

Chemisches Zentralblatt

1946. I. Halbjahr

Nr. 25/26

Band 4

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

A₁. Kernphysik und Kernechemie.

E. J. Williams, *Anwendung der gewöhnlichen Raum-Zeit-Begriffe bei Stoßproblemen und Beziehung der klassischen Theorie zur Bornschen Näherung*. Auf Grund der Unschärferelation ergeben sich als Bedingungen für die Möglichkeit, einen Teilchenstoß klass. zu berechnen: 1. Die DE-BROGLIE-Wellenlänge des gestoßenen Teilchens muß klein gegenüber den Dimensionen des streuenden Potentialfeldes sein. 2. Das Potential muß groß sein, d. h.: $V_a/hv \gg 1$. V = Potential, a = seine Dimension, v = Geschwindigkeit des gestoßenen Teilchens. Ist dagegen die erste Forderung erfüllt u. das Feld schwach, so ist die BORNsche Näherung der Quantenmechanik erlaubt. Ist die Bedingung 1 nicht erfüllt, so ist jedenfalls das klass. Bild falsch. Quantenmechanik u. klass. Rechnung liefern beide die RUTHERFORDsche Streuformel. In den gleichen Streuwinkel werden aber die Teilchen durch jeweils verschied. Teile des Feldes gestreut. Dadurch erhält man zwei verschied. Werte für den wahrscheinlichsten Streuwinkel bei Vielfachstreuung. Vgl. mit Experimenten zeigen, daß jeweils die Berechnungsmeth. angewendet werden muß, die obigen Bedingungen entspricht. Für den Energieverlust beim Stoß gilt gleiches. (Rev. mod. Physics 17. 217–26. April/Juli 1945. Aberystwyth, Wales, Univ. Coll. of Wales.) WEISS. 80

Louis de Broglie, *Wellenmechanik und Atomkern*. Allg. Übersicht über die Rolle der Wellenmechanik bei der Behandlung kernphysikal. Fragen. (Atomes 1946. Nr. 2. 1–2. April.) v. HARLEM. 80

Francis Oster, Sheng-Lin Ch'u und Lieh-Yang Lü, *Die Ost–West-Asymmetrie der kosmischen Strahlung in der geomagnetischen Breite von 28°31' und eine Abschätzung der Differenz der Exponenten des Absorptionsgesetzes für die polaren und äquatorialen Gebiete*. Mit einer Dreifachkoinzidenz-GEIGER-MÜLLER-Zählervor. wurde die Ost–West-Asymmetrie der kosm. Strahlung in Peiping ($\lambda = 116^\circ 20' O$, $\varphi = 39^\circ 56' N$) gemessen. Die geomagnet. Breite wurde zu 28°31' errechnet. Die Meßergebnisse sind in einer Tabelle zusammengefaßt. In einer Figur ist die Asymmetrie $A = (I_w - I_E)/[(I_w + I_E)/2]$ in Abhängigkeit von dem Zenithwinkel dargestellt. Durch JOHNSON (C. 1939. I. 2554) wurde angeregt, daß die Differenz der Exponenten des Absorptionsgesetzes $I = A/h^n$ (h = Weg durch Atmosphäre) für die Pol- u. Äquatorgebiete genauer durch die Analyse der Asymmetriemessungen bestimmt werden kann. Durch Interpolation der LEMAITRE-u. VALLARTA-Funktion (Physic. Rev. [2] 50. [1936.] 493) fand man mit Hilfe der Meßresultate $\Delta n = 0,12$. Da 28°31' nahe bei 30° liegt, kann die Ungenauigkeit nicht groß sein. (Physic. Rev. [2] 69. 531. 1/15. 5. 1946. Peiping, China, Catholic Univ.) LIERMANN. 85

Robert A. Millikan, H. Victor Neher und William H. Pickering, *Eine mögliche Ursache der zeitlichen Variationen der kosmischen Strahlung in großen Höhen*. Autoreferat über Unterss. von diskreten Energiebändern der kosm. Strahlung, die als He-, Si- u. O-Ver-nichtungsstrahlung interpretiert u. für die zeitlichen Variationen der Intensität in großen Höhen verantwortlich gemacht werden. (Physic. Rev. [2] 67. 64. 1/15. 1. 1945. California, Inst. of Technol.) STAGE. 85

Dana T. Warren, *Protonen als Primärteilchen bei durch Zerstrahlung entstehenden Höhenstrahlen*. Vf. ist der Ansicht, daß die Meinung von MILLIKAN, NEHER u. PICKERING, (vgl. Physic. Rev. [2] 61. [1942.] 397 u. 63. [1943.] 234), ihre Resultate wären nur für Elektronen gültig, unrichtig ist. Dies wird an Hand von Gleichungen aus den Arbeiten der genannten Autoren gezeigt. Die Unabhängigkeit der Zerstrahlungsenergie von der Natur der Primärteilchen ist aber nicht für α -Teilchen gegeben. (Physic. Rev. [2] 66. 156. 1/15. 9. 1944. Omaha, Nebr., Municipal Univ. of Omaha, Dep. of Sci.) E. REUBER. 85

R. E. Lapp, *Messung energiereicher Elektronen in A-Schauern*. Die Energien von Elektronen u. Photonen, die in den Kernen der A-Schauer in Seehöhe enthalten sind, werden diskutiert. Die Näherungswerte dieser Energien werden erhalten durch Analyse der Zahl der Höhenstrahlexplosionen, die mit den A-Schauern in Abhängigkeit der Fe-Abschirmung der Ionisationskammer, in denen diese Explosionen erfolgen, koinzidieren. Die A-Schauer werden in einer lateralen Anordnung von GEIGER-MÜLLER-Koinzidenz-

zählern angezeigt. (Physic. Rev. [2] 65. 347. 15/6. 1944. Chicago, Univ., Ryerson Phys. Labor.) STEIL 85

Salwa Nassar und W. E. Hazen, *Kaskadenschauer und von Mesonen erzeugte Sekundärteilchen in Blei*. Mit einer WILSONschen Nebelkammer, in welcher sich vier horizontale, je 0,7 cm starke Pb-Platten befinden, werden die Kaskadenschauer in Pb u. die die Mesonen begleitenden sek. Elektronen im Hinblick auf die Übereinstimmung der beobachteten Effekte mit der Theorie untersucht. Während die Energieverteilung der Schauer Teilchen im Schauermaximum u. die Schwankung der Teilchenzahlen im Schauer mit den Ergebnissen der Kaskadentheorie in Einklang stehen, sind die Teilchenzahlen in Abhängigkeit von der Pb-Dicke u. das Verhältnis der Anzahl der Schauer Teilchen im Maximum zur Gesamtzahl nicht durch die Theorie wiederzugeben, was durch die in die Theorie eingehenden Voraussetzungen über die Energieunabhängigkeit der Größe der Energieverluste, der Schauergeometrie, die Multiplikationsquerschnitte u. die Vernachlässigung des COMPTON-Effektes verursacht sein kann. — Die Zahl der die Mesonen begleitenden Elektronen wird im Gegensatz zu früheren Messungen anderer Autoren, die Anordnungen benutzen, welche bevorzugt auf energiereichere Sekundärteilchen ansprechen, für geringere Teilchenenergien um den Faktor 2 zu klein gefunden; bei höheren Energien wird die Übereinstimmung mit der Theorie besser. (Physic. Rev. [2] 69. 298—306. 1/15. 4. 1946. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Phys.) STAGE 85

E. W. Lewis und L. G. Lewis, *Das Verhältnis des mittleren durch Höhenstrahlungsschauer verursachten Stromes zu dem in der Ionisationskammer beobachteten Gesamtstrom*. Der von Vf. (C. 1945. II. 947) gemessene Schauerstrom, $1,8 \cdot 10^{-15}$ Amp, beträgt 0,9% des durch die ganze Ionisationsstrahlung erzeugten Stromes ($2 \cdot 10^{-13}$ Amp), der an einem Widerstand von $10^{12} \Omega$ gemessen wurde. (Physic. Rev. [2] 65. 346. 15/6. 1944. Chicago, Univ.) STEIL 85

R. P. Shutt, *Betrifft die anomale Streuung von Mesonen*. SINHA hat kürzlich (Phys. Rev. [2] 68. [1945.] 153) nach einer vom Vf. entwickelten Meth. (Physic. Rev. [2] 61. [1942.] 6) die Wirkungsquerschnitte für die anomale Streuung von Mesonen im Bereich niedriger Energien berechnet. Eine genauere Analyse hat jedoch gezeigt, daß die in der Meth. enthaltene Approximation der Verteilungsfunktion zu Fehlern führt, die größer als die statist. Beobachtungsfehler sind, so daß die berechneten Werte sämtlich zu klein sind. Vf. hat daraufhin die Werte von SINHA neu berechnet u. diese in einer Tabelle mit eigenen Versuchsergebnissen verglichen. Bei niedrigen Energien ($\sim 0,2 \times 10^6$ eV) scheinen 50% der Mesonen anomal gestreut zu werden, während es bei 5×10^5 eV nahezu 100% sind. (Physic. Rev. [2] 69. 128. 1/15. 2. 1946. Swarthmore, Pa., Bartol Res. Found.) LIERMANN 85

R. P. Shutt, *Einige experimentelle Ergebnisse über Mesonen*. Mit einer großen Nebelkammer (60 cm Durchmesser, 15 cm Tiefe), in der 3 Pb-Platten angeordnet waren, wurden die Streuung u. die Schauerbildg. der Mesonen untersucht. An Mesonen mit einer Energie von mehr als $5 \cdot 10^8$ eV wurde eine anomale, nicht-COULOMBSche Streuung gefunden, die nach der Theorie der Kernstreuung von Mesonen mit dem Spin $\frac{1}{2}$ erklärt werden kann. Die aufgenommenen Mesonenschauer zeigen nur eine schwache Winkeldivergenz. Entgegen den Ergebnissen anderer Autoren wird keine Sättigung der Schauerintensität durchdringender Teilchen mit wachsender Pb-Dicke gefunden. Einige Schauer aufnahmen, auch mit begleitenden Elektronenschauern, werden eingehend diskutiert. — Bis herab zu Mesonenenergien von 20 MeV können keine Anomalien in der Mesonenabsorption festgestellt werden. Unterhalb dieser Energiegrenze verschwinden Mesonen durch einen noch ungeklärten Vorgang. (Physic. Rev. [2] 69. 261—74. 1/15. 4. 1946. Swarthmore, Pa., Franklin Inst., Bartol Res. Foundation.) STAGE 85

Gerhart Groetzingler und Lloyd Smith, *Nichtelektrische Streuung geladener Mesonen*. Mit einer vertikal aufgestellten Koinzidenzanordnung (13 cm Pb zwischen den Zählrohren) wird die Zahl der auf die unter der Anordnung liegende Pb-Platte auftreffenden Mesonen bestimmt. Eine unter der Platte befindliche Koinzidenzanordnung (15 cm Pb zwischen den Zählrohren), deren Ausblendungsrichtung 25° gegen die Vertikale geneigt ist, gestattet, die um diesen Winkel im Pb abgelenkten Mesonen zu zählen. Von 190 000 senkrecht einfallenden Mesonen wurden 30 ± 14 um einen Winkel zwischen 15 u. 35° abgelenkt, wobei jedoch, wie die Berechnungen über einfache u. mehrfache COULOMB-Streuung ergeben, die meisten Mesonen eine nichtelektr. Streuung erfuhren, deren Wirkungsquerschnitt für Mesonenenergien größer als $6 \cdot 10^8$ eV zu ca. $1 \cdot 10^{-28}$ cm² je Raumwinkeleinheit angegeben wird. (Physic. Rev. [2] 69. 690. 1/15. 6. 1946. Ohio State Univ.) STAGE 85

G. Bernardini, B. N. Caeciapuoti, E. Pancini, O. Piccioni und G. C. Wick, *Einzelmessungen der Lebensdauer des Mesons bei verschiedenen Höhen*. Kurzmitt. über Messungen der Vf. über die voneinander abweichende Lebensdauer von Mesonen. (Physic. Rev. [2] 60. 910—11. 15/12. 1941. Rom, Bologna u. Padua, Univv.) MACKE 85

S. Gupta, *Über die elastische Streuung schneller Mesonen*. Der differentielle Wirkungsquerschnitt der elast. Streuung von Mesonen mit den Spins eins und null wurde aus dem DUFFIN-KEMMERSchen Formalismus nach einer der SAUTERSchen analogen Meth. berechnet. (Proc. nat. Inst. Sci. India 8. 369—75. 23/12. 1942. Calcutta, Univ., Dep. of Applied Mathematics.)
GOTTFRIED. 90

Guido Beck, *Theorie statischer Felder*. 1. Mitt. *Ein phänomenologischer Versuch, das Eigenfeld eines Elektrons zu bestimmen*. Gemäß der phänomenolog. Theorie der Quantenfelder entsprechen Schwankungserscheinungen gerade der tiefsten Energiestufe eines Systems. Der Mittelwert von Feldgrößen ist für das Vakuum Null. Dieser Wert ändert sich jedoch bei Einführung eines Teilchens in das Feld. Die Best. des Mittelwertes der Feldschwankungen führt unmittelbar zu dem Ausdruck für das Eigenfeld eines Elektrons. Die Rechnungen werden durch eine geeignete Anwendung der DIRACschen Theorie beträchtlich vereinfacht. (Physic. Rev. [2] 64. 366—375. Dez. 1943. Cordoba, Argentina, Cordoba Observatory.)
WEISS. 90

P. C. Bhattacharya, *Suche nach dem doppelt geladenen Proton*. Nach BHABHA kann beim Zusammenstoß zweier Protonen die Ladung des einen auf das andere übergehen, so daß ein Neutron u. ein doppelt geladenes Proton entsteht. Eine eingehende Unters. der photograph. Platten, die 1932—1941 veröffentlicht wurden, ergab, daß eine Bestätigung für die Existenz eines doppelt geladenen Protons nicht möglich war, doch ist sie nicht völlig ausgeschlossen. (Proc. nat. Inst. Sci. India 7. 275—88. 22/12. 1941. Calcutta, Univ. Coll. Sci.)
KIRSCHSTEIN. 90

Erkki Laurila, *Die empirischen Atomformfaktoren des Neons, Argons, Kryptons und Xenons*. Aus früher erhaltenen Meßdaten werden nach einem kurz beschriebenen Verf. die Atomformfaktoren von Ne, Ar, Kr u. Xe berechnet u. tabellar. zusammengestellt. (Suomalaisen Tiedeakatemia Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fennicae], Ser. A I. 1944. 1—8.)
KIRSCHSTEIN. 95

O. Huber, O. Lienhard, P. Scherrer und H. Wäffler, *Kernphotoeffekt bei Schwefel, Aluminium und Magnesium*. Mit einer γ -Strahlung von 17 MeV, die durch Protonenbeschuß von ${}^7\text{Li}$ erzeugt wurde, ließ sich ein Kernphotoeffekt bei ${}^{32}\text{S}$, ${}^{27}\text{Al}$ u. ${}^{26}\text{Mg}$ beobachten. Die neu erzeugten Kerne ${}^{31}\text{S}$, ${}^{26}\text{Al}$ u. ${}^{25}\text{Ne}$ ließen sich durch ihre Aktivität nachweisen. (Physic. Rev. [2] 60. 910. 15/12. 1941. Zürich, ETH, Physikal. Inst.)
MACKE. 103.

J. J. Livingood und G. T. Seaborg, *Radioaktive Isotope von Kobalt*. Genaue Übersicht der von Vf. untersuchten Kern-Rkk. der Kobaltisotope von ${}^{60}\text{Co}$ bis ${}^{56}\text{Co}$, von denen nur ${}^{60}\text{Co}$ stabil ist. Erzeugungs-Rkk., Zerfallsart und Lebensdauer sind angegeben. (Physic. Rev. [2] 60. 913. 15/12. 1941. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Jefferson Phys. Labor; Berkeley, Calif., Univ. of California, Dep. of Phys., Dep. of Chem., Radiation Labor.)
MACKE. 103

H. C. Pollock, R. V. Langmuir, F. R. Elder, J. P. Blewett, A. M. Gurewitsch und R. L. Watters, *Entwürfe eines 70 MeV-Synchrotrons*. Es wird über den Entwurf eines Synchrotrons berichtet, das in einer Gleichgewichtsbahn von 29,2 cm Radius mit einer maximalen magnet. Feldstärke von 8300 Gauß Elektronen bis zu maximal 70 MeV zu beschleunigen gestattet. Die Konstruktion der Elektroden für die 163 MHz-Radiofrequenz wird erläutert. Die magnet. Störungen werden durch Segmentteilung der Elektroden auf ein Mindestmaß beschränkt. (Physic. Rev. [2] 70. 798. 1/15. 11. 1946. General Electric Co.)
STAGE. 112

E. C. Greanias und E. O. Wukasch, *Elektroneneinführung für Betatron*. Ref. über Verss., durch geeignete Stoßform u. -dauer der Einlenkspannung bei der Einführung von Elektronen in das Betatron eine Intensitätserhöhung des Ausgangsstrahles zu erreichen. (Physic. Rev. [2] 70. 797. 1/15. 11. 1946. Washington, D. C., US. Naval Res. Labor.)
STAGE. 112

R. J. van de Graaff, W. W. Buechner, W. M. Woodward, L. R. McIntosh, E. A. Burdill und A. Sperduto, *Elektrostatistischer Generator für Kernuntersuchungen*. Für kernphysikal. Unterss. wird ein elektrost. Generator in einem Druckgefäß mit N_2 -Füllung angegeben. Für die Beschleunigung von positiven Ionen u. Elektronen sind 2 verschied. Beschleunigungsrohre vorgesehen. (Physic. Rev. [2] 70. 797. 1/15. 11. 1946. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.)
STAGE. 112

J. A. Simpson jr., *Reduktion der natürlichen Unempfindlichkeitszeit in Geiger-Müller-Zählrohren*. Die Unempfindlichkeitszeit in GEIGER-MÜLLER-Zählrohren ist bedingt durch die Ggw. von positiver Ionenraumladung. Sie kann dadurch herabgesetzt werden, daß man die positiven Ionen auf dem Draht im Zentrum des Zählrohrs anstatt auf dem äußeren Zylinder auffängt. Der Elektronenstrom, der diesen Prozeß ausführt, wird genau beschrieben. — Diskutiert werden die allg. Eigg. eines Umkehrzählers. (Physic. Rev. [2] 66. 39—47. 1/15. 8. 1944. New York, N. Y., Univ., Dep. of Phys.)
GOTTFRIED. 112

W. B. D. Spatz, *Faktoren, die die Plateaucharakteristiken von selbstlöschenden Geiger-Müller-Zählrohren beeinflussen*. Gefunden wurde, daß Verunreinigungen wie Luft oder O₂ die Plateauneigung u. das Anfangspotential von Ar-A- gefüllten Zählern erhöhen. Der Betrieb des Zählers verursacht Änderungen der Plateaucharakteristiken in folgender Weise: unmittelbar nach dem Gebrauch nimmt die Plateauneigung wenig zu; bei kontinuierlichem Gebrauch wird die Plateauneigung steiler; bei mäßigem Gebrauch erholt sich der Zähler im inakt. Zustand, jedoch niemals bis zur Ausgangscharakteristik; bei weiterem Gebrauch verliert der Zähler sein Plateau u. erholt sich nicht mehr; der Druck in einem Ar-A-Zähler nimmt in Abhängigkeit von der Gesamtzahl der Stöße zu. Die Lebensdauer für Ar-A-Zähler wurde zu ca. 10⁹–10¹⁰ Stöße gefunden; für Ar-CH₄-Zähler beträgt diese Zahl 10⁷–10⁸ Stöße. Die Lebensdauer wird stark herabgesetzt bei Verwendung von hohen Überspannungen u. wenn Entladungen stattfinden. Die beobachteten Änderungen der Charakteristiken beruhen wahrscheinlich auf der Zers. von organ. Dampf durch die Entladung. (Physic. Rev. [2] 63. 462. Juni 1943. New York, N. Y., Univ.)
GOTTFRIED. 112

James E. Taylor, *Ein neues Massenspektrometer und ein Isotopenseparator nach dem Prinzip der thermischen Diffusion*. Es werden zwei neue Konstruktionen des Vf. eingehend beschrieben: 1. Das Massenspektrometer nach NIEB (C. 1941. I. 931) wurde verbessert, u. zwar durch Ersatz des Elektromagneten durch einen Alnicopermanentmagneten. Ein magnet. Hilfsfeld in der Nähe der Ionenquelle wurde außerdem eingeführt. Die Zuführung von Gasen in das Gerät wurde vervollkommenet, die Vakuummessung durch Einführung eines Ionisationsmanometers verbessert u. die Hg-Diffusionspumpe durch eine Öldiffusionspumpe ersetzt. Die einzelnen Elemente der App. werden mit allen techn. Einzelheiten geschildert. 2. Ein auf therm. Diffusion beruhender mehrstufiger Separator zur Anreicherung von ¹³C wurde entwickelt; die Konz. kann damit auf 20% gesteigert werden. Auch diese App. wird eingehend erläutert u. die physiol. Bedeutung der ¹³C-Atome hervorgehoben. (Rev. sci. Instruments 15. 1–8. Jan. 1944. Philadelphia, Pa., Univ., Randal Morgan Labor. of Phys.)
REUSSE. 112

A₂. Optisches Verhalten der Materie.

Rupert Wildt, *Die Geochemie der Atmosphäre und die Konstitution der terrestrischen Planeten*. An Hand der Literatur wird die Geochemie der Atmosphäre in Verb. mit der Konst. der Planeten Venus, Mars, Merkur u. Mond diskutiert. (Rev. mod. Physics 14. 151–59. April/Juli 1942. Princeton, N. J., Univ.)
GOTTFRIED. 113

John P. Nielsen und **William Parrish**, *Fokussierungsaberration an ebenen pulverförmigen Proben in der Röntgenspektroskopie*. Es wurde ein Röntgendiagramm aufgestellt für eine ebene Probe bei divergierendem Strahl unter einem Winkel, bei dem die Natur der Linienverbreiterung ermittelt werden konnte. Das Ergebnis wurde experimentell mit einem neuartigen GEIGER-Zähler, Röntgenspektrometer an Tieftemp.-Quarzpulver bestätigt. (Physic. Rev. [2] 68. 283. 1/15. 12. 1945. Irompton, N. Y., Philips Labor., Inc.)
A. KUNZE. 116

Kenneth C. Rule, *Die Röntgen-K-Absorptionskante für Natrium und die Sekundärstruktur, die die Kante der Natriumhalogenide begleitet*. Mit einem Hochvakuumspektrographen mit gekrümmtem Krystall wurden die K-Absorptionskante u. die sie begleitenden sek. Absorptionsstrukturen von aufgedampften Filmen von metall. Na u. von NaF, NaCl, NaBr u. NaJ untersucht. Ein Vgl. der K_β-Emissionslinie mit der K-Absorptionskante von metall. Na ergab, daß die K_β-Linie nicht semiopt. Ursprungs ist, sondern einen Übergang in der M_{II III}-Valenzschale darstellt. Berechnet wurden die Energien der 1s (K-Schale), 2p (L_{II III}-Schale) u. 3p (M_{II III}-Schale) -Elektronenenergieniveaus für metall. Na. Die Energiedifferenz zwischen der K_β-Emissionslinie u. der K-Absorptionskante für Na⁺ in NaCl ergab sich um 5 eV größer als die Differenz zwischen der K_β-Emissionslinie u. der K-Absorptionskante für Cl⁻ in NaCl. Es wurden starke sek. Absorptionsdiagramme an der kurzwelligen Seite der K-Absorptionskante für Na⁺ in den Natriumhalogeniden gefunden. Die Abstände der verschied. Maxima u. Minima im Spektr. von den Hauptkanten lassen sich in Beziehung setzen zu den Gitterabständen; es wurde eine befriedigende Übereinstimmung mit der Hypothese von KRONIG (Z. Physik 75. [1932.] 191) gefunden mit Ausnahme der Verhältnisse in der Nähe der Hauptkante im Spektr. von NaF. (Physic. Rev. [2] 66. 199–209. 1/15. 10. 1944. Upsala, Univ., Inst. of Phys.)
GOTTFRIED. 116

Burr G. Burbank, *Direkte und Fluoreszenzanregung des L_{III}-Niveaus in dicken Thoriumtargetels*. Kurzmitt. zu der C. 1945. II. 612 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 66. 160. 1/15. 9. 1944. Stanford Univ.)
GOTTFRIED. 116

Harold W. Webb und Helen A. Messenger, *Lebensdauer der Resonanzlinien von Cadmium*. Die mittlere Lebensdauer der Triplettresonanzlinie $5^1S_0 - 5^3P_1$, 3261 Å wurde mit der Wechselspannungsmeth. zu $2,14 \cdot 10^{-6}$ sec \pm 3% bestimmt. Ausführliche Beschreibung der Meth. u. der App. s. Original. Die Lebensdauer der Singulettresonanzlinie $5^1S_0 - 5^1P_1$, 2288 Å, wird zu $2,1 \cdot 10^{-9}$ sec gemessen. Für die Linien 5086 4800 u. 4678 Å wird 10^{-7} sec gefunden. Die Anregung der verschied. Niveaus (z. B. durch Elektronenstoß oder Ultrarotübergänge) wird diskutiert. (Physic. Rev. [2] 66. 77—86. 1/15. 8. 1944. New York, N. Y., Columbia Univ., Pupin Phys. Labor.)

A. REUTER. 118

E. J. Marais, *Über Störungen im UV-Bandenspektrum von P₂*. Das UV-Emissionspektr. des P₂-Mol. zwischen $\lambda = 1800$ u. 3400 Å wurde mit einem 21 ft.-Konkavgitter photograph. aufgenommen. Starke Rotationsstörungen in den Schwingungsniveaus $\nu' = 9, 8, 7$ u. 5 des oberen Elektronenzustandes wurden aufgefunden u. vollständig analysiert. Die gemessenen Frequenzwerte werden in Tabellen ausführlich wiedergegeben u. die Molekulargrößen (Trägheitsmoment, Kernabstand) im Gleichgewichtszustand bestimmt. (Physic. Rev. [2] 70. 499—510. 1/15. 10. 1946. Stellenbosch, Südafrika, Univ., Merensky Inst. of Phys.)

A. REUTER. 118

William E. Good, *Das Inversionsspektrum des Ammoniaks*. Kurze Mitt. zu der C. 1946. I. 855 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 69. 539. 1/15. 5. 1946. East Pittsburgh, Pa., Univ. of Pittsburgh, u. Westinghouse Res. Labors.)

GOTTFRIED. 118

Austin L. Wahrhaftig, *Das Absorptionsspektrum von Chlorfluorid*. Das Absorptionsspektr. von ClF wird im Bereich von 3500—7000 Å untersucht u. bei 4800 Å ein Bandensyst. gefunden. Daraus werden die Molekularkonstanten berechnet u. tabellar. zusammengestellt. Die Dissoziationsenergie von ClF wird im Gegensatz zu älteren Arbeiten hier kleiner als 27 kcal gefunden. (J. chem. Physics 10. 248. April 1942. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol., Labor. of Chem.)

A. REUTER. 118

L. H. Woods, *Über die Siliciumoxydbanden*. Wiederholung der Verss. von PANKHURST (vgl. C. 1942. I. 2103), wobei die Entladung nicht in H₂, sondern in He-Atmosphäre durchgeführt wurde. Eine Bande in der Nähe von 3840 Å wurde in der ersten u. zweiten Ordnung aufgelöst; es handelt sich um einen (0,0)-Übergang vom $^2\Sigma - ^2\Sigma$ -Typ, der überlappt ist von einem schwachen (1,1)-Übergang. Die Konstanten sind $\nu(0,0) = 26015,05$ cm⁻¹, $B_0' = 0,7180$ cm⁻¹, $B_0'' = 0,7253$ cm⁻¹, $\nu(1,1) = 25991,44$ cm⁻¹, $B_1' = 0,704$ cm⁻¹ u. $B_1'' = 0,712$ cm⁻¹. Die Koeff. der Spinverdoppelung für die beiden Zustände sind $\gamma'_0 = +0,012$ cm⁻¹ u. $\gamma''_0 = +0,002$ oder $+0,022$ cm⁻¹. Aus der Dublettstruktur u. den B-Werten folgt, daß der Strahler SiO⁺ ist. Aufgelöst wurden noch weitere Banden bei 4270 Å mit schwacher Intensität; sie wurden versuchsweise SiO₂ zugeschrieben. (Physic. Rev. [2] 63. 426—30. Juni 1943. Chicago, Ill., Univ., Ryerson Physic. Labor.)

GOTTFRIED. 118

H. W. Thompson, *Neue Fortschritte der Ultrarotspektroskopie*. Sammelreferat. Einzelheiten neuer Strahlungsempfänger von stark gesteigerter Empfindlichkeit und erhöhter Ansprechgeschwindigkeit, vollautomat. registrierende Spektralphotometer (Einzelstrahl- u. Doppelstrahlgeräte). Der von PFUND entwickelte Gasanalysenapparat (C. 1940. I. 1537) und der Ultrarotabsorptionsschreiber von LEHRER (Z. techn. Physik 24. [1943.] 97) werden beschrieben. Die theoret. Grundlagen des Entstehens der Spektren u. ihrer Anwendung auf analyt. Probleme werden erläutert. Der Einsatz der Ultrarotspektroskopie in der techn. Chemie wird an Hand von Beispielen besprochen (Identifizierung unbekannter Substanzen, Reinheitsprüfung, quantitative Analyse von Gemischen), Strukturaufklärung chem. Verb. u. Unters. zwischenmol. Kräfte wird aufgezeigt. Auf die Ermittlung mol. Konstanten (Kernabstände, Bindungswinkel, Kraftkonstanten, Dissoziationsenergien) mit Hilfe der Ultrarotspektroskopie wird hingewiesen. (Annu. Rep. Progr. Chem. 42. 5—20. 1945.)

A. REUTER. 120

George Gloeckler und George E. Evans, *Das Doppelminimumproblem, angewandt auf Kaliumhydrogenfluorid*. Die ultrarote Absorptionsbande von festem KHF₂ bei 2,67 μ hat Dublettcharakter, der von verschied. Beobachtern als „Tunneleffekt“ gedeutet wird. Danach hat das Proton im FHF⁻-Ion zwei Potentialminima. Vff. berechnen für die Höhe der dazwischen liegenden Potentialschwelle 33,400 cal, für den Abstand des Minimums von der Ionenmitte 0,26 Å, damit für den H-F-Abstand im FHF⁻-Ion 0,88 Å. Ähnliche Werte ergeben sich, wenn man zwei MORSE-Kurven für HF-Moll. aufstellt, die sich auf einen F-F-Abstand von 2,25 Å nähern. (J. chem. Physics 10. 607—09. Okt. 1942. Iowa City, Univ.)

A. REUTER. 120

W. David Stalleup und Dudley Williams, *Die Ultrarotabsorption von Silbercyanid*. Das Spektr. von AgCN-Pulver wird mit einem Prismenapp. von 2500—1800 cm⁻¹ aufgenommen. Eine intensive Bande bei 2178 cm⁻¹ wird einer Schwingung der CN-Gruppe

zugeordnet. Diese CN-Frequenz ist für AgCN um 100 cm^{-1} höher als für NaCN u. KCN. (J. chem. Physics 10. 199—200. April 1942. Gainesville, Fl., Univ.) A. REUTER. 120

Willis E. Lamb jr., *Theorie eines Mikrowellenspektroskops*. Die Absorption von Zentimeterwellen durch atmosphär. Gase ist von Wichtigkeit für Fragen des Radars u. der Nachrichtentechnik. Von den für solche Unterr. geeigneten Methoden behandelt Vf. Echozeitmessungen in einem großen unbestimmten Hohlraum u. das stationäre Ansprechen eines solchen Hohlraumes. Es wird theoret. die Frage geprüft, unter welchen Bedingungen das Q ($1/Q = \text{Photonenverlustzahl/Photonenzahl}$) des Hohlraumes u. seines Inhaltes proportional zur Spannung der Meßthermosäule ist. Es wird ein Ausdruck für das Q eines Loches in der Wand des Hohlraumes abgeleitet, auf Grund dessen eine Absolutbest. von Q ermöglicht wird. (Physic. Rev. [2] 70. 308—18. 1/15. 9. 1946. New York, Columbia Univ.) RITSCHL. 121

Willis E. Lamb jr., *Theorie eines Mikrowellenspektroskops*. Kurze Mitt. zu der vorst. referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 69. 694. 1/15. 6. 1946. Columbia Univ., Columbia Radiation Labor.) W. MAIER. 121

Peter G. Bergmann, *Strahlungsfortpflanzung in einem Medium mit zufällig verteilten Inhomogenitäten*. Es wird die Fortpflanzung von Strahlung in Medien mit statist. verteilten Inhomogenitäten (z. B. atmosphär. Luft, W. der Ozeane) mit den Methoden der geometr. Optik untersucht u. näherungsweise berechnet (Strukturveränderungen müssen also groß gegen die Wellenlänge sein). Die Veränderungen der gegebenen Signale werden diskutiert u. können unter bestimmten Voraussetzungen ohne Kenntnis der „Mikro“-Struktur des Trägermediums angegeben werden. (Physic. Rev. [2] 70. 486—92. 1/15. 10. 1946. New York, N. Y., Sonar Analysis Group.) STAGE. 122

A₃. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

T. Jurriaanse, F. M. Penning und J. H. A. Moubis, *Der normale Kathodenfall an Molybdän und Zirkonium in den Edelgasen*. Vf. bestimmen an Mo den n. Kathodenfall V_n von He, Ne, Ar, Kr, Xe sowie von He u. Ne mit verschied. %ig. Ar-Beimengungen u. a. bei verschied. Druck u. Elektrodenabstand. V_n beträgt für Ar ca. 104 V u. steigt über Ne zu He u. über Kr zu Xe an. Die Beimengung von Ar zu Ne ergibt bei ca. 1% für V_n ein Minimum von ca. 83 V. Beide Abhängigkeiten sind in Übereinstimmung mit GÜNTHER-SCHULZE, Z. Phys. 34. [1925.] 549 u. MEISSNER, C. 1941. I. 3343. — Reproduzierbare V_n -Werte jedoch sind nur bei reinem Edelgas u. reiner Mo-Elektrode erhältlich. Ausführliche Verss. wurden zur Aufrechterhaltung des Reinheitsgrades trotz langer Lagerung oder langer Glimmdauer unternommen. Aus Glaswandung frei werdende Fremdgase, z. B. O₂, aber auch andere fälschen V_n stark u. können nur vermieden werden durch Metallbeläge auf allen Glaswänden, die als Getter wirken. Durch Kathodenerstäubung niedergeschlagene „schwarze“ Metallschichten sind wesentlich wirksamer als durch Verdampfung im Vakuum erzeugte Metallspiegel. Bei Innehaltung der Reinheit von Gas u. Mo-Kathodenoberfläche schwankt V_n nur um ± 1 oder 2 V bei verschied. Versuchsröhren. Die Betriebsspannung solcher Röhren bleibt für 1000 Brennstd. oder Lagerung auf einige Zehntel Volt konstant; sie können als rohes Spannungsnormal benutzt werden. — Zr als Kathode ergibt grundsätzlich dasselbe Bild wie Mo. Der niedrigere F. bedingt für die Metallbeläge auf Glaswand durch Kathodenerstäubung jedoch wesentlich längere Zeiten als bei Mo. V_n ist für Ne u. Ar an Zr gemessen (für Ar nur ca. 92 V). Für Kr, Xe u. Ne + 1/2% Ar sind jedoch trotz größter Vorsicht keine reproduzierbaren V_n -Werte erhalten worden. (Philips Res. Rep. 1. 225—38. April 1946. Eindhoven, Niederlande, N. V. Philips Gloeilampenfabrieken.) MICHELSEN. 131

T. Jurriaanse, *Der Einfluß von Gasdichte und Temperatur auf den normalen Kathodenfall einer Gasentladung in Edelgasen*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. konnte in Abhängigkeit vom Gasdruck p V_n für Ne, Ar u. für He-Ar- sowie Ne-Ar-Mischungen bestimmen; mit wachsendem p sinkt V_n . Annäherung an asymptot. V_n -Wert war bei Ne nicht zu beobachten, wohl aber bei Ar, obwohl Messungen durch Temperatureinflüsse erschwert wurden. Der Temperaturkoeff. von V_n wurde bei 25° für Ne ($p = 40 \text{ mm Hg}$) zu 16,5 mV/Grad, für Ar ($p = 20 \text{ mm Hg}$) zu 4,3 mV/Grad u. für He + 1/2% Ar ($p = 13 \text{ mm Hg}$) zu 25 mV/Grad bestimmt u. ist negativ. Auf Grund einfacher Annahmen durchgeführte theoret. Überlegungen werden in großen Zügen durch Versuchsergebnisse bestätigt. Die Temperaturänderung bedingt eine geringe Änderung der Gasdichte in der Nähe der Kathode. (Philips Res. Rep. 1. 407—18. Dez. 1946. Eindhoven, Niederlande, N. V. Philips Gloeilampenfabrieken.) MICHELSEN. 131

Melvin A. Herlin und Sanborn C. Brown, *Komplexe Leitfähigkeit von elektrischer Entladung in Gas bei Mikrowellenfrequenzen*. Untersucht wurde eine bei Mikrowellenfrequenzen erzeugte elektrodlose Entladung in einem Resonanzhohlraum. Der Hohlraum war

zylindr. u. oscillierte im $TM_{0,1}$ -Modus, in dem das elektr. Feld parallel zur Achse u. maximal entlang der Achse war. Die Entladung fand in einer zylindr. Glasröhre statt, die koaxial mit dem Hohlraum war. Hohlraum u. Entladung wurden angeregt mit einer harmon. kontinuierlichen Welle von 3000 MHz. Die komplexe Leitfähigkeit der Entladung wurde als Funktion der Kraft von den gemessenen u. geschätzten Konstanten des Hohlraums bestimmt. Untersucht wurden die Spannung u. die komplexe Stromcharakteristik in Abhängigkeit von den Dimensionen des Hohlraums, der Röhre u. dem Druck. (Physic. Rev. [2] 69. 696. 1/15. 6. 1946. Massachusetts Inst. of Technol.)

GOTTFRIED. 131

Leon H. Fisher und Gerhard L. Weissler, *Das scheinbare Versagen des Meekschens „Streamer“-Kriteriums in inhomogenen Feldern als Folge der Fehler in der Townsendschen Ionisierungsfunktion*. Die Unters. (vgl. C. 1945. II. 953), die den Geltungsbereich der TOWNSENDSchen Ionisierungskoeffizienten auf Anordnungen einschränkten, bei denen sich das äußere elektr. Feld um nicht mehr als 2% längs der mittleren freien Weglänge der Elektronen ändert, bilden den Anlaß für eine erneute Überprüfung des in inhomogenen Feldern beobachteten scheinbaren Versagens des MEEKSchen Kriteriums, welches aussagt, daß ein Streamer (positiver Funkenkanal) vorwächst, wenn das anodennahe Raumladungsfeld der positiven Ionen um einen bestimmten konstanten Faktor größer ist als das äußere Feld. Sorgfältige Messungen an einer aus paraboloidförmigen Spitzen bestehenden Entladungsanordnung bei verschied. Gasdrücken ergeben eindeutig die physikal. Richtigkeit der MEEKSchen Vorstellungen, aber die prakt. Nichtanwendbarkeit seines Kriteriums in den Fällen, in denen die TOWNSENDSche Gleichung oder ihre Modifikationen versagen. (Physic. Rev. [2] 66. 95—102. 1/15. 9. 1944. Berkeley, Calif., Univ. of California, Dep. of Phys.)

PIEPLow. 131

E. E. Haskman, *Vorläufige Untersuchung über Funkenentladungen längs Stoßwellen*. Druckluft wird durch eine kon. Düse auf Atmosphärendruck bei MACHschen Zahlen von 1,2—1,9 entspannt. Der Düse gegenüber in Abständen von 10—100 mm ist ein dünner Metallstab angeordnet, der gegen die Düse auf ca. 100 kV aufgeladen ist. Ein Funken durchschlag in diesem sich mit Überschallgeschwindigkeit bewegendem Luftstrom erfolgt immer so, daß der Funken von der Kathode aus bis zur Düsenöffnung geradlinig vorwächst, dann aber außen um den Düsenkonus herumgreift. (Physic. Rev. [2] 69. 130. 1/15. 2. 1946. Charlottesville, Va., Univ. of Virginia, Physic. Labor.)

PIEPLow. 131

Sanborn C. Brown, *Kennlinien der Vorkoronaentladung und ihre Anwendung als Spannungsstabilisator*. Die durch radioakt. Verunreinigungen ausgelöste Gasentladung vor Beginn der eigentlichen Korona weist enorme Stromänderungen (2 Zehnerpotenzen) bei sehr geringen Spannungsänderungen (4%) auf, so daß derartige Anordnungen mit Erfolg als Spannungsstabilisatoren benutzt werden können. Mitt. über Erfahrungen mit einem solchen Stabilisator bei GEIGER-MÜLLER-Zählern. (Physic. Rev. [2] 69. 696—97. 1/15. 6. 1946. Massachusetts Inst. of Technol.)

PIEPLow. 131

D. F. Winter, *Kathodenstrahl-Oscillograph mit schneller Strahlableitung*. Theorie u. Konstruktion eines Kathodenstrahl-Oscillographen für die Messung von Zeitintervallen von 10^{-9} sec auf $\pm 10\%$ genau. (Physic. Rev. [2] 69. 695. 1/15. 6. 1946. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.)

KLEIN. 131

Roger G. Bates, Pauline T. Diamond, Murray Eden und S. F. Acree, *Salzeffekte von KNO_3 , NH_4SO_4 , $Trinatriumcitrat$ auf die Aktivitätskoeffizienten von p -Phenolsulfonatpuffer*. Die Zugabe eines Neutralsalzes zu einer Pufferlsg., die aus den prim. u. sek. Salzen einer schwachen zwei- oder mehrbas. Säure zusammengesetzt ist, ergibt ein Anwachsen des Säuregrades. Der pH -Wert eines Puffers aus KH u. KNa - p -phenolsulfonat kann durch die Gleichung $pH = pK - \log \left(\frac{m_{HP}}{m_{P}} \right) - \log \left(\frac{f_{HP}}{f_P} \right)$ ausgedrückt werden (pK ist der negative Logarithmus der Dissoziationskonstanten der Phenolgruppen, m die Molarität, f der Aktivitätskoeff. bei der entsprechenden Molkonzentration. Die für die Unters. hergestellten Lsgg. werden in fünf Gruppen auf Grund der Art des zugegebenen Salzes u. des Verhältnisses R (dessen Molarität zu der des Puffersalzes) eingeteilt. Der Ionisierungsgrad der Lsgg. liegt zwischen 0,05 u. 0,8. Der Einfl. der Salze auf den Aktivitätskoeff. wird in Lsgg. ohne $NaCl$ bei 0—35° bestimmt. Es wird kein nennenswerter Einfl. auf den Salzeffekt durch die Salze der drei Wertigkeitstypen bei Konz. festgestellt, die $\frac{1}{2}$ des Ionisierungsgrades der Mischung ausmachen. (J. Res. nat. Bur. Standards 37. 251—61. Okt. 1946. Washington.)

J. FISCHER. 139

R. Brdička und K. Wiesner, *Polarographische Kriterien für Grenzströme bei der Reduktion schwacher Säuren*. Reduziert man an einer Hg-Tropfenelektrode bei gegebenem pH das undissoziierte Mol. einer schwachen Säure (HA) bei positiverem Potential als ihr Anion (A'), so können die Höhen der zugehörigen Wellen der Polarisationskurve der Konz. der nichtdissoziierten Moll. u. des Anions in der Lsg. proportional sein. Das hängt von der

Geschwindigkeit ab, mit der sich neue, undissoziierte Moll. in der Elektrodenzwischenphase nach $H^+ + A^- \rightarrow HA$ bei Störung des Gleichgewichts infolge Red. undissoziierter Moll. bilden. Nur in dem Falle, daß obige Rk. genügend langsam ist, stellen die Höhen beider Wellen diffuse Ströme dar, die der Konz. der undissoziierten Moll. u. der Anionen der Lsg. proportional sind. Die Abhängigkeit der Höhem vom p_H bestimmt dann die wirkliche Dissoziationskurve der elektrolysierten schwachen Säure. Bei rascherem Ersatz der nach der angeführten Rk. red. Moll. muß die Höhe der Reduktionswelle des Mol. auf Kosten der Reduktionswelle des Anions wachsen. Darst. der Abhängigkeit der Wellenhöhen vom p_H ergibt abermals eine Kurve, die der Dissoziationskurve zwar ähnelt, aber nach der Seite der höheren p_H -Werte verschoben ist. Zwecks Beurteilung des Einfl. der Reaktionsgeschwindigkeit auf die Höhe der Reduktionswellen in Abhängigkeit vom p_H werden Gleichungen abgeleitet. Ist die Dissoziationskonstante der Säure, deren Mol. u. Anion sich bei unterschiedlichem Potential reduzieren, bekannt, so kann man die Geschwindigkeitskonstante k der Rk. $A^- + H^+ \rightleftharpoons HA$ bzw. das Prod. μk berechnen, worin μ die Dicke der Zwischenphasenschichten bedeutet, in denen die Red. verläuft. Der Wert μk steht in einfacher Beziehung zur Dissoziationskonstante der Säure u. der Konz. der H-Ionen, wobei die Höhe der der Red. der Moll. entsprechenden Welle der der Red. des Anions entsprechenden Welle gleich ist: $\mu k = \{K - [H^-]/[H^+]\} / (K + [H^-])$. D ist eine Konstante, die durch die Konstanten der Capillarelektrode u. des gesamten Diffusionsstroms der red. Säure bestimmt ist. (Chem. Listy Vědu Průmysl 40. 66—70. 10/4. 1946. Prag, Univ., Physikal.-Chem. Inst.)

STEINER. 142

A₄. Thermodynamik. Thermochemie.

R. G. Sachs, *Einige Eigenschaften von sehr intensiven Stoßwellen*. Bedingungen für die Existenz einer stetigen Stoßwelle von so großer Intensität, daß der Strahlungsdruck bei der Best. der Eigg. des Stoßes eine Rolle spielt, sind angegeben worden. Diese Bedingungen sind ganz analog zu den RANKINE-HUGONIOT-Gleichungen für gewöhnliche Stöße u. sind aus den Sätzen der Erhaltung der M., des Impulses u. der Energie zu gewinnen. Die Ergebnisse werden auf H_2 u. a. sehr leichte Gase angewandt. Die Anwendung auf andere Medien erfordert eine kompliziertere Diskussion der Zustandsgleichung u. der spezif. Wärme bei extrem hohen Drucken u. Temperaturen. Die Schallgeschwindigkeit in einem Medium bei sehr hohen Drucken u. Temp. wird ebenfalls erörtert; man hat gefunden, daß diese Geschwindigkeit monoton anwächst mit zunehmendem Druck, eine Bedingung, die für die Stoßstabilität notwendig ist. (Physic. Rev. [2] 69. 514—22. 1/15. 5. 1946. Aberdeen, Proving Ground, Md., Ballistic Res. Labor.)

LIERMANN. 146

R. J. Seeger, J. von Neumann und H. Polachek, *Das Verhalten von Stoßwellen*. Die Notiz weist auf theoret. Unters. hin, die an Stoßwellen mit konstanter Geschwindigkeit in Gasen u. wasserähnlichen Fl. durchgeführt wurden. Es werden die Verhältnisse beim Zusammentreffen mehrerer Wellen diskutiert. (Physic. Rev. [2] 69. 677. 1/15. 6. 1946. Washington, Navy Dep., Bur. of Ordnance.)

ROEDER. 146

H. B. G. Casimir, *Über Onsagers Prinzip der mikroskopischen Umkehrbarkeit*. Die Theorie der Umkehrbarkeit der Bewegung individueller Punkte wird auf einige einfache Fälle angewendet. Die Druckdifferenz auf Grund therm. Effekte bei einem idealen Gas mit Beziehung zu pseudothermostat. Methoden (Thermodynamik), die Wärmeleitfähigkeit in Kristallen u. die elektr. Leitfähigkeit werden ausführlicher durchgerechnet als bei ONSAGER (Physic. Rev. 37. [1931.] 405. 2265). (Rev. mod. Physics 17. 343—50. April/Juni 1945. Eindhoven, Phillips Res. Labor.)

LINDBERG. 146

William G. McMillan jr. und Joseph E. Mayer, *Die statistische Thermodynamik von vielkomponentigen Systemen*. Theoret. Betrachtungen. (J. chem. Physics 13. 276—305. Juli 1945. New York, N. Y., Columbia Univ., Dep. of Chem.)

GOTTFRIED. 146

R. C. Pankhurst und J. F. C. Conn, *Physikalische Eigenschaften der Standardatmosphäre*. Nach einer Definition der Standardatmosphäre werden die physikal. Eigg. für Höhen bis 50 000 ft. (Temp., Schallgeschwindigkeit, Druck, D., Viscositätskoeff. u. Koeff. der kinemat. Viscosität) tabellar. angegeben. (Aeronaut Res. Committee Rep. Mem. 1941. Nr. 1891. 1—4. 9/1.)

GOTTFRIED. 146

Raymond Lautié, *Kritische Relationen und molekulare Assoziation*. Da der Koeff. von GUYE eine wachsende lineare Funktion des wahren Mol.-Vol. ist, eignet er sich gut zur Berechnung des oft schwer zu messenden krit. Drucks, sofern man krit. Temp. u. krit. D. einer n. reinen Fl. kennt. Ebenso ist er zur Best. der Größenordnung der mol. Assoziation (Polymerisation) eines beliebigen reinen Stoffs geeignet. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 410—12. April/Juni 1945.)

FREE. 148

Thomas S. Gardner, *Der Temperatureinfluß auf Molekularparachore*. Der Temperatureinfl. auf die Mol.-Parachore war in SAMUELS Überlegungen (vgl. C. 1946. I. 2020) unberücksichtigt geblieben. Vf. weist darauf hin, daß dieser Effekt groß genug ist, um die Verwendung der Mol.-Parachore zur Strukturbest. für manche organ. Verb. unmöglich zu machen. (J. chem. Physics 13. 251. Juni 1945. Kingsport, Tenn., Eastman Corp.)

PETERS. 148

R. Samuel, *Bemerkungen zu „Der Temperatureinfluß auf Molekularparachore“*. (Vgl. vorst. Ref.) Eine Temperaturabhängigkeit des Parachors ist tatsächlich vorhanden. Dagegen ist bei allen sogenannten additiven Mol.-Konstanten höchstens in 1. Näherung eine Additivität vorhanden. Aus den Angaben GARDNERS ist zu ersehen, daß mit abnehmender Temp. die Parachore nach Werten konvergieren, für welche diese 1. Annäherung gilt. Dies ist der Fall bei Temp., die in der Mitte zwischen F. u. Kp. liegen. Die Atomparachore wurden nur für solche Werte berechnet, u. diese dürfen somit allein für Strukturbestimmungen verwendet werden. (J. chem. Physics 13. 251. Juni 1945. New York, N. Y.)

PETERS. 148

M. Dresden und Wilfred Kaplan, *Eine dynamische Annäherung an das Kondensationsproblem*. Kurze Notiz über einige Vers., die die Kondensation eines Gases auf der Basis der statist. Mechanik klären sollten. Der Mechanismus der Kondensation ist vielleicht durch Betrachtung der Stabilitätsbedingungen für dynam. Systeme zu verstehen. Das Gas wird als klass. N-Körperproblem betrachtet. Durch Verallgemeinerung der Annahme dynam. Stabilität kann gezeigt werden, daß die Stabilität des Syst. wesentlich durch die lokale Struktur der Energiemannigfaltigkeit im 3N-dimensionalen Phasenraum bestimmt ist. (Physic. Rev. [2] 63. 221. 1/15. 3. 1943. Univ. of Michigan.)

LINDBERG. 149

J. A. Hveding, *Ein gaskinetischer Effekt*. Erörterungen über die Thermodiffusionsunters. von CLUSIUS u. WALDMANN (C. 1943. I. 1247.) (Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurg. 3. 95–96. Sept. 1943.)

R. K. MÜLLER. 149

K. K. Kelley und G. E. Moore, *Spezifische Wärmen von Calciumsulfid, Natriumsulfid und Mangandihydrat bei tiefen Temperaturen*. Es wurden die spezif. Wärmen von CaSO_3 (I), Na_2SO_3 (II) u. $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (III) zwischen 51° K u. 298° K gemessen. Die Versuchsergebnisse sind tabellar. u. graph. zusammengestellt; anomales Verh. wurde nicht beobachtet. Die aus diesen Daten berechneten Entropien für 298,16° K sind für I $24,2 \pm 0,3$; II $34,9 \pm 0,4$ u. III $66,7 \pm 1,0$. (J. Amer. chem. Soc. 66. 293–95. Febr. 1944. Berkeley, Calif., Univ., u. U. S. Dep. of Interior, Bureau of Mines, Pacific Experiment Station.)

GOTTFRIED. 151

I. Prigogine, *Bemerkung zur Grundgleichung des osmotischen Druckes*. Vf. geht von der Grundgleichung für den osmot. Druck von DONNAN u. GUGGENHEIM aus u. erörtert die von DE DONDER eingeführte Beziehung zwischen der Diffusionsaffinität des Lösungsm. u. den chem. Potentialen der beiden Phasen (Lösungsm. u. Lsg.): $A_d = \mu_1 - \mu_2$. Durch Kombination der Grundgleichung mit der zuletzt genannten erhält Vf. den Ausdruck $\pi = A_d/v_1$, der besagt, daß der Quotient aus der Diffusionsaffinität des Lösungsm. (beim Gleichgewichtsdruck der beiden Phasen u. der Temp. T) u. dem mittleren spezif. Molvol. den osmot. Druck π ergibt. Das Prod. aus osmot. Druck u. dem Faktor v_1^0 stellt gerade den Wert der Diffusionsaffinität des Lösungsm. zur Lsg. bei der Beobachtungstemp. u. bei dem in den beiden Phasen ausgeglichenen Druck dar. (Bull. Soc. chim. Belgique 52. 165–66. Nov. 1943. Brüssel, Centre de Recherche „La Chimie mathemat.“)

WINGCHEN. 152

C. Howard Shomate und B. F. Naylor, *Wärmeinhalt bei hohen Temperaturen von Aluminiumoxyd, Aluminiumsulfat, Kaliumsulfat, Ammoniumsulfat und Ammoniumbisulfat*. Vf. bestimmen die Wärmeinhalt von Al_2O_3 (Saphir), wasserfreiem $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. NH_4HSO_4 von ca. 473° K bis zu Temp. zwischen 623–1773° K je nach der Temperaturbeständigkeit der Substanz u. geben die Ergebnisse tabellar. u. graph. an. Sie erhalten die Wärmeinhaltsgleichungen: $H_T - H_{298,16}^{\text{fest}}$ für Al_2O_3 $\text{fest} = 27,43 \cdot T + 0,00153 \cdot T^2 + 847000/T - 11155$ (Temperaturbereich 298–1800° K). $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $\text{fest} = 88,09 \cdot T + 0,00740 \cdot T^2 + 2712000/T - 36020$ (298–1100° K). K_2SO_4 (α) $\text{fest} = 27,43 \cdot T + 0,01276 \cdot T^2 + 352000/T - 10494$ (298–856° K). K_2SO_4 (β) $\text{fest} = 26,80 \cdot T + 0,01005 \cdot T^2 - 5,335$ (856–1342° K). K_2SO_4 (β) fl $\text{fest} = 47,28 \cdot T - 5938$ (1342–1700° K). $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $\text{fest} = 24,77 \cdot T + 0,0336 \cdot T^2 - 10372$ (298–600° K). NH_4HSO_4 $\text{fest} = 10,00 \cdot T + 0,0405 \cdot T^2 - 6582$ (298–417° K). NH_4HSO_4 (fl) $\text{fest} = 16,06 \cdot T + 0,0374 \cdot T^2 - 5160$ (417–600° K). Hieraus ergeben sich die Schmelzwärmen u. FF. für K_2SO_4 : 8760 cal. bei 1342° K u. NH_4HSO_4 : 3420 cal. bei 417° K u. die Umwandlungswärme für K_2SO_4 : 1940 cal. bei 856° K. Ferner werden die Wärmeinhalt, Entropien u. freien Energien oberhalb 0° für gleiche Temperaturintervalle von 100° zusammengestellt. (J. Amer. chem. Soc. 67. 72–75. Jan. 1945. Berkeley, Calif., USA, Dep. of Interior, Bur. of Mines, Western Reg.)

FREIWALD. 155

A₅. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

André Dognon, *Bemerkungen über die Bedeutung photometrischer Messungen an Suspensionen*. Es wird gezeigt, wie bes. bei nephelometr. Messungen durch Nichtberücksichtigung des Anteils an Streulicht Fehlerquellen entstehen können. Zu ihrer Vermeidung ist es erforderlich, das Meßverf. bei Unters. einer Suspension dem jeweiligen Zweck anzupassen; so ist für die Verfolgung einer Korngrößenveränderung die an der Vorderfront auftretende Lichtstreuung u. zur Ermittlung der Gesamtkonz. die seitliche Streuung zu messen. Aus 2 Absorptionsmessungen bei verschied. Abstand lassen sich die für die Streuung wichtigen Kennwerte, das Absorptionsverhältnis R u. der „vordere Streukoeff.“ ϵ entnehmen. Aus der Kenntnis dieser beiden Größen lassen sich wertvolle Anhaltspunkte über den Flockungsvorgang gewinnen. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 43, 61—65. Febr. 1946.) HENTSCHEL. 162

M. Fierz, *Zur Theorie der Capillarschwingungen eines Flüssigkeitstropfens*. Es wird gezeigt, daß ein schwingender Flüssigkeitstropfen, dessen Zustand durch die Quantenzahlen l, m , die Frequenz ω u. die Energie E gek. ist, ein Impulsmoment um die Z-Achse besitzt, das den Wert hat: $J_z = m \cdot E/\omega$. Die bei hohem Wert von l geringe Ausstrahlung eines geladenen Tropfens muß daher auch als „Drehimpulsauswahlregel“ aufgefaßt werden. Die Ausstrahlung des schwingenden Tropfens wird berechnet. Der Tropfen weist, falls er elektr. geladen ist, auch ein magnet. Moment μ_z auf, dessen Wert abgeleitet wird. (Helv. physica Acta 16, 365—70. 1943. Basel, Univ., Physikal. Anst.) WESLY. 165

Jack Schubert und G. E. Boyd, *Energiebeziehungen bei Filmdurchdringung*. An einem unlösl. Film von Cetylalkohol mit Na-Cetylsulfat wurden mit Hilfe der GIBBSschen Gleichung die Energiebeziehungen untersucht. Durch bestimmte Annahmen erhalten Vff. schließlich eine Gleichung, die die Best. der Oberflächenkonz. ermöglicht. Der beim Durchdringungsvorgang auftretende Energieaustausch umfaßt 2 Teile, nämlich die umkehrbare Adsorptionsarbeit u. die mechan. Arbeit, die nötig ist, um die Cetylalkohol-Monoschicht so weit zu komprimieren, daß Raum für die eindringenden Moll. geschaffen wird. Die Vers. wurden erweitert durch Variation der Oberflächenspannung mit der Temp. u. bei Überschuß an Cetylalkoholkrystallen. (J. chem. Physics 11, 215. April 1943. Chicago, Ill., Univ., George Herbert Jones Labor.) JÄGER. 166

H. L. Cupples, *Die Seltenheit des Kontaktwinkels Null*. GANS stellte fest, daß der Kontaktwinkel von 0° kaum existiert, da der Fall, daß γ_{AB} genau gleich $\gamma_{AS} - \gamma_{BS}$ ist, nur ein seltener Zufall ist. Da bei bestimmten Bedingungen aus energet. Gründen keine Gleichgewichtslinie existieren kann, breitet sich die Fl. auf der festen Substanz aus, ohne den Kontaktwinkel 0° zu bilden (wie z. B. W. auf reinem Glas). Der „Kontaktwinkel 0° “ u. „kein Kontaktwinkel“ sind also nicht identisch. GANS hat bei seinen Ableitungen nur den Fall betrachtet, daß die feste Oberfläche horizontal ist, was in praxi jedoch selten eintritt. Bei geneigten oder vertikalen Oberflächen kann wohl eine Gleichgewichtslinie des Kontaktes entstehen, obgleich γ_{AS} oder γ_{BS} größer als die Summe der beiden anderen Grenzflächenspannungen ist, wie am Beispiel des W. oder Bzl. in einer Capillare oder zwischen zwei planparallelen Platten gezeigt werden kann, wo beide bis zu einer definierten Höhe steigen. Aus einer Anzahl von Unters. ist auch zu schließen, daß der Kontaktwinkel zwischen sauberem Glas u. Fil. im allg. 0° ist. (J. physic. Chem. 49, 506—07. Sept. 1945. Beltsville, Md., US Dep. of Agricult., Agricult. Res. Administration.) JÄGER. 166

W. A. Nierenberg, *Trennung von Gasgemischen mittels Strömung durch poröse Medien*. (Kurzer Vortragsbericht). Vff. berichtet über Messungen der Trennung einer Mischung von 50% O_2 u. 50% N_2 mittels Strömung durch poröse Metallplatten aus geätzten Legierungen als Funktion des höheren Drucks (ca. 50 cm Hg). Der Druck auf der Niederdruckseite beträgt 1% des höheren Drucks; die Ergebnisse werden auf den Druck 0 extrapoliert. Durch selektives Abtrennen der leichteren Moll. wächst die Konz. der schwereren auf der Seite des höheren Drucks in logarithm. Abhängigkeit von dem nichtdiffundierten Teil des Gases. Als äußerste Apparaturgrenze wird der Vergrößerungsfaktor 5 erreicht. Die Gasanalyse der Proben wird mittels einer Mikroabsorptionsmeth. an $0,6 \text{ cm}^3$ mit 0,04% Genauigkeit ausgeführt. Die Ergebnisse stimmen bis auf 0,6% mit der Theorie über einen Trennbereich von 100—15% des theoret. Maximalwertes überein. (Physic. Rev. [2] 69, 259. März 1946. New York, N. Y., SAM Labor.) FREIWALD. 171

A. F. Schmelzle und J. E. Westfall, *Die relative Viscosität von wäßrigen Lösungen von Sulfaminsäure und einigen ihrer Salze bei 25°*. Mit einem OSTWALDSchen Viscosimeter wurden die relativen Viscositäten u. DD. der Sulfaminsäure sowie von deren NH_4 -, Mg -, Ca - u. Ba -Salz in wss. Lsg. verschied. Konz. bei 25° gemessen. Die Versuchsergebnisse sind tabellar. zusammengestellt. Die gefundenen Viscositäten lassen sich bis zu 1n-Lsgg. be-

friedigend durch die Fluiditätsgleichung von JONES u. DOLE (J. Amer. chem. Soc. 51. [1929.] 2950), die gefundenen DD. durch die Gleichung von ROST (J. Amer. chem. Soc. 55. [1933.] 850) befriedigend wiedergeben. (J. phys. Chem. 48. 165—68. Juli 1944.)

GOTTFRIED. 172

M. Vendel, *Über die Rolle des Hydroniumions in den Sorptionsverhältnissen silicatischer Tone*. Ausgehend von Unterss. von SCHACHTSCHABEL (C. 1940. II. 316) über die Sorptionsverhältnisse silicat. Tone werden Schlüsse bzgl. der Sorption des H⁺-Ions gezogen. Die leichte Vertretbarkeit des K⁺-Ions durch das H⁺-Ion führt zu der Annahme, daß es sich bei der Sorption nicht um das sehr kleine H⁺-Ion handelt, sondern um das H₃O⁺-Ion. Die prakt. Gleichheit der Radien des O²⁻- u. des OH⁻-Ions macht es erklärlich, daß auch das H₃O⁺-Ion einen sehr ähnlichen Radius besitzt u. daher dem K⁺-Ion in seiner Größe gleicht u. dem NH₄⁺-Ion ähnelt. Eine eingehende Literaturdurchsicht stützt diese Ansicht. Auch läßt sich nach Vf. die Abhängigkeit der Sorption vom pH-Wert u. vom Kation der Eintauschlsg. befriedigend erklären durch die Annahme von H₃O⁺-Ionen. Das H₃O⁺-Ion kann also zwanglos in die lyotrope Eintauschreihe eingereiht werden. Bei Austausch-Rkk. silicat. Tonminerale in wss. Lsgg. dürfte man also statt mit dem H⁺-Ion immer mit dem H₃O⁺-Ion rechnen. (Kgl. un. Palatin-Joseph-Univ. techn. u. Wirtschaftswiss., Fak. Berg-, Hütten- u. Forstwes. Sopron, Mitt. Berg- u. hüttenmänn. Abt. 1. 5. 344—54. 1943. Sopron, Inst. für Geol. u. Lagerstättenlehre.)

NIEMITZ. 176

R. K. Schofield, *Ionenkräfte in dicken Flüssigkeitsfilmen zwischen geladenen Oberflächen*. Für das Quellen u. Schwinden verschied. Systeme, wie Erden u. Tone sind Änderungen in der Filmdicke der Fl. zwischen den festen Teilchen entscheidend. Vf. versucht eine Beziehung zwischen dieser Filmdicke u. dem Quelldruck zu finden, indem er nach Messungen des Filmdruckes oder der entsprechenden Dampfdruckerniedrigung die Filmdicke nach folgender Gleichung abschätzt: $X = [2\sqrt{v}/\beta \cdot c_0] \cdot \cot^{-1} [2\sqrt{c_0/T\sqrt{\beta}}]$, wobei X entweder die Dicke des Flüssigkeitsfilmes auf einer festen Oberfläche bedeutet, die mit den geladenen Atomgruppen von der Oberflächendichte Γ besetzt ist, oder die halbe Filmdicke zwischen 2 solchen geladenen Oberflächen. Um diese Gleichung aufstellen zu können, wird die Annahme gemacht, daß nur eine Ionenart mit der Wertigkeit v eine Komponente der elektr. Doppelschicht bildet, u. daß sich diese Ionen in einer idealen Lsg. befinden. β ist eine Konstante, die von der Temp. u. DK. abhängt, c_0 ist die Ionenkonz. in der äußeren Oberfläche des Filmes bei einer Oberfläche oder in der Mitte bei 2 Oberflächen. Vf. berechnet nach obiger Gleichung die Filmdicke bei folgenden Systemen: *W. auf Glimmer u. Glas, Heptylalkohol auf Glas, Hexan u. Vaselineöl auf Stahl*. Die Werte stimmen gut mit den opt. Messungen von DERJAGIN u. KUSSAKOW überein, während der Vgl. der experimentellen Ergebnisse mit der Berechnung bei NaCl-Lsg. auf Glas keine befriedigende Übereinstimmung ergab. (Trans. Faraday Soc. 42B. 219—28. 1946.)

GABRIELE GÜNTHER. 178

R. L. Stoker, *Eine Methode zur Bestimmung der Größe von Tropfen, die in einem Gas zerstreut sind*. Eine Meth., die anwendbar für die Best. von Tropfenrößen im Inneren einer Nebelatmosphäre ist, wurde entwickelt u. beschrieben. Die Meth. macht von der Tatsache Gebrauch, daß, wenn Tropfen auf eine geeignet bekleidete Oberfläche stoßen, ohne sie zu benetzen, Spuren der Berührungsfäche zurückbleiben, so daß die Größe der Kontaktfläche bestimmt werden kann. Das Verhältnis des Spurendurchmessers d' zum Tropfendurchmesser d kann mathemat. ausgedrückt werden durch: $d'/d = \varphi (\rho d v^2 / \sigma)$, wobei ρ = Tropfendichte, v = Tropfengeschwindigkeit beim Stoß, σ = Oberflächenspannung des Tropfens bedeuten. Experimentelle Daten zur Best. dieses Verhältnisses sind ermittelt worden. Die Spuren der Kontaktflächen sind photomikrograph. festgehalten. Die App., die bei dieser Meth. benutzt wurde, ist kurz beschrieben. (J. appl. Physics 17. 243—45. April 1946. Los Angeles, Calif., Western Precipitation Corp.)

LIERMANN. 180

A₆. Strukturforschung.

A. D. Booth, *Die Genauigkeit der aus Fourier-Reihen in der Röntgenstrukturanalyse hergeleiteten Atomkoordinaten*. Theoret. Betrachtungen über die Genauigkeitsgrenzen der Parameterbest. mit Hilfe der FOURIER-Analyse. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 188. 77—91. 31/12. 1946.)

GOTTFRIED. 181

C. C. Murdock, *Die Form der Debye-Scherrer-Linien*. Die Gleichung für die Gestalt der DEBYE-SCHERRER-Linien wurde für Krystalle einheitlicher Größe für folgende Fälle abgeleitet: (h k l)-Linie für tetraedr. u. würfelförmige Krystalle, (h k o)- u. (h k k)-Linien für oktaedr. u. (1 0 0)-, (1 1 0)- u. (1 1 1)-Linien für rhombendodekaedr. Krystalle. Hat der Krystall ein Symmetriezentrum, so zeigen die Linien von BRAGGSchen Ebenen, die ungefähr parallel zu Krystallflächen sind, sek. Maxima. Diese bewirken, daß die Ab-

schätzung der Linienbreite in Form der „integralen Breite“ weniger zuverlässig ist als in Form der „Halbwertsbreite“ $B_{1/2}$. Die Werte von $k = (B_{1/2} v^{1/2} \cos \Theta) / \lambda$, worin v das Kristallvol. bedeutet, werden für eine Reihe von Linien angegeben. Für Teilchengrößenbestimmungen sollte eine Linie gewählt werden, für die k unempfindlich gegenüber der Kristallgestalt ist. Die bisherigen Resultate lassen den (210)-Reflex, $k = 0,89 \pm 0,02$, für diesen Zweck geeignet erscheinen. (Physic. Rev. [2] 63. 223. 1/15. 3. 1943. Cornell Univ.)

FAESSLER. 181

G. Möllenstedt, *Elektroneninterferenzen bei Höchstspannungen*. Elektronenbeugungsbilder werden von den elast. gestreuten Elektronen, welche das Interferenzbild zeichnen u. den unelast. gestreuten Elektronen gebildet, welche einen diffusen Streuuntergrund verursachen. Bei hohen Spannungen u. geringen Objektdicken wird das Interferenzbild scharf, bei niedrigen Spannungen u. dicken Objekten wird es unscharf oder verschwindet sogar im Untergrund. Als „Interferenzgrenzdicke“ wird diejenige (von der Strahlspannung abhängige) Dicke bezeichnet, für welche das Interferenzbild gerade im Untergrund verschwindet. Die Abhängigkeit dieser Interferenzdicke von der Strahlspannung wird für Al im Spannungsbereich zwischen 80 (0,2 μ) u. 600 kV (2 μ) für polykristallines Material experimentell bestimmt. Für einkristallines Material ist die Beobachtung von KIKUCHI-Interferenzen bis zu 10 μ möglich. Während einerseits der Dickenbereich unter 2 μ für Strukturunterss. durch Röntgenstrahlen wegen der langen Belichtungszeiten schwer zugänglich ist u. andererseits bei den üblichen Spannungen Elektronenbeugungsbilder von mehr als 0,2 μ jenseits der Interferenzgrenzdicke liegen, ist der Bereich zwischen 0,2 μ u. 2 μ durch Höchstspannungselektronenbeugungsbilder für die Strukturforschung zugänglich. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. 1946. 83—85.) LENZ. 181

Christel Kopp und **G. Möllenstedt**, *Einstufige Elektronenmikroskopie unter Benutzung feinstzeichnender photographischer Emulsionen und Leuchtschirme*. Unterss. an bes. feinkörnigen photograph. Platten u. Leuchtschirmen zeigen, daß deren Auflösungsvermögen beinahe hinreichend sein sollte, um bei 300-facher einstufiger Vergrößerung die elektronenopt. Auflsg. voll auszunutzen. Die hochauflösenden photograph. Platten sind wesentlich unempfindlicher als solche mit geringerem Auflösungsvermögen, was aber wegen der höheren Intensität der einstufigen Abb. kein entscheidendes Hindernis ist. Vorteile der einstufigen Elektronenmikroskopie wären der erheblich größere Bildausschnitt, Einsparung der Projektivlinse u. der Objektverschiebung. Die Beobachtung des Elektronenbildes würde durch ein Lichtmikroskop zu geschehen haben. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. 1946. 79—82.)

LENZ. 181

L. S. Birks und **H. Friedman**, *Ein Vergleich der Größe von MgO-Teilchen nach Betrachtungen im Elektronenmikroskop und nach Röntgenbeugungsuntersuchungen*. Für einen Vgl. der Teilchengrößenbestimmungen im Elektronenmikroskop u. durch Röntgenbeugung wurde MgO gewählt. Durch verschied. Präparationstechniken (z. B. Erhöhung der Temp.) gelang es, Teilchen von 40—100 Å zu erhalten. Bei dem Vgl. der elektronenmkr. Unters. von der Prüfung durch Röntgenbeugung wird eine Übereinstimmung von $\pm 10\%$ im Bereich von 100—1000 Å erzielt. (J. appl. Physics 16. 266. April 1945. Washington, D. C., U. S. Naval Res. Labor.)

V. BORRIES. 181

J. F. H. Custers, *Texturuntersuchung mit Elektronenstrahlen*. Nach einem kurzen Überblick über die Verwendung von Elektronenstrahlen zur Unters. dünner Schichten wird als Beispiel die Unters. der Textur von Al-Spiegeln besprochen, die durch Aufdampfen von Al auf kalten oder bis 200° erwärmten Glaswänden erhalten worden waren. Aus den Aufnahmen ergab sich, daß die Rhombendodekaederflächen der Al-Kristalle vorzugsweise parallel zur Spiegelfläche stehen. Dieselbe Textur wurde auch gefunden bei Al-Schichten, die auf Mo von 220° aufgedampft u. dann im Vakuum auf 600° erhitzt wurden. (Philips' techn. Rdsch. 7. 178—81. 1942.)

GOTTFRIED. 181

E. Kinder, *Das Jochlinsen-Kombinationsübermikroskop für Durchstrahlungs- und Selbststrahlungsaufnahmen*. Vf. bezeichnet das von ihm gebaute Gerät als Jochlinsen-Kombinationsübermikroskop, weil es mit magnet. Jochlinsen arbeitet u. sowohl als Emissions- wie auch als Durchstrahlungsübermikroskop verwendet werden kann. Bekanntlich tritt bei den Jochlinsen ein äußeres Feld auf, das der Vf. nutzbar macht: An der Bildseite des Objektivs u. an der Dingseite des Projektivs ist je ein Eisenrohr angebracht. Diese beiden Eisenrohre nähern sich einander bis auf einen mäßigen Spalt, in dem eine weitere Linse, das Zwischenprojektiv, entsteht, deren Brechkraft sehr verschieden ist, je nachdem das Projektiv in gleicher Richtung erregt ist wie das Objektiv oder in entgegengesetzter Richtung. Auf diese Weise gelingt allein durch Stromregelung ohne Auswechslung von Polschuhen u. ohne Drehung des Endbildes u. ohne Bildformatbeschränkung eine Änderung des Endbildmaßstabes ca. um eine Zehnerpotenz. — Eine Anzahl

von Bildern zeigt Anwendungsbeispiele des Gerätes aus der Emissionsmikroskopie u. der Durchstrahlungsmikroskopie. Das Auflösungsvermögen bei letzteren wird zu 5μ angegeben. (Z. Physik 122. 192—208. 9/3. 1944. Forschungsinst. der AEG.)

V. BORRIES. 181

R. Daudel und M. Halssinsky, Oxydoreduktion; Elektronenverschiebung und Valenz. Oxydoreduktionsprozesse brauchen nicht immer mit Elektronenverlust bzw. Elektronenaufnahme u. damit mit einem Valenzwechsel verknüpft zu sein. So treten z. B. bei der Bldg. von Peroxyden, Persäuren u. Persalzen Oxydationen ohne Valenzänderung u. Elektronenverlust, sondern nur Elektronenverschiebung ein, während andererseits bei manchen Valenzänderungen es sich um keine Oxydoreduktionserscheinungen handelt, wie z. B. bei der Bldg. von Natriumformiat aus Natronlauge u. Kohlenoxyd. Der Kohlenstoff in letzterem u. im Formiat besitzt jeweils den gleichen Oxydationsgrad. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 970—72. Okt./Dez. 1945. Paris, Radiuminst.) WALTER SCHULZE. 182

D. D'Eustachio und Selma Blazer Brody, Spontane, zeitabhängige Veränderungen bei kristallinen Substanzen. Frisch gebrochene kristalline Stoffe verändern sich innerhalb der ersten Stunden. Die Erscheinung kann als ein Weiterbrechen betrachtet werden. Es wurden röntgenograph. Unterss. an sehr fein gepulvertem *Adular* durchgeführt. Die Aufnahmen der frisch zerkleinerten Substanz zeigten gegenüber den nach mehreren Stdn. erhaltenen zwar keine anderen, aber bedeutend weniger Interferenzen. Die Verss. wurden auch mit anderen Materialien wiederholt. Man nimmt an, daß hierbei vor allem Oberflächeneffekte eine Rolle spielen. (Physic. Rev. [2] 65. 348. 1/15. 6. 1944. Brooklyn Polytechnic Inst.) E. REUBER. 190

D. D'Eustachio und S. B. Brody, Das Abbrechen von Quarz-Einkristallen. Werden Quarz-Einkristallblättchen der Dicke 100μ durch Ätzen dünner gemacht, so zeigen LAUE-Aufnahmen, daß bei einer Dicke von 25μ ein polykristalliner Zustand besteht. Vff. glauben, daß der Übergang durch die Bldg. einer Oberflächenschicht eingeleitet wird, wie sie früher von ihnen beschrieben wurde (vgl. J. opt. Soc. America 35. [1945.] 544). Wenn das der Fall ist, dann sollte der Effekt zeitabhängig sein. Es wurde jedoch noch keine Herstellungsmeth. gefunden, die so rasch arbeitet, daß die Zeitabhängigkeit bewiesen werden könnte. (Physic. Rev. [2] 69. 256. 1/15. 3. 1946. Biley Electric Co.)

SCHUBERT. 190

D. B. Langmuir, Kristallflächenentwicklung beim Erhitzen von Tantal mit Gleichstrom. Tantalstreifen von 25μ Dicke wurden im Vacuum mehrere Stdn. lang mit Gleichstrom auf 2100°K erhitzt. Die Oberflächen der Streifen werden durch diese Behandlung stark gefurcht, wobei der Abstand zweier benachbarter Furchen ca. $0,01 \text{ mm}$ beträgt. Entgegengesetzte Seiten des gleichen Kristallkorns zeigen gewöhnlich sehr verschied. Oberflächenstrukturen. Bei Wechselstromheizung bleiben die Oberflächen spiegelglatt. Zwölf Kristallkörner wurden röntgenograph. u. opt. untersucht. Die opt. Reflexionen kommen von Oberflächen, die meist innerhalb von 5° mit Atomebenen mit niedrigen Indices, (110) , (211) u. (100) , zusammenfallen. Welche Ebenen im Einzelfall auftreten, hängt von der Orientierung der Kristallachsen u. von der Stromrichtung ab. (Physic. Rev. [2] 61. 739. 1/15. 6. 1942. RCA Res. Labors. Inc.)

FAESSLER. 190

Maurice L. Huggins, Photographie von Kristallstrukturen. Im großen u. ganzen inhaltlich ident. mit der C. 1945. II. 1712 referierten Arbeit. (J. chem. Physics 12. 520. Dez. 1944. Rochester, N. Y., Eastman Kodak Co.)

GOTTFRIED. 195

S. C. Sirkar und J. Gupta, Über die neuen Beugungsmaxima in Lauephotographien. RAMAN u. NILAKANTAN (C. 1940. II. 725) hatten einen neuen Typ von Röntgenreflexion mit Änderung der Wellenlänge auf LAUE-Diagrammen der Diamanten bei Verwendung von Cu-Strahlung beobachtet, wenn der einfallende Strahl nahezu parallel der dreizähligen Achse des Kristalls verlief. Die neuen Röntgenreflexe liegen sehr nahe bei den LAUE-Beugungsmaxima der (111) -Ebenen; ihre Intensität erwies sich als abhängig von dem Glanzwinkel, der von den Röntgenstrahlen mit diesen Ebenen gebildet wird. Der Ursprung dieser neuen Reflexionen war von RAMAN u. NILAKANTAN (Proc. Ind. Acad. Sci. 11. [1940.] 379) gedeutet worden als Folge von Reflexionen von dynam. Streifungen, welche einen Netzebenenabstand ident. mit denen der (111) -Ebenen haben, wobei diese Streifungen passend orientiert sind für eine BRAGG-Reflexion durch den Einfl. der einfallenden Röntgenstrahlen auf die charakterist. Schwingung des Gitters. Von ZACHARIASEN (C. 1941. I. 620) war hierzu eine Theorie entwickelt worden, nach der diese neuen Reflexionen durch eine diffuse Streuung infolge therm. Schwingungen bedingt sind. Eine geometr. Unters. der beiden Theorien durch Vff. führten zu dem Ergebnis, daß die experimentellen Beobachtungen nur durch die Theorie von ZACHARIASEN befriedigend erklärt werden können. (Proc. nat. Inst. Sci. India 6. 705—12. 16/12. 1940. Calcutta, Univ. Col. of Sci., Palit Labor. in Phys.)

GOTTFRIED. 195

John D. Orndoff, *Kristallstruktur des Tellurs*. Ergebnisse bei Messungen von HALL-Effekt, Thermoeffekt u. elektr. Widerstand schienen darauf hinzudeuten, daß 2 kristalline Modifikationen des Te existieren, deren Mengenverhältnis von der Temp. abhängt. Um zu entscheiden, ob diese Erklärung der Temperaturanomalien der elektr. Daten richtig ist, wurde die Kristallstruktur in Abhängigkeit von der Temp. röntgenograph. untersucht. Dabei ließen sich weder 2 Modifikationen noch besondere Änderungen der Gitterparameter im Bereich von -192 bis $+160^{\circ}$ feststellen. Im Vakuum auf Glas aufgedampftes Te zeigte 2 Schichten; die das Glas berührende war homogen u. metall., während die darüber liegende schwarz u. rußartig aussah. Beide ergaben bei röntgenograph. Unterss. die üblichen Te-Diagramme. Elektronenbeugungsaufnahmen zeigten bei der metall. Schicht diffuse Ringe; bei der rußartigen erhielt man scharfe Linien, die auf eine Orientierung der Krystallite in eine Vorzugsrichtung hinweisen. (Physic. Rev. [2] 65. 348. 1/15. 6. 1944. Purdue Univ.) E. REUBER. 195

F. C. Blake, *Genauere Indizierung der α -Quarzebenen nach Pulveraufnahmen*. α -Quarz wurde mit K_{α} -Strahlung von Fe, Cu u. Mo in Kameras verschied. Radien untersucht; bei der Berechnung wurden mehrere Korrekturfaktoren angebracht. (Physic. Rev. [2] 69. 703. 1/15. 6. 1946. Ohio State Univ.) E. REUBER. 195

Elizabeth Armstrong, *Beziehung zwischen Verdunkelung durch Röntgenbestrahlung und der Beständigkeit der Zwillingbindung bei Quarz*. Es besteht eine feste Beziehung zwischen dem Betrag der Verdunkelung, der in mit Röntgenstrahlen bestrahlten Quarzplatten auftritt, u. der Beständigkeit, mit der elektr. Zwillingbindungen auftreten, wenn der Quarz über seinen Umwandlungspunkt (bei $573 \pm 1^{\circ}$) hinaus erwärmt u. wieder abgekühlt wird. Nach dieser Behandlung erlangten nur 33% von 45 untersuchten Quarzen ihre ursprüngliche Orientierung wieder. Die Ursache für die bei den restlichen Quarzplatten auftretenden Änderungen, die sich durch mehr oder weniger starke Verfärbung ausdrückt, ist höchstwahrscheinlich in Verunreinigungen oder Gitterfehlern oder beiden zu suchen. (Physic. Rev. [2] 68. 282. 1/15. 12. 1945. Bell Telephone Labors.) A. KUNZE. 195

Marritt L. Kronberg und David Harker, *Die Kristallstruktur des Hydrazindifluorids*. Die ein Formelgewicht enthaltende rhomboedr. Elementarzelle des Hydrazindifluorids hat die Gitterkonstanten $a = 5,43 \text{ \AA}$ u. $\alpha = 38^{\circ} 10'$. D.: $\rho = 1,46 \text{ g/cm}^3$; Raumgruppe $D_{3d}^5 - R\bar{3}m$. Die Parameter u für N u. v für F wurden auf Grund der beobachteten Intensitätsverhältnisse ermittelt. Die bestimmten Atomlagen entsprechen einem Transhydrazinon, das gerade Wasserstoffbindungen zu den an den Ecken eines gestreckten Oktaeders sitzenden F-Ionen bildet. Jedes Fluorion besitzt 3 H-Bindungen zu verschied. Hydrazinonen u. bringt so die Oktaeder in kontinuierliche Schichten. Durch die Anordnung dieser Schichten innerhalb der Gesamtstruktur kommt jedes N-Atom mit einem „extra“-F-Ion in Berührung; N besitzt hier also die Koordinationszahl 5. Der N-N-Abstand von $1,42 \text{ \AA}$ bzw. der N-H...F-Abstand von $2,62 \text{ \AA}$ zeigt, daß jedes Atom im Hydrazinon nahezu $\frac{1}{4}$ einer positiven Einheitsladung trägt. Dieses Ergebnis wird mit den bekannten Regeln (PAULINGs Regel über benachbarte Ladungen) verglichen u. diskutiert. (J. chem. Physics 10. 309—17. Juni 1942. Baltimore, Md., John Hopkins Univ., Remsen Chem. Labors.) PLIETH. 195

Arthur V. Tobolsky, *Feste Lösungen von Alkalihaliden*. Röntgenunterss. fester Lsgg. von Alkalihalidpaaren mit gemeinsamem Ion bei Zimmertemp. u. bei 550° zeigen, daß diese Paare in drei Gruppen geteilt werden können je nach der prozentualen Abweichung δ ihrer Gitterkonstanten. Für δ -Werte kleiner als 6% ist die Mischbarkeit bei Zimmertemp. vollständig, für δ -Werte zwischen 6 u. 13% ist die Mischbarkeit vollständig bei 550° . Für δ -Werte oberhalb 13% ist die Mischbarkeit bei 550° nicht vollständig. Mit Hilfe der BOERNschen Theorie der Ionengitter, der freien Mischungsenergie sowie des VEGARDschen Gesetzes wird eine Näherungstheorie der Phasengrenzkurve dieser festen Lsgg. hergeleitet. Für ein typ. Alkalihalid mit einer elektrostat. Energie von 180 kcal/Mol beim absol. Nullpunkt lautet die Gleichung dieser Kurve $9\delta^2/T(1-2x) + \ln x - \ln(1-x) = 0$, wo x den Molenbruch einer Komponente bedeutet. Die Temp., oberhalb welcher die Mischbarkeit vollständig ist, ist gegeben durch $T = 4,5\delta^2$. Die Mischungswärme ist angenähert $= -9\delta^2 \text{ cal}$. Die Voraussagen dieser Theorie sind in guter Übereinstimmung mit obigen Experimentalergebnissen. (J. chem. Physics 10. 187—92. März 1942. Princeton, N. J., Univ.) SCHUBERT. 195

Aksel Tovborg Jensen, *Die Kristallstruktur von $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$* . Nach früheren Verss. des Vf. (C. 1943. I. 1750) u. von NÁRAY-SZABÓ u. K. SASVÁBI (C. 1937. II. 2794) wird die Struktur des $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u. mit Hilfe von Röntgenionometeraufnahmen, Einkrystallaufnahmen u. DEBYE-SCHERRER-Pulverdiagrammen endgültig festgelegt. Sie ist durch 15 voneinander unabhängige Parameter bestimmt. Mit Hilfe von PATTENSON- u. BRAGG-FOURIER-Analyse nach geschätzten u. photometr. ermittelten Inten-

sitäten können die Ba-Punktlagen ziemlich genau festgelegt werden. Die Cl-Punkt-lagen ergeben sich etwas weniger genau durch BRAGG-Analyse. Die O-Punkt-lagen werden nach den Ergebnissen eines FOURIER-Diagramms unter Berücksichtigung möglicher Koordination u. Raumbeanspruchung festgelegt. Die Einfügung der beiden O-Atome ist eindeutig nur in einer Weise durchführbar. Die Struktur besteht aus $(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_n$ -Schichten parallel 010; jedem Cl u. jedem O sind 2 Ba benachbart, jedes Ba ist von 4 Cl u. 4 O umgeben, die sich um das Ba eng zusammendrängen. Strukturunterschiede zwischen $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u. dem schon bekannten $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden diskutiert, die bereits in der Arbeit von NÁRAY-SZABÓ u. SASVÁRI bestimmten Gitterkonstanten revidiert. Die Punkt-lagen der einzelnen Gitterbausteine im rechtwinkligen Koordinatensyst. sind angegeben; die Auswertung der Röntgenaufnahmen ist in Tabellen zusammengefaßt. (Kgl. danske Vidensk. Selsk., math. fvsiske Medd. 22. Nr. 3. 1—22. 12/6. 1945. Kopenhagen, Royal Veterinary and Agric. Coll., Chem. Labor.) WEIGEL. 195

Helen D. Megaw, *Kristallstruktur von Barium-Titan-Oxyd und anderen Doppeloxyden vom Perovskittyp.* (Vgl. RUSHMAN u. STRIVENS, Trans. Faraday Soc. 42A. [1946.] 231) Substanzen der Formel $A^{2+}B^{4+}O_3$ müssen für die Ausbildg. einer idealen (kub.) Perovskitstruktur die Beziehung $R_A + R_O = 2(R_B + R_O)$ zwischen den Ionenradien erfüllen. Wenn R_A bei gegebenen R_B u. R_O zu klein ist, tritt in bezug auf das kub. Gitter eine monokline Verzerrung auf (mit Verdoppelung der Ecken der Elementarzellen), die genau genommen orthorhomb. Symmetrie bedeutet. Das gilt für CaTiO_3 , CaSnO_3 , CaZrO_3 u. CdTiO_3 . Dagegen ist bei BaTiO_3 das Ba^{2+} -Ion zu groß, was einen abnorm großen Ti-O-Abstand zur Folge hat, so daß das Ti-Ion zwischen den O-Ionen große Bewegungsfreiheit erhält. Die gefundene tetragonale Deformation des Gitters ist aus ster. Gründen allein nicht verständlich, so daß eine Mitwrkg. direkter Bindungen des Ti-Ions neben den vorherrschenden Ionenkräften anzunehmen ist. Bei 120° besitzt BaTiO_3 einen λ -Punkt, bei welchem Übergang zum kub. Gitter stattfindet u. die Wirksamkeit der direkten Bindungen verschwindet. Die Gitterkonstanten gehen beim λ -Punkt kontinuierlich in diejenige des kub. Gitters über; dagegen zeigt der Verlauf des Ausdehnungskoeff. eine Spitze oder eine Diskontinuität. Die Temperaturabhängigkeit des Achsenverhältnisses unterhalb Zimmertemp. weist darauf hin, daß unterhalb -183° noch einmal ein Übergang in ein kub. Gitter stattfindet. Anschließend werden einige Beobachtungen an einzelnen Kristalliten am Umwandlungspunkt mitgeteilt. (Trans. Faraday Soc. 42A. 224—31. 1946. Surrey, Mitcham Junction, Philips Lamps Ltd., Material Res. Labor.) E. FISCHER. 195

Selma Blazer Brody, *Eine Röntgenstrahluntersuchung der Struktur des Bleichromates.* Die von BRILL (Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. 77. [1931.] 506) u. a. erhaltenen Strukturdaten konnten bestätigt werden. PbCrO_4 ist monoklin mit $a = 7,10 \text{ \AA}$; $b = 7,40 \text{ \AA}$; $c = 6,80 \text{ \AA}$; $\beta = 102^\circ 27'$. Die zur Raumgruppe $C_{2h}^2-P2_1/n$ gehörende Zelle enthält 4 Formelgewichte. Zur Parameterbest. wurden PATERSON- u. FOURIER-Analysen durchgeführt mit folgenden Ergebnissen; Pb: $x = 0,220$; $y = 0,150$; $z = 0,400$; Cr: $x = 0,215$; $y = 0,150$; $z = 0,896$. Die O-Lagen können nicht einwandfrei angegeben werden. Versuchsweise wurde angenommen, daß die Pb-Ionen von fast tetraedr. Chromat-Radikalen umgeben sind. Die Koordinationszahl der O-Atome um Pb scheint 8 oder mehr zu sein. — Vf. geht noch kurz auf die Photoleitfähigkeit u. die Photoschwärzung des PbCrO_4 ein u. zeigt, daß diese Eig. nicht von der Ionenwanderung durch ein perfektes Gitter herrühren können (was einem Zusammenbruch der Chromatgruppen u. darum des Gitters als Ganzem entsprechen würde), sondern durch Löcherwanderung über Fehlordnungsstellen möglich gemacht werden. (J. chem. Physics 10. 650—52. Okt. 1942. Bryn Mawr, Pa., Bryn Mawr Coll., Dep. of Physics.) PLIETH. 195

Giulio Racah, *Die Struktur von $\text{Mo}(\text{CN})_6^{4-}$.* Die Struktur von $\text{Mo}(\text{CN})_6^{4-}$ wird gruppentheoret. behandelt. Die acht Bindungen sind nicht gleichwertig, sondern bestehen aus zwei Reihen von je vier annähernd äquivalenten Bindungen. Übereinstimmend mit diesem experimentellen Befund werden Symmetrie, Bindungskräfte u. Winkel ermittelt. (J. chem. Physics 11. 214. April 1943. Jerusalem, Palestine, Hebrew Univ.)

SCHOENECK. 195

H. Nowotny und K. Schubert, *Die Kristallstruktur von Ni_3Sn_4 .* Röntgenograph. bestimmt wurde die Kristallstruktur der Phase Ni_3Sn_4 ; sie kryst. bei Anwesenheit von Sn prim. in dünnen Blättchen nach (100). Der monokline Elementarkörper hat die Abmessungen $a = 12,20$, $b = 4,055$, $c = 5,215 \text{ \AA}$, $\beta = 105^\circ 2'$; die Zelle enthält zwei Formelgewichte. Raumgruppe C_{2h}^3 . In der Zelle liegen 2 Ni in 000, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$, 4 Ni, 4 Sn_I u. 4 Sn_{II} in $(000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0) + x0z$; mit $x_{\text{Ni}} = 0,220$, $x_{\text{Ni}} = 0,350$, $x_{\text{SnI}} = 0,428$, $z_{\text{SnI}} = 0,675$, $x_{\text{SnII}} = 0,180$ u. $z_{\text{SnII}} = 0,800$. Die Struktur ist sehr ähnlich der von Ni_3Sn_2 , das im teilweise aufgefüllten NiAs-Typ kristallisiert. (Naturwiss. 32. 76. Febr./März 1944. Stuttgart, KWI für Metallforschung.) GOTTFRIED. 195

G. v. Raynor und K. Little, *Die Konstitution der aluminiumreichen Aluminium-Chrom-Mangan-Legierungen*. Die mkr. beobachteten Bestandteile sind: die prim. feste α -Lsg. $MnAl_6$, eine tern. Verb. G u. die Θ -Phase, welche basiert auf der bin. Al-Cr-Zwischenphase $CrAl_7$, jedoch viel Mn in fester Lsg. enthält. Bei Temp. oberhalb von 590° befinden sich in den festen Legierungen nur die α -, $MnAl_6$ - u. Θ -Phase im Gleichgewicht. Unter 590° ist die tern. Verb. G auch im Gleichgewicht mit der α -Phase. Die Geschwindigkeit zur Erlangung der Gleichgewichtseinstellung ist sehr klein, u. einige der untersuchten Legierungen waren selbst nach langzeitigen Wärmebehandlungen nicht völlig im Gleichgewicht. Chem. Analysen u. Prüfung mit Röntgenstrahlen von Kristallen aus Legierungen die im halbfl. Gebiet von 680° geglüht waren, zeigen, daß bei dieser Temp. die an Al angereicherte Fl. im Gleichgewicht nicht nur mit $MnAl_6$ u. der Θ -Phase, sondern auch mit einer η -Phase tritt, welche basiert auf der bin. Al-Cr- η -Phase u. mehr Mn als die Θ -Phase enthalten kann. Die feste Lsg. von Mn in $CrAl_7$ geht so vor sich, daß 3 Mn-Atome 2 Cr-Atome ersetzen bis zu einer Grenze, die etwa der Formel $Cr_{0,55}Mn_{0,52}Al_7$ bei 680° u. $Cr_{1/3}MnAl_7$ bei der tern. eutekt. Temp. entspricht. Bei 680° kann fast das gesamte Cr in der bin. η -Phase durch Mn ersetzt werden. Die α -, $MnAl_6$ - u. Θ -Phase werden durch eine tern. eutekt. Rk. bei $657,7^\circ$ gebildet, die nur wenig unter den Temp. der beiden bin. Umwandlungen liegt. Die η -Phase bleibt im Gleichgewicht mit der Al-reichen Fl. fast bis zur eutekt. Temp. u. kryst. als ein prim. Bestandteil über einen weiten Bereich der Zusammensetzung. Das prim. α -u. prim. $MnAl_6$ -Feld werden eingeschnürt. (J. Inst. Metals 71. 493—524. 1945. Oxford, Inorgan. Chem. Labor.) HOCHSTEIN. 197

A₇. Gleichgewichte. Kinetik.

George W. Watt, William B. Leslie und Thomas E. Moore, *Flüssig-Ammoniak-Forschung*. Vff. bringen eine Literaturübersicht über Rkk. in fl. Ammoniak für das Jahr 1941. An Hand von 97 Literaturzitaten werden die wesentlichen, im Jahre 1941 auf diesem Gebiet erzielten Fortschritte beschrieben. Die Übersicht, in der auch auf die theoret. Grundlagen einzelner Rkk. eingegangen wird, behandelt physikal.-chem. Unterr. von Lsgg. in fl. Ammoniak u. anorgan. u. organ. Reaktionen. Eine Patentübersicht wird gebracht. (Chem. Reviews 31. 525—36. Dez. 1942. Austin, Texas, Univ. of Texas, Dep. of Chem.) NOWOTNY. 224

T. Iredale, *Rückblick auf die Entwicklung der Photochemie*. Histor. Übersicht mit kurzer Erwähnung der techn. Anwendungsmöglichkeiten. (Nature [London] 154. 326—27. 9. 9. 1944. Sydney, Univ.) KIRSCHSTEIN. 226

Marcel Vanpée, *Untersuchungen über die Photolyse von Ammoniak*. Die relative Ausbeute Φ_r der photochem. Zers. von NH_3 unter Verwendung von Hg-Licht (Wellenlänge bis 1850 \AA , ohne Resonanzlinie 2537 \AA) wurde in Abhängigkeit von folgenden Versuchsbedingungen untersucht: NH_3 -Druck $P = 0,2\text{--}88 \text{ cm Hg}$, relative Lichtintensität $J_r = 0,0156\text{--}1$, Temp. $\vartheta = 20\text{--}197^\circ$, Anwesenheit von Fremdgasen (N_2 , He, Ar, H_2 u. D_2) u. Versuchsdauer $t = 0\text{--}71 \text{ Std.}$; ferner wurden die Schichtdicken, das Vol. des Reaktionsgefäßes u. der Abstand zwischen Reaktionsgefäß u. Lichtquelle variiert. Von den zahlreichen Ergebnissen seien genannt: Φ_r fällt unterhalb $P = 10 \text{ cm}$ mit P stark ab; bei $P = 10$ ist $\Phi_r = 1,0$, steigt dann mit zunehmendem P etwas an (bis ca. 1,12), um schließlich oberhalb $P = 20$ wieder auf 1,0 abzufallen. Für die in () genannten ϑ -Werte beträgt Φ_r 1,0 (20°), 1,05 (63), 1,4 (118), 1,83 (159) u. 2,35 (197). Die Abhängigkeit von Φ_r von J_r ist um so stärker, je niedriger P ; z. B. fällt Φ_r zwischen $J_r = 1$ u. 0,0156 von 1,0 auf 0,42 für $P = 0,93$, von 1 auf 0,72 für $P = 14$, von 1 auf 0,95 für $P = 43,5$. Zusatz von He erniedrigt Φ_r um 6%, N_2 u. Ar sind ohne Einfluß. H_2 u. D_2 erniedrigen Φ_r stark, z. B. ist, je für 20° u. $P = 6,7 \text{ cm}$, $\Phi_r = 1$ ohne H_2 , 0,78 für $P_{H_2} = 7,55$, 0,535 (17,3), 0,290 (39,8) u. 0,155 (57); bei Zusatz von D_2 ($P_{D_2} = 32$, $P = 6,6$) fällt Φ_r um 30%. Beim Übergang von 20 auf 100° wird der H_2 -Einfl. auf Φ_r etwa dreimal grösser (z. B. $P = 20$, $P_{H_2} = 20$, $\Phi_r = 0,80$ bei 20° , aber 0,29 bei 100°). Die Ergebnisse lassen sich für $P > 30 \text{ cm}$ nach folgendem Schema darstellen: $NH_3 + h\nu \rightarrow NH_2 + H$; $2 NH_2 \rightarrow N_2H_4$; $N_2H_4 + H \rightarrow NH_3 + NH_2$; $2 NH_2 \rightarrow N_2 + 2 H_2$; $2 H + M \rightarrow H_2 + M$, wo M irgendein Mol. im Gasraum bedeutet. Bei erhöhter Temp. findet auch die Rk. $N_2H_4 \rightarrow N_2 + 2 H_2$ statt; die Temperaturabhängigkeit von Φ_r läßt sich so quantitativ zwischen 20 u. 200° beschreiben. Bei Anwesenheit von H_2 bzw. D_2 kommen zu obigem Schema die Rkk. $NH_2 + H_2 \rightarrow NH_3 + H$ bzw. $NH_2 + D_2 \rightarrow ND_2 + D$ hinzu; daneben findet noch die Austausch-Rk. zwischen NH_3 u. D_2 unter Bldg. von ND_3 statt. Das Verh. unterhalb $P = 10$ wird auf Wandeinflüsse zurückgeführt. (Bull. Soc. chim. Belgique 53. 179—220. Dez. 1944. Louvain, Labor. Chim. Phys.) FUCHS. 226

W. B. Burford III und J. C. W. Frazer, *Die Vergiftung von Nickelhydrierkatalysatoren durch Wasserdampf*. Bei der Hydrierung von C_2H_4 über Ni-Katalysatoren wirken schon

sehr geringe Mengen Wasserdampf, die z. B. nach der O_2 -Entfernung aus dem H_2 oder C_2H_4 bei der Verbrennung über Pt-Asbest oder Ni in den Gasen zurückbleiben, vergiftend auf Ni. Experimentell wurde festgestellt, daß bei einem Wasserdampfdruck von $3 \cdot 10^{-4}$ mm bereits Vergiftung eintritt. Der Katalysator kann aber durch Erhitzen in trockenem H_2 reaktiviert werden. (J. Amer. chem. Soc. 67. 331—32. Febr. 1945. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ., Chem. Labor.)

FREE. 227

W. B. Burford III und **J. C. W. Frazer**, *Entstehung eines Giftes für Nickelkatalysatoren bei der Sauerstoffabsorption mit Fieserscher Lösung* (s. vorst. Ref.) Die Entfernung von O_2 aus C_2H_4 kann mit alkal. $KHCO_3$ -Lsg. (FIESSERSche Lsg. Nr. 2) (I) erfolgen. Derartig behandeltes C_2H_4 läßt sich nicht über Ni-Katalysatoren hydrieren. Es wurde festgestellt, daß O_2 mit I CS_2 bildet, der zur Katalysatorvergiftung führt. (J. Amer. chem. Soc. 67. 341—42. Febr. 1945.)

FREE. 227

B. Anorganische Chemie.

James F. Black und **Hugh S. Taylor**, *Gleichgewicht in Tritium enthaltenden Wasserstoff-Wasser-Systemen*. Unter der Annahme, daß die Moleküleigg. nur durch die verschied. M. der Isotopen beeinflusst werden, hat LIBBY (vgl. C. 1946. I. 2192) die Gleichgewichtskonstante der Rk. $HT + H_2O \rightleftharpoons H_2 + HT O$ berechnet. Im Temperaturbereich von 289—576° K wird nun die Gleichgewichtskonstante in gasförmiger Phase mit platinierter Aktivkohle als Katalysator gemessen u. in Übereinstimmung mit den Werten von LIBBY gefunden. Die Messung der Konstanten erfolgt nach Gleichgewichtseinstellung durch Ermittlung der β -Aktivität des Wasserstoffs u. des Wasserdampfes. Die Gleichgewichtskonstante ergibt sich zu $\log K = 0,292 \log T + 336,5/T - 1,055$, die freie Energie zu $\Delta F^0 = +4,83 T - 1,34 T \log T - 1540$, die Enthalpie zu $\Delta H^0 = 0,58 T - 1540$, die Entropie zu $\Delta S^0 = 1,34 \log T - 4,25$. Für die Änderung der Nullpunktenenthalpie werden $\Delta H_0^0 = -1540 \pm 160$ cal/Mol angegeben. Die Übereinstimmung der theoret. u. experimentellen Werte erweist, daß die im Mol. wirksamen Kräfte von der Kernmasse unabhängig sind u. daß die verschied. Moleküleigg. lediglich von der Bewegung einer unterschiedlichen M. im gleichen Kraftfeld herrühren. (J. chem. Physics 11. 395—402. Sept. 1943. Princeton, N. J., Univ.)

SCHÜTZA. 238

Georges Boh, *Untersuchungen über die Herstellung wasserfreier Nitrate*. Zur Darst. der wasserfreien Nitrate, die gegen Pyrolyse sehr empfindlich sind, werden eine Reihe von „Nitrationsstoffen“ für das Metall oder Metalloxyd erprobt. Fl. oder gasförmiger NO reagiert mit red. Cu, unter Bldg. von Cu_2O , u. setzt sich auf diesem ab. Durch längere Einw. von NO entsteht schließlich in geringer Ausbeute das Nitrat. N_2O_3 reagiert langsam mit CuO u. PbO , wenn diese Oxyde unter 120° dargestellt u. getrocknet worden sind. CuO bildet die Additionsverb. $CuNO_3 \cdot NO_2$; PbO setzt sich zu $Pb(NO_3)_2$ um. Fl. NO bildet mit $CuCl_2$ u. KCl die entsprechenden Nitrate; dabei entsteht $CuNO_2$ mit 1wertigem Cu. NO wandelt Cu-Pulver in Ggw. von N_2O_3 in $Cu(NO_3)_2$ um, das dann NO bindet, so daß schließlich $Cu(NO_3)_2 \cdot NO$ entsteht. $CH_3CO \cdot NO_2$ setzt sich mit PbO , MgO u. CuO bei 15° in einigen Std. vollständig zu $Pb(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$ u. $Cu(NO_3)_2$ um. CH_3CONO_2 ist ein bes. wirksamer Nitrationsstoff für die Metalloxyde. (Ann. Chimie [11] 20. 421—43. Juli/Aug. 1945. Strassburg, Inst. de Chim., Labor de Chim. Minérale; Clermont-Ferrand u. Paris, Univ., Labor. de Chim.)

WESLY. 243

W. S. Hutchinsson und **R. I. Derby**, *Darstellung kleiner Mengen von Chlordioxyd*. Die Darst. auf nassem Wege hat den Nachteil, daß infolge der Löslichkeit von ClO_2 in H_2O die Best. der erzeugten Menge nicht ohne weiteres möglich ist. Es werden 3 Methoden angegeben, die auf der Rk. zwischen gasförmigem Cl_2 u. festem $NaClO_2$ basieren ($Cl_2 + 2 NaClO_2 \rightarrow 2 ClO_2 + 2 NaCl$). 1. Eine App. zur Erzeugung von ca. 0,1 g ClO_2 wird beschrieben. Cl_2 wird im Überschuß auf die berechnete Menge $NaClO_2$ angewandt, so daß das gebildete ClO_2 neben Luft oder einem inerten Gas noch Cl_2 enthält. 2. Für etwas größere Mengen wird eine abgemessene Menge Cl_2 mit überschüssigem $NaClO_2$ zur Rk. gebracht. Das ClO_2 ist chlorfrei. 3. Eine App. für ein kontinuierliches Verf. wird angegeben. Für alle Methoden wird empfohlen, wegen Explosionsgefahr den Partialdruck des ClO_2 unter 30 mm Hg zu halten. (Ind. Engng. Chem. 37. 813—15. Sept. 1945. Minneapolis, Minn., General Mills, Inc.)

ROTH. 247

J. E. Ricci, *Die Systeme $NaClO_3$ - $NaBr$ - H_2O , $NaClO_3$ - NaJ - H_2O und $NaClO_3$ - $NaNO_3$ - H_2O bei 25°*. Unters. der drei Systeme ergab, daß keins der vorhandenen Salzpaare Doppelsalze oder feste Lsgg. bildet. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1015—16. Juni 1944. New York, N. Y., Univ., Dep. of Chem.)

GOTTFREID. 247

John E. Ricci und **Jack J. Aleshnick**, *Das ternäre System Silberbromat-Natriumbromat-Wasser*. Untersucht wurde das Syst. $AgBrO_3$ - $NaBrO_3$ -W. bei 25° u. zum Teil bei 50 u. 5°. Die Unterss. bei 25° ergaben das Auftreten der Verb. $AgBrO_3 \cdot NaBrO_3$, welche mit $AgBrO_3$

eine kontinuierliche Reihe von festen Lsgg. bildet. NaBrO_3 bildet ebenfalls eine feste Lsg. mit einem Geh. bis zu 2,5–3% AgBrO_3 . Aus den Unterss. kann geschlossen werden, daß AgBrO_3 bei der Fällung in Ggw. von Na-Ion u. bes. in Ggw. von überschüssigem BrO_3 -Ion stets mit NaBrO_3 verunreinigt ist. Reines AgBrO_3 erhält man nur durch sehr häufiges Umkristallisieren. Dieser Einfl. des NaBrO_3 ist wahrscheinlich auch der Grund, weshalb die Angaben über die Löslichkeit von AgBrO_3 so widersprechend sind. Die Löslichkeit von reinem AgBrO_3 in W. bei 25° wurde zu 0,204% bestimmt. (J. Amer. chem. Soc. 66. 980–83. Juni 1944. New York, N. Y., Univ., Dep. of Chem.) GOTTFRIED. 248

J. E. Ricci und S. H. Smiley, *Das ternäre System Bariumbromat–Bariumchlorat–Wasser bei 25°*. Unters. des Syst. $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ – $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ – H_2O bei 25° ergab die Bldg. einer kontinuierlichen festen Lsg. der Monohydrate der beiden Salze. Hierdurch lassen sich die Schwierigkeiten der analyt. Best. von Bromat in Ggw. von Chlorat durch Fällung mit einem Überschuß von Ba-Salz, wie z. B. BaCl_2 , erklären. Das Syst. gehört zum Typ II der ROOZEBOOMschen Klassifizierung von festen Lsgg., da die Abweichungen der Verteilungskurve von der Idealität positiven Charakter besitzen. Die Verteilungskonstante für die beiden isomorphen Salze zwischen ihren wss. Lsgg. u. der gesätt. festen Lsg. wurde zu $\log K = 2,0$ gefunden in guter Übereinstimmung mit dem aus den getrennten Löslichkeiten der beiden Salze berechneten Wert. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1011–15. Juni 1944. New York, N. Y., Univ., Dep. of Chem.) GOTTFRIED. 248

F. Taradoire, *Reduktion von Bromaten mit Schwefel, Selen und Tellur*. Gemische von Bromat (K, Ba, Ag) mit S, Se oder Te sind instabil u. zers. sich schon bei n. Temperatur. Diese Zerss. gehören zur Klasse der Rkk. fester Stoffe bei niedriger Temperatur. Die Geschwindigkeit der Zers. steigert sich bis zur Explosion, wenn W. in irgendeiner Form u. in minimalster Menge vorhanden ist, wobei eine Reihe von Rkk. ausgelöst wird. H_2O gibt O an das Metalloid ab, gleichzeitig reduziert H das BrO_3^- zu Br^- nach: $\text{S} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2$; $3 \text{H}_2 + \text{KBrO}_3 \rightarrow \text{KBr} + 3 \text{H}_2\text{O}$. Im weiteren Verlauf der Zers. treten die Rkk. $2 \text{SO}_2 + \text{KBrO}_3 \rightarrow 3 \text{SO}_3 + \text{KBr}$ u. $2 \text{SO}_2 + 2 \text{KBr} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Br}_2 + \text{SO}_2$ auf. Im Falle des Se oxydiert das Br die H_2SeO_3 zu H_2SeO_4 , wobei sich ein Gleichgewicht einstellt nach $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{SeO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SeO}_4 + 2 \text{HBr}$. Die Aktivität nimmt in der Reihenfolge $\text{Se} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{Te}$ ab. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 445–50. April/Juni 1945.) FREE. 248

R. Audubert und Ch. Raetz, *Mechanismus der Kohlenstoffoxydation*. Die Oxydation des C verläuft unter 1500° nach: $4 \text{C} + 3 \text{O}_2 = 2 \text{CO} + 2 \text{CO}_2$, über 1500° nach $3 \text{C} + 2 \text{CO}_2 = 2 \text{CO} + \text{CO}_2$. Die 2. Rk. ist photogen u. emittiert UV-Licht im Gebiet von 2600 bis 2000 Å. Die Emission findet schon bei 1000° statt, da sich die 2. Rk. auch schon bei dieser Temp., wenn auch in geringem Umfang, abspielt. Die kinet. Unters. der C-Verbrennung zeigt, daß die 1. Rk. durch Stöße ausgelöst wird; die mit Hilfe der kinet. Gastheorie berechnete Stoßzahl ist der Zahl der in derselben Zeit verbrauchten O_2 -Moll. prakt. gleich. Die 2. Umsetzung ist eine Ketten-Rk., die unter Mitwrgk. aktivierter CO_2^* -Moll. abläuft. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 42. 40. 1945.) WESLY. 260

M. A. Bredig, *Hochtemperatur-Kristallchemie von $A_m\text{BX}_n$ -Verbindungen mit besonderer Berücksichtigung von Calciumorthosilicat*. Der Polymorphismus der $A_m\text{BX}_n$ -Verbb. wird prim. durch die Änderungen in der Stärke der A–X-Bindung in Abhängigkeit von der Temp. bestimmt. Die bevorzugte Lockerung der A–X-Bindung führt zu einer höheren Koordination von X um A bei steigenden Temperaturen. Durch Anwendung der Polarisationstheorie der Ionenbindung von FAJANS wird gezeigt, daß enantiotrope Umwandlungstemp. durch Substitution des A-Kations erhöht werden, wobei auch immer die relative Stärke der A–X-Bindung durch eine solche Substitution erhöht wird. Eine solche Zunahme in der Bindungsstärke wird erhalten, wenn entweder die Polarisation des X-Anions durch das A-Kation oder die des A-Kations durch das Anion durch eine solche Substitution vergrößert wird. Eine Erhöhung der enantiotropen Umwandlungstemp. mit zunehmender Größe des A-Kations ist auf die Verstärkung der A–X-Bindung durch erhöhte Polarisation des A-Kations im negativen Feld des Anions zurückzuführen. Als Beispiele hierfür werden angeführt die Alkalimetallsulfate mit Ausnahme von Li_2SO_4 . Das Maximum in der Anzahl von polymorphen Formen, die in homologen Gruppen von $A_m\text{BX}_n$ -Verbb. auftritt, kann dem Einfl. der Polarisation in der A–X-Bindung zugeschrieben werden. — *Merwinit*, der bisher als Verb. der Zus. $3 \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ angesehen worden ist, ist eher eine feste Lsg. von Mg_2SiO_4 in der α' -Form von Calciumorthosilicat. Er besitzt den Strukturtyp des K_2SO_4 mit CaO_8 - u. CaO_{10} -Koordination. Die Bldg. der β -Form des Calciumorthosilicates oberhalb 675° kann nicht durch einen Übergang von der CaO_8 -Koordination der γ -Form zu einer CaO_4 -Koordination erklärt werden. In der β -Struktur ist eine CaO_8 -Koordination zu erwarten, ähnlich der CaO_8 -Koordination in komplexen Mineralien. (J. phys. Chem. 49. 537–53. Nov. 1945. New York, N. Y., Vanadium Corp. of America, Applied Chem. Div.) GOTTFRIED. 261

G. Jander, H. Wendt und H. Hecht, *Über das Verhalten von Phosphortrichlorid und Diphosphortrioxyd in verflüssigtem Schwefeldioxyd gegenüber „basenanalogen“ Tetramethylammoniumsulfid und über ein Tetramethylammoniumsulfidmetaphosphit.* Manche Sulfite zeigen in fl. SO_2 entsprechend analogen Verbb. in „wasserähnlichen“ Lösungsmitteln, wie NH_3 oder HCN , amphoterer Charakter. So wird aus der Lsg. von AlCl_3 in fl. SO_2 durch das stärker „basenanaloge“ Tetramethylammoniumsulfid (I) zunächst $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3$ ausgefällt, das sich bei schnellem, weiterem Zusatz von I wieder löst: $2 \text{AlCl}_3 + 3 [(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{SO}_3 = \text{Al}_2(\text{SO}_3)_3 + 6 [(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}$ u. $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3 + 3 [(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{SO}_3 = 2 [(\text{CH}_3)_4\text{N}]_3[\text{Al}(\text{CO}_3)_3]$. Die Mol.-Verhältnisse dieser Gleichungen wurden — wie auch bei den späteren Verss. — durch konduktometr. Titrationen u. Rücktitrationen mit dem „Säurenanalogon“ SOCl_2 ermittelt. Gibt man zur farblosen Lsg. von PCl_3 in fl. SO_2 bei -40°I , so fällt P_2O_3 als flockiger Nd. aus: (1) $2 \text{PCl}_3 + 3 [(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{SO}_3 = \text{P}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_2 + 6 [(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}$. Diese Rk. kann zur Darst. von P_2O_3 dienen. Bei weiterem Zusatz von I löst sich das P_2O_3 unter Kldg. von Tetramethylammoniumsulfidmetaphosphit (II) wieder auf: (2) $\text{P}_2\text{O}_3 + [(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{SO}_3 + \text{SO}_2 = 2 [(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{PO}_3 \cdot \text{SO}_2]$. Die Leitfähigkeitskurve steigt bei Zugabe der ersten 3 Moll. I (1) steil an, verläuft beim 4. Mol. flacher (2); von da ab wird die Kurve noch flacher, u. es tritt die gelbe Lösungsfarbe der Sulfite in SO_2 auf. — Die Lsg. von F_2O_3 in fl. SO_2 ist bei Zimmertemp. wochenlang beständig u. leitet den Strom kaum; beim Abkühlen wird P_2O_3 wieder abgeschieden. Setzt man der Lsg. I zu, so tritt nach vorübergehender Gelbfärbung Entfärbung ein, bis 1 Mol. I auf 1 Mol. P_2O_3 vorhanden ist; dann bleibt die Farbe bestehen. Die Leitfähigkeit steigt mit dem Zusatz von I linear an; sobald 1 Mol. I zugesetzt ist, steigt sie etwas stärker; I leitet also besser als II. — Darst. von II; Zu 300–400 mg P_2O_3 wurden unter Feuchtigkeitsausschluß mit fl. SO_2 u. 1 Mol. I in ein Bombenrohr eingeschmolzen; nach einigen Std. (Zimmertemp.) war die Lsg. farblos geworden. Die Fl. wurde auf einige ccm eingedunstet, II mit Ae. gefällt u. dann mit Ae. dekantiert; Kriställchen, sehr feuchtigkeitsempfindlich, in W. löslich, unter S-Abscheidung. In II wurde S nach Oxydation mit H_2O_2 in wss. NH_3 als BaSO_4 bestimmt, N durch Halbmikroverbrennung nach PREGL u. P nach Oxydation mit HNO_3 als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. (Ber. dtsh. chem. Ges. 77. 698–704. 1944, Greifswald, Univ.) LEHMSTEDT. 264

W. B. Pietenpol, *Gemeinsame Fällung von Radium- und Bariumsalzen als Funktion der Temperatur und Acidität.* (Vgl. SCHOLL, J. Amer. chem. Soc. 42. [1925.] 889; NIERMAN, J. physic. Chem. 24. [1920.] 192.) Bei der gemeinsamen Fällung von Ra- u. Ba-Salzen, die beim Abkühlen von Lsgg. eintritt, enthalten die Ndd. stets einen großen Ra-Überschuß. Während des Abkühlens solcher Lsgg. werden bei verschied. Temp. die relativen Geh. der Ndd. an Ra u. Ba bestimmt u. die Ergebnisse graph. dargestellt. Der bei Zugabe wechselnder Mengen HBr veränderte Kurvenverlauf wird gezeigt. Die sich in der Lsg. zuerst bildenden Krystalle enthalten einen höheren %-Geh. Ra als die späteren. Es zeigt sich, daß die Wirksamkeit dieses Prozesses gesteigert werden kann durch Abtrennen von Krystallen u. Fl. bei einem dicht über Raumtemp. liegenden Punkt. Hierdurch wird der Anreicherungsfaktor vergrößert u. der Vorgang beschleunigt. Aus der Anreicherungskurve für verschied. Acidität geht hervor, daß beim Abkühlen von Siede- auf Zimmertemp. ein Anstieg der Acidität eine Abnahme des Kristallisationsfaktors bedingt. Die umgekehrte Beziehung besteht jedoch nur, wenn die Lsg. in einem kleinen Temperaturbereich abgekühlt wird. Die Abkühlungsgeschwindigkeit ist ein Faktor für den relativen Ra- u. Ba-Geh. des Nd.; bei schnellem Abkühlen wird ein geringerer %-Geh. an Ra gefällt als bei langsamem Abkühlen. (J. chem. Physics 10. 211–14. April 1942. Boulder, Colo., Univ. of Colorado, Dep. of Phys.) PLAETSCHKE. 286

F. F. Stubbs, *Reaktion von Kaliumchromat mit einem Indiumsalz.* Untersucht wurde der gelbe Nd., der bei der Zugabe einer Lsg. von Kaliumchromat zu der eines Indiumsalzes entsteht. Bei der Verfolgung der pH-Konzentrationsänderung während der Rk. wurde gefunden, daß die erste gelbe Trübung bei pH 3,30 entsteht, die vollständige Ausflockung zwischen pH 3,36–3,42. Aus der chem. Analyse des Nd. folgt, daß es sich entweder um ein Gemisch von $\text{In}(\text{OH})_3$ u. $\text{In}_2(\text{CrO}_4)_3$ handelt oder aber, daß das zunächst ausgefallene $\text{In}_2(\text{CrO}_4)_3$ während des Waschens weitgehend hydrolysiert wird. (J. Amer. chem. Soc. 66. 498. März 1944. Carthage, Ill., Carthage Coll., Dep. of Chem.)

GOTTFRIED. 296

D. W. Pearce, G. L. Barthauer und R. G. Russell, *Das durchschnittliche Atomgewicht der Elemente Seltener Erden in Gemischen.* Die Meth. beruht auf der Best. der Verhältnisse Oxalat: Oxyd + Oxalat: Permanganat. Sie wurde nach einem Vorschlag von GIBBS zuerst von BRAUNER u. BATEK angewandt (M = seltene Erden): $5 \text{M}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 6 \text{KMnO}_4 + 24 \text{H}_2\text{SO}_4 = 5 \text{M}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{K}_2\text{SO}_4 + 6 \text{MnSO}_4 + 30 \text{CO}_2 + 24 \text{H}_2\text{O}$. $2 \text{M}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O} + 3 \text{O}_2 = 2 \text{M}_2\text{O}_3 + 12 \text{CO}_2 + x \text{H}_2\text{O}$. Herst. des Oxalats-Gemisches (I): Etwa 1 g der Oxyde in 50 cm^3 W. u. 7 cm^3 konz. HNO_3 lösen u. vom

Rückstand abfiltrieren. Auf 100 cm³ verdünnen u. mit einer Lsg. von 10 g (COOH)₂ (II) in 50 cm³ W. fällen. 15—20 Min. auf dem Wasserbad erwärmen, filtrieren u. durch Dekantieren u. Waschen II-frei machen. Die feuchten I in Becherglas bringen. Fl. abdekantieren u. Nd. 8—12 Std. bei 110° trocknen. Oxydation: Doppelproben von I von ca. 0,5 g in tarierte Tiegel einwiegen u. im elektr. Muffelofen allmählich auf 900° erhitzen bis zum konstanten Gewicht. Best. des I - G e h.: Doppelprobe (ca. 0,15 g) I in 125 cm³ Becherglas in 20 cm³ warmer 10 n H₂SO₄, die mit 100 cm³ W. verd. ist, lösen u. mit 0,025 n KMnO₄ (frisch eingestellt gegen Na-Oxalat oder besser gegen das Oxalat einer Seltenen Erde) titrieren. (Inorg. Synthesen 2. 58—61. 1946.) FREE. 303

D. W. Pearce, *Fraktionierte Krystallisation. Die Magnesium-Seltene Erden-Nitrate.* (Vgl. vorst. Ref.) $2 M(NO_3)_2 + 3 Mg(NO_3)_2 + 24 H_2O = 2 M(NO_3)_3 \cdot 3 Mg(NO_3)_2 \cdot 24 H_2O$. Für die Aufarbeitung der Ceriterden bedient man sich allg. meist der Mg-Nitrate, für die der Yttererden der Bromate. Zur fraktionierten Krystallisation einer Serie gibt man zu 3500 g eines Ce-freien Oxydgemisches in einer großen Porzellanschale so viel W., daß eine dicke Paste entsteht. Diese wird mit 4,2 Liter konz. HNO₃ in kleinen Portionen behandelt u. bis zur vollkommenen Lsg. erhitzt. 810 g Mg(NO₃)₂ · 6 H₂O, gelöst in 1,5 Liter W. werden zugesetzt u. unter Rühren auf einer Heizplatte auf ca. 4,5 Liter eingedampft. Bei Abkühlung kryst. ca. 1/6 des Materials aus. Lsg. abtrennen u. erneut eindampfen, so daß man 6 Krystallisationen u. 200 cm³ Restlsg. erhält. Jede Fraktion wird mit 200 cm³ W. wieder in Lsg. gebracht u. in ein 2 Liter-Glas gespült. Bei der weiteren, in allen Einzelheiten beschriebenen Aufarbeitung erhält man aus Monazitsand Y u. Sa, die in Bromate übergeführt werden, La u. Pr sowie Nd. Durch Zugabe von Ce⁺⁺⁺ kann die Trennung von Pr u. La, durch Bi die von Eu, Sa u. Gd verbessert werden. (Inorg. Synthesen 2. 52—58. 1946.) FREE. 303

D. W. Pearce und R. G. Russell, *Bromate der Seltenen Erden.* Vereinfachte Darst. der Bromate durch Modifikation der Meth. von JAMES nach (M = Seltene Erden): $M_2(C_2O_4)_3 = M_2O_3 + 3 CO + 3 CO_2$; $M_2O_3 + 6 HCl = 2 MCl_3 + 3 H_2O$; $2 MCl_3 + 6 NH_3 + (3 + x)H_2O = M_2O_3 \cdot x H_2O + 6 NH_4Cl$; $M_2O_3 \cdot x H_2O + 3 H_2SO_4 = M_2(SO_4)_3 + (3 + x) H_2O$. Die Mengenangaben beziehen sich auf 1 kg Erdoxyde mit durchschnittlichem At.-Gew. 128,25. Die Oxyde werden aus den Oxalaten durch Glühen gewonnen u. gewogen. Mit W. dünn anpasten u. in 3,3 Liter 6 n HCl (rein) lösen. Auf 8 Liter verdünnen, mit 3,5 Liter 6 n NH₃ fällen. Mit 12—20 Liter W. dekantieren, bis das W. nur noch schwach lackmusalkal. ist (ca. 5 mal). Etwa 3,2 Liter 6 n H₂SO₄ langsam zugeben u. vom Ungelösten abfiltrieren. Ungelöstes durch tropfenweise Zugabe verd. H₂SO₄ in Lsg. bringen u. zur Hauptlsg. geben. Gesamtlsg. unter Rühren auf 4,1 kg frisch bereitetes festes Ba(BrO₃)₂ (I) gießen. Erhitzen, rühren u. noch so lange I zugeben, bis kein Nd. mehr entsteht. BaSO₄ u. I abfiltrieren, Filtrat auf Wasserbad so weit eindampfen, bis eine Probe bei Erkalten nahezu völlig krystallisiert. Das Bromatgemisch kryst. in farblosen bis blaßrosa Nadeln, ist in kaltem W. mäßig, in heißem leicht löslich (Eu ist am wenigsten löslich). Bei der Krystallisation ist zu beachten, daß leicht stark übersättigte Lsgg. erhalten werden, die zu harten festen MM. führen. In Abwesenheit von Ce oder anderen reduzierend wirkenden Substanzen ziemlich stabil. Bei Vermeidung von Überhitzung (Wasserbad) nur äußerst geringe therm. Zersetzung. (Inorg. Synthesen 2. 62—65. 1946.) FREE. 303

D. W. Pearce und J. C. Butler, *Die Abtrennung des Cers aus Gemischen Seltener Erden.* Die leichte Oxydierbarkeit des Ce⁺⁺⁺ zu Ce⁺⁺⁺⁺ u. dessen Fällung durch Hydrolyse erlauben eine gute Trennung. $10 Ce^{+++} + 2 BrO_3^- + 12 H^+ = 10 Ce^{++++} + Br_2 + 6 H_2O$; $Ce^{+++} + x OH^- + (4 - x) NO_3^- = Ce(OH)_x(NO_3)_{4-x}$. 12 Liter einer HCl- oder HNO₃-sauren Lsg. Seltener Erden (entsprechend ca. 1400 g ihrer Oxyde) werden in 3 gleichen Portionen aufgearbeitet. In einer Porzellanschale setzt man der Lsg. Marmorstücke im Überschuß zu u. erhitzt unter Rühren, bis die Säure nahezu verbraucht ist. 100 g KBrO₃ zugeben u. auf ca. 1 Liter eindampfen, wobei Ce-Salz als gelber Nd. ausfällt. Auf 4 Liter verdünnen, wieder auf 1 Liter einengen u. dies mehrfach wiederholen. Nach dem letzten Einengen auf 5 Liter verdünnen, bis nahe zum Sieden erhitzen u. über Nacht absitzen lassen. Klare Lsg. abgießen u. Rest filtrieren. Filtrate der 3 Ansätze vereinigen u. mit 60 g KBrO₃ auf 2—3 Liter einengen. Auf 8 Liter verdünnen, zum Sieden erhitzen u. dekantieren. Die Ndd. mit 6 Liter W. bis fast zum Sieden erhitzen, die klare Fl. abdekantieren. Nd. auf BÜCHNER-Trichter möglichst trocken saugen u. Waschwasser zur Hauptlsg. geben. Marmorüberschuß auslesen oder mit verd. HNO₃ lösen. 50 g des feuchten bas. Nitrats mit 200 cm³ 3 n Na₂CO₃-Lsg. kochen, dekantieren u. mit 50 cm³ W. waschen. Lösen in konz. HNO₃ u. H₂O₂ (3% ig.), um Ce⁺⁺⁺⁺ zu Ce⁺⁺⁺ zu reduzieren. — Nach Eindampfen auf 75 cm³ darf die Lsg. keine Absorptionsbanden Seltener Erden zeigen. (Inorg. Synthesen 2. 48—51. 1946.) FREE. 304

Rodolphe Viillard, *Über einige Gleichgewichte des Wasserstoffes und des Duteriums mit Cer und Gadolinium.* Die Absorption von D₂ u. H₂ durch Ce erfolgt schon bei gewöhnlicher

Temperatur. Die kinet. Entw. der Rk. wird durch einen Vorgang therm. Selbstbeschleunigung beherrscht. Das Prod. entspricht etwa CeD_2 . — H_2 u. D_2 vereinigen sich mit Gd. Die Absorption dieser Gase wird erst über 150° merklich; bei etwa 250° verläuft sie nach einem Vorgang, der durch die Diffusion u. die Dissoziation in der M. des festen Körpers beherrscht wird. Die Zus. scheint den Formeln Gd_2H_3 u. Gd_2D_3 zu entsprechen. Durch Abkühlung in Ggw. von H_2 (D_2) gehen die Verbb. in GdH_2 (GdD_2) über, die bei Zimmertemp. beständig sind, oberhalb 250° dissoziieren u. dabei in Verbb. der ursprünglichen Zus. übergehen. Das therm. Verh. von CeH_3 u. CeD_3 ist verwickelter; auf das Bestehen von Verbb. der Zus. CeH_2 u. CeD_2 kann man nicht schließen. Die Unters. der Austausch-Rkk. zwischen Hydrid u. D_2 bzw. zwischen Deuterid u. H_2 zeigt, daß die Absorption von H_2 oder D_2 durch Ce die Kennzeichen einer echten chem. Rk. trägt. Die für analyt. Bestimmungen unerläßlichen Forderungen nach Genauigkeit u. Zuverlässigkeit werden unter bestimmten Voraussetzungen durch das Verf. der therm. Leitfähigkeit, dessen Merkmale u. Anwendungsmöglichkeiten im einzelnen beschrieben werden, erfüllt. Die untersuchten Austausch-Rkk. verlaufen nach einem Vorgang, der mit dem der isotherm. Absorption des H_2 oder D_2 durch Gd vergleichbar ist. Die von den Metallen der Seltenen Erden gebildeten Hydride u. Deuteride sind chem. Verbb.; ihre Zus. entspricht aber nicht der Formel MH_3 . (Ann. Chimie [11] 20. 5—72. Jan./Febr. 1945. Paris, Inst. de Chimie, Labor. de Chimie Minérale.)

WESLY. 304

S. Takvorian, *Beitrag zur Untersuchung des Elementes 61*. Es wird ein Verf. für die Emissionsspektren der Röntgenstrahlen für die Erdelemente aufgezeigt. Zahlreiche Linien für Nd u. Sm werden im Gebiet zwischen 3100 u. 3200 Å gekennzeichnet. Es wird eine Strahlung, die sich in den Fraktionen der Ce-Erden zwischen Nd u. Sm anreichert, aufgezeigt. Die Konstanz dieses radioakt. Vorgangs bzgl. der Strahlungen der Ce-Erden in Form der Mg-Doppelnitrate wird gezeigt. Ac, dem diese Aktivität zugeschrieben wird, besetzt in der Löslichkeitsreihe die Stelle, die dem Element 61 zukommt. Die von HEVESY u. PAHL stammenden Beobachtungen über die Radioaktivität des Sm werden bestätigt; die Feststellungen von LIBBY u. LATIMER über die Radioaktivität von La u. Nd werden nicht bestätigt. Das Verh. der meisten 3wertigen Elemente beim Fraktionieren der Ce-Erden als NH_4 - u. Mg-Doppelsalze wird untersucht. Das regelwidrige Verh. der 3wertigen Radioelemente wird unter denselben Bedingungen geprüft. Ac scheint ein von seinem Isotop Mesothorium verschied. Verh. in den Fraktionierungen der Mg-Doppelnitrate der Ce-Erden zu zeigen. Die Isomorphie der Ac-Salze mit denen der Seltenen Erden u. seine Anreicherung zwischen dem Nd u. dem Sm in den Fraktionierungen der M-Doppelnitrate weisen eine Verwandtschaft mit den Elementen der Seltenen Erden auf. (Ann. Chimie [11] 20. 113—60. März/April 1945.)

WESLY. 307

Herbert N. McCoy, *Europiumamalgam*. Darst. von Eu-Amalgam: Aus der verd. sauren Lsg. eines lösl. Eu(III)-Salzes wird durch langsame Zugabe einer 5% ig. $(COOH)_2$ -Lsg. unter Umrühren das anfangs amorphe, später kristalline Oxalat gefällt, gefiltert, mit W. u. CH_3OH gewaschen u. bei 900° in einem Muffelofen in das Oxyd übergeführt. 5 g Oxyd werden in 20 cm³ sd. 25% ig. CH_3COOH gelöst, deren Überschuß darauf mit K_2CO_3 neutralisiert wird. Die Acetatlg. mischt man mit einer Lsg. von tert. K-Citrat, die durch Neutralisieren einer Lsg. von 20 g Citronensäure in 64 cm³ W. mit 21,6 g K_2CO_3 hergestellt wird. Die Mischung neutralisiert man mit 2,5 g K_2CO_3 gegen Lackmus u. gibt sie in eine elektrolyt. Zelle, deren Kathode aus Hg u. deren Anode aus einer Pt-Spirale besteht. Die Lsg. in der Zelle wird mit W. auf eine Temp. unter 25° gekühlt. Dann wird mit 6—8 V u. einer Stromdichte von 0,04—0,06 Amp/cm² Kathodenoberfläche (1—2 Amp) elektrolysiert, bis die Lsg. Lackmuspapier nicht mehr bleicht, wozu 1—2 Stdn. nötig sind. Der Elektrolyt wird abgossen u. das Amalgam mit W. 1—2 Stdn. zur Entfernung des K gewaschen. Wenn das K-freie Amalgam mehr als 1,88% Eu enthält, so bildet sich die feste, kristalline Legierung $Hg_{10}Eu$. Sie wird abgetrennt, indem das Amalgam durch eine Glasfritte filtriert wird. Durch Behandlung des Amalgams mit HCl oder CH_3COOH entwickelt sich H_2 , u. es entsteht eine grünlichgelbe Lsg. von $EuCl_2$ bzw. $Eu(CH_3COO)_2$. Durch H_2O_2 wird Eu(II)-Ion zu Eu(III)-Ion oxydiert. Das Absorptionsspekt. einer verd. Eu(III)-Salzlg. weist 2 Bande bei 4650 u. 5350 Å auf. Eu(II)-Salze zeigen im sichtbaren Gebiet keine kennzeichnenden Bande. — Trennung des Europiums von anderen Seltenen Erden: Aus einer teilweise gereinigten Mischung Seltenen Erden kann das Eu als Amalgam gewonnen werden, wenn seine Menge 5% u. mehr beträgt. Yb bildet auch ein Amalgam, wird aber in einem früheren Arbeitsgang der Trennung entfernt; Sm stört nicht, wenn die Elektrolyse beendet wird, sobald die Lsg. Lackmus nicht mehr bleicht. Die Überführung der Seltenen Erden in die erforderliche Acetat-Citrat-Lsg. u. die Elektrolyse werden, wie oben beschrieben, ausgeführt. (Inorg. Syntheses 2. 65—69. 1946.)

WESLY. 309

Robert A. Cooley und Don M. Yost, *Europium(II)-salze*. (Vgl. vorst. Ref.) a) EuSO_4 : $2 \text{Eu}^{++} + \text{Zn} = 2 \text{Eu}^{+} + \text{Zn}^{++}$; $\text{Eu}^{+} + \text{SO}_4^{--} = \text{EuSO}_4$. Ein JONES-Reduktor, der eine 40 cm hohe u. 2 cm breite Säule von amalgamiertem Zn enthält, wird mit 200 cm³ 0,10 mol. HCl gespült; es muß noch so viel Säure zurückbleiben, daß das Zn davon bedeckt ist. Der Ausfluß des Reduktors wird in 50 cm³ 8 mol. H_2SO_4 in einem mit Papierfilter bedeckten Becherglas, durch das CO_2 strömt, getaucht. Eine auf 200 cm³ verd. Lsg. von 3,5 g Eu_2O_3 in 5,4 cm³ 6 mol. HCl wird langsam (2 cm³/Min.) durch den Reduktor geleitet; es folgt eine Waschlg. von 150 cm³ 0,1 mol. HCl. Zunächst entsteht ein weißer Nd. der α -Form von EuSO_4 , das durch Erhitzen im CO_2 -Strom auf 80° in die beständigere, kristalline β -Form übergeht. Das abgekühlte Salz wird filtriert, mit verd. HCl u. einigen cm³ einer Mischung von CH_3OH u. HCl ausgewaschen u. bei 75° getrocknet. Die Ausbeute beträgt 4,4 g. EuSO_4 ist wenig lösl. in H_2SO_4 u. W., isomorph mit BaSO_4 u. SrSO_4 ; $D_{25} = 4,98$. b) EuCO_3 : $\text{EuSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{EuCO}_3$, 5 g trockenes EuSO_4 werden allmählich in 300 cm³ einer sd. wss. Lsg. von 12,6 g NaHCO_3 u. 10,8 g NaOH eingetragen. Eine auftretende dunkle Färbung verschwindet beim Kochen, worauf ein citronengelber kristalliner Nd. von EuCO_3 ausfällt, der filtriert u. bei 75° getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 90%. c) EuCl_2 : $2 \text{EuCl}_3 + \text{H}_2 = 2 \text{EtCl}_2 + 2 \text{HCl}$. 3 g trockenes EuCl_3 werden in einem Quarzschiffchen in ein Quarzrohr gebracht, das in einem elektr. Ofen in 20 Min. auf 120°, im Verlaufe von 1 Stde. auf 700° u. 2 Stdn. bei 700° erhitzt wird, wobei man ein Gemisch von gleichen Teilen H_2 u. HCl durchleitet. Die Gasgeschwindigkeit ist so bemessen, daß durch den vor dem Ofen befindlichen Tropfenzähler (konz. H_2SO_4) 2 Gasblasen je Sek. strömen. Das Gasgemisch geht vor Eintritt in den Ofen noch durch frisch geschmolzenes CaCl_2 , das sich in einem CO_2 -A.-Bad befindet. Nach dem Erkalten des Ofens wird das Gasgemisch durch einen Strom von trockenem N_2 ersetