mit dem Pinsel aufträgt. Die lichtempfindliche Schicht auf der Vorderseite kann eine beliebige Zus. haben u. z. B. eine der üblichen Blaupausschichten sein oder Halogensilber u. Eisensalze enthalten. (A. P. 2 392 414 vom 17/9. 1945, ausg. 8/1. 1946.) KALIX. 8613

**Eastman Kodak Co., übert. von: Milton F. Fillus, Rochester, N. Y., V. St. A., Haftschichten.** Ein Papierträger, der auf beiden Seiten mit einem wasserbeständigen Überzug aus einem Acrylatharz (I) versehen ist, wird zur Erzeugung einer auch im nassen Zustande wirksamen Haftschicht für die photograph. Emulsion (II) auf einer Seite mit einer wss. Dispersion behandelt, die auf 1 (Teil) gehärteter Gelatine (III), 0,5—8 I, bes. Polymethylacrylat, enthält. An Stelle einer Haftschicht können auch zwei mit verschied. III-Geh. auf den Träger gebracht werden, wobei die der II benachbarte den höheren III-Geh. besitzt. Weiterhin kann auch der II zur Verbesserung ihrer Haftfestigkeit auf dem Träger ein Viertel bis das Dreifache der in II enthaltenen Gelatine an I zugesetzt werden. — Man behandelt die barytierte Seite (IV) eines Papiers mit einer wss. 25% ig. I-Dispersion u. seine Rückseite mit einer Mischung aus gleichen Teilen einer wss. 25% ig. I-Dispersion u. einer wss. 15% ig. Carnaubawachsdispersion. Die der IV aufliegende Schicht wird nach dem Trocknen mit einer Dispersion überzogen, die auf 100 (Teile) I 3,5 III enthält. — Weitere Beispiele. — Tafel mit Querschnitten. (A. P. 2 360 216 vom 8/6. 1943, ausg. 10/10. 1944.) ASMUS. 8613

**Eastman Kodak Co., übert. von: John I. Crabtree und George T. Eaton, Rochester, N. Y., V. St. A., Fixierbad für lichtempfindliche Schichten mit anderen Schichtbildnern als Gelatine.** Für das Fixieren von Schichten, die schwer durchlässig für W. sind u. z. B. aus Cellulosenitrat, -acetat, -acetatbutyrat oder Polyvinylacetalen besteht, verwendet man wss. Lsgg., die *Athylendiamin* (I) u. zugleich eine der folgenden Verb. enthalten: *Tris-(oxymethyl)-aminomethan* (II), 2,4,6-Triaminotoluol-3 HCl, 6-Methyl-2-aminobenzothiazolium-p-toluolsulfonat (IV) oder Thioharnstoff (V). Man verwendet z. B. 4—50 g I + 9—2 g II oder 1—50 g I + 10—2 g III oder 1—50 g I + 10—2 g IV oder 1—50 g I + 8—1 g V in 100 cm<sup>3</sup> Wasser. Die Fixierzeit beträgt dann nur 3—3½ Min. gegenüber

1½ Std. mit den üblichen Fixierbädern ohne diese Zusätze. (A. P. 2 396 830 vom 8/1. 1944, ausg. 19/3. 1946.)

KALIX. 8621

**Eastman Kodak Co.**, Rochester, N. Y., übert. von: Leopold D. Mannes, New York, N. Y., und Leopold Godowsky, Westport, Conn., V. St. A., *Lichtempfindliche Schicht mit verschiedenen farbenempfindlichen Körnern*. Die Schicht wird aus einem Gemisch von 2 Halogensilberemulsionen hergestellt, von denen die eine grobkörnig, hochempfindlich u. nur für Blau empfindlich ist u. die andere feinkörnig, wenig empfindlich u. für Blau u. noch einen anderen Spektralbereich sensibilisiert ist, der Empfindlichkeitsunterschied zwischen beiden Emulsionen soll ca. 1 : 50 betragen. Man sensibilisiert z. B. eine AgBr-Emulsion mit 4 g 2,2'-Dimethyl-8-äthyl-3,4,3',4'-dibenzocarbthiacyanin u. mischt sie mit der gleichen Menge einer Emulsion, die im Liter 4 g 2,1'-Diäthyl-3,4-benzothia-2'-cyaninbromid enthält. Das Gemisch wird 10 Min. auf 50° erhitzt u. dann noch 500 cm<sup>3</sup> einer hochempfindlichen Negativemulsion zugegeben. Die Emulsion wird auf eine beliebige Unterlage aufgetragen u. mit einer Gelbfilterschicht, z. B. aus Tartrazin, versehen. (A. P. 2 388 859 vom 9/1. 1941, ausg. 13/11. 1945. E. Prior. 11/1. 1940.)

KALIX. 8631

**L. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt/Main, *Halogensilberemulsion für subtraktive farbige Positive*. Die Gradationskurve der Halogensilberemulsionen (I) für die Gewinnung von Schwarzweißpositiven, die gewöhnlich zu einem  $\gamma$ -Wert von 2,0 entwickelt werden, führt bei Verwendung dieser Emulsionen für die Herst. subtraktiver Farbpositive zu ungesätt. Farbwiedergabe in den dunklen Tönen. Für diese Zwecke wird deshalb eine I verwendet, deren Gradation derartig verläuft, daß bei einer Schwärzung von 0,2 über dem Schleier der Wert  $d S/d (\log it) < 0,7$ , vorzugsweise gleich 0,4—0,5 ist ( $S =$  Schwärzung,  $it =$  Lichtmenge) u. der  $\gamma$ -Wert (bei Ausentw.) über 2,0, vorzugsweise zwischen 3 u. 5 liegt. Außerdem soll die Schwärzungskurve erst bei nicht mehr bildmäßigen Schwärzungen, also oberhalb von  $S = 2,5—3,0$  in das Gebiet der Solarisation umbiegen. Solche I sind z. B. durch Mischen oder Übereinandergießen von sehr flachen hochempfindlichen I mit steilen unempfindlichen I herstellbar. — 2 Diagramme. (Schwz. P. 237 410 vom 13/4. 1943, ausg. 1/8. 1945. D. Prior. 18/4. 1942.)

KALIX. 8631

**Eastman Kodak Co.**, übert. von: John G. Capstaff, Gale F. Nadeau und Clemens F. Starek, Rochester, N. Y., V. St. A., *Abziehbarer Mehrschichtfilm für die Farbenphotographie*. Zwei verschieden sensibilisierte Halogensilberemulsionen werden durch eine Abziehschicht voneinander getrennt, die aus einem in W. unlösl. Cellulosederiv., z. B. aus Celluloseacetatpropionat mit 7—8% Acetyl- u. 11—12% Propionylgruppen besteht oder aus Celluloseacetat mit 19% Acetylgruppen. Die Schicht wird durch Vergießen aus einer 1%ig. Lsg. des Cellulosederiv. in 30% A. + 30% Methylcellösolve + 39% W. hergestellt. Enthält der Film 3 verschied. Schichten, so werden die beiden unteren durch eine Abziehschicht, wie oben beschrieben, getrennt u. die beiden oberen durch eine wasserlösl. Schicht. Diese besteht aus wasserlösl. Cellulosederiv., z. B. Celluloseacetat mit 13—17% Acetylgruppen, u. wird aus einer 1%ig. wss. Lsg. unter Zugabe von Netzmitteln, wie Saponin, vergossen. (A. P. 2 367 665 vom 7/8. 1942, ausg. 23/1. 1945.)

KALIX. 8631

**Eastman Kodak Co.**, übert. von: Henry Dudley Porter und Arnold Weissberger, Rochester, N. Y., V. St. A., *Farbkuppler*. Bereits bekannte Farbkuppler werden in Form von *Sulfonsäurechloriden* verwendet. Zu ihrer Herst. behandelt man Acylacetanilide, wie z. B. Benzoyl-, Aceto- oder Anisoylacetanilid oder Cyanacetylverb., z. B. Cyanacetylnaphthalin, Cyanacetylcumaron usw., kurze Zeit bei Temp. unter 10° mit einem Überschuß von HSO<sub>3</sub>Cl, so daß die reaktionsfähige Methylengruppe nicht angegriffen wird. Es entstehen dabei Verb., wie 2-Cyanacetylnaphthalinsulfonchlorid, F. 115—117°; 2-Cyanacetylcumarinsulfonchlorid, F. 134—135°, u. *p*-( $\omega$ -Benzoylacetamido)-benzolsulfonchlorid, F. 143—150°, aus denen man durch Behandlung mit NH<sub>3</sub> Sulfonamide u. durch weitere Einw. von Alkoholen die entsprechenden Ester erhält. Diese Verb. können sowohl der Emulsion als auch dem Entwickler zugesetzt werden. (A. P. 2 350 127 vom 26/9. 1940, ausg. 30/5. 1944. E. Prior. 3/1. 1940.)

KALIX. 8631

**Eastman Kodak Co.**, übert. von: Merrill W. Seymour, Rochester, N. Y., V. St. A., *Mehrfarbenausbleichverfahren*. Der Farbschleier in den Spitzlichtern der nach dem Ag-Farbbleichverf. hergestellten Bilder wird vermieden, wenn zwischen den farbstoffhaltigen Halogensilberschichten farbstofffreie Halogensilberschichten eingeschaltet werden, die für denselben Spektralbereich wie die benachbarten Farbstoffschichten sensibilisiert sind. Der aus diesen in die farbstofffreien Schichten diffundierende Farbstoff wird dann hier durch das durch Belichtung u. Entw. entstandene Ag bildmäßig ausgebleicht. Man verwendet z. B. ein Mehrschichtmaterial mit 3 farbstoffhaltigen Halogensilberemulsionen, die für Blau (I), Grün (II) u. Rot (III) sensibilisiert sind. Zwischen II u. III wird eine für Rot oder Grün oder beide Farben sensibilisierte ungefärbte Emulsion eingeschaltet u.

zwischen I u. II eine solche, die für Grün oder Blau sensibilisiert ist. (A. P. 2 391 198 vom 27/5. 1943, ausg. 18/12. 1945. E. Prior. 9/12. 1942.) KALIX. 8631

**Reliephographie, Soc. pour l'Exploitation des Procédés de Photographie en Relief Maurice Bonnet**, Paris, Frankreich, *Lichtempfindliches Material für die Herstellung gerasteter Bilder*. Zur Herst. von Kopien von ein- oder mehrfarbigen Bildern, die mit Hilfe eines Farb- oder Linsenrasters aufgenommen worden sind, u. deren Kopie mit Hilfe eines genau ident. Rasters betrachtet werden muß, wird ein Papier verwendet, das bereits vor dem Auftragen der lichtempfindlichen Schicht auf einer Glasplatte befestigt, auf dieser emulsiert, getrocknet, belichtet u. der üblichen Naßbehandlung unterzogen wird, wobei es absol. verzerrungsfrei bleibt. (Schwz. P. 238 851 vom 15/11. 1943, ausg. 16/11. 1945. F. Prior. 12/12. 1942.) KALIX. 8633

**Ringier & Co., Akt.-Ges., Zofingen**, Schweiz, *Gerasterte Diapositive für Einfarben- und Mehrfarben-Flach- und Tiefdruck*. Zur Herst. gerasteter Diapositive mit einem Deckungsverhältnis der Rasterelemente, das den Tonwerten der Vorlage entspricht, stellt man von der Vorlage ein Halbton- u. Rasternegativ her, befestigt beide paßgerecht aufeinander u. stellt davon durch Kontaktkopie ein Positiv her. Das letztere kann auch gewonnen werden, indem man in einer Kamera zwischen dem Rasternegativ u. der lichtempfindlichen Schicht das zugehörige Halbtonnegativ in den Strahlengang einschaltet. (Schwz. P. 238 158 vom 19/11. 1943, ausg. 1/10. 1945.) KALIX. 8633

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt/Main**, *Emulsionen für Tonaufzeichnungen*. Für den Aufnahmeilm wird eine Emulsion verwendet, deren Gradationskurve bis zur mittleren Schwärzung geradlinig verläuft, u. zwar mit einer Steigung, die gleich dem reziproken Wert der Neigung des geradlinigen Teils des üblichen Wiedergabefilms ist u. dann in einem nichtlinearen, allmählich steiler werdenden Teil übergeht. Für den Wiedergabefilm wird eine Emulsion benutzt, deren Gradationskurve in der üblichen Weise im unteren Teile konkav u. dann geradlinig verläuft. Zur Erreichung der gewünschten Gradation des Aufnahmefilms wird zweckmäßig ein Mehrschichtmaterial mit mindestens 2 lichtempfindlichen Schichten benutzt. Man erreicht mit aufeinander abgestimmten Emulsionen eine sehr lange geradlinige Transparenzkurve, die auch noch bei kleinen Transparenzwerten absol. geradlinig verläuft u. sowohl für n. Reintonaufzeichnungen als auch bei Aufnahmen nach dem Gegentakt-B-Verf. u. dem Schnürspurverf. gut verwendbar ist. (Schwz. P. 236 781 vom 9/8. 1941, ausg. 2/7. 1945. D. Prior. 12/8. 1940.) KALIX. 8637

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt/Main**, *Kopieren von Tonaufzeichnungen auf Mehrschichtfarbfilme*. Beim Vorhandensein mehrerer spektral verschieden empfindlicher Schichten übereinander wird das Kopierlicht für die Tonspur so geregelt, daß es für die oberste Schicht die stärkste aktin. Intensität hat, auf die beiden unteren aber schwächer einwirkt, wodurch eine schärfere u. unverschleierte Tonkopie, bes. in den hohen Frequenzen, erhalten wird. Zur Regelung des Kopierlichts können selektiv emittierende Lichtquellen oder selektiv absorbierende Lichtfilter verwendet werden, z. B. Agfa 65 u. Agfa 552 R, wenn die blaugrün empfindliche Schicht zuunterst liegt. (Schwz. P. 234 600 vom 19/2. 1943, ausg. 1/2. 1945. D. Prior. 24/2. 1942.) KALIX. 8637

**Reono-K.-G., Stock & Co., Berlin**, *Schutzschichten für photographische Bilder, besonders auf Kino-Positivfilm*. Die Schichten werden nicht, wie bisher üblich, nachträglich aufgebracht, sondern bereits während der Naßbehandlung der Bildschicht (Entwickeln, Fixieren, Tönen usw.) erzeugt, indem man einem oder mehreren Bädern Kolloide zusetzt, die in der gequollenen Bildschicht haften bleiben u. in einem der späteren Bäder durch bekannte Mittel koaguliert werden. Man verwendet z. B. einen Entwickler, der im Liter 4 g Metol, 2 g Hydrochinon, 80 g Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 10—30 g Säurecasein, 8 g Borax u. 0,25 g KBr u. gegebenenfalls noch 2,5—10% Weichmacher, wie Milchsäureäthylester usw., enthält. Koaguliert wird z. B. durch ein Bad mit einem p<sub>H</sub>-Wert von 4,6 oder mit A. + NH<sub>3</sub> (1:1) oder A. + Aceton. (Schwz. P. 235 785 vom 18/12. 1942, ausg. 16/4. 1945.) KALIX. 8641

**Lithomat Corp., Boston**, übert. von: **Wm. G. Mullen**, Danver, Mass., V. St. A., *Tiefdruckschicht*. Wasserfestes Papier wird mit einer dicken Schicht von Gelatine, Albumin oder Casein überzogen u. diese in an sich bekannter Weise, z. B. mit Bichromat, lichtempfindlich gemacht. Dann wird eine Schicht aus einem wasserlös. Polyvinylalkohol aufgetragen u. in der gleichen Weise sensibilisiert. (Beide Schichten können auch zugleich lichtempfindlich gemacht werden.) Dann wird die Druckvorlage aufkopiert, die Schicht mit Fettfarbe eingewalzt u. der unbelichtete Teil der Polyvinylschicht ausgewaschen. Vorm Drucken wird die Schicht mit dem Feuchtwerk so lange eingewalzt, bis die unbelichteten Teile so stark gequollen sind, daß sie höher als die belichteten stehen. Diese bilden dann farbaufnehmende Vertiefungen. Mit dieser Schicht können 75 000 Abzüge gedruckt werden. (A. P. 2 387 420 vom 22/6. 1942, ausg. 16/1. 1945.) KALIX. 8645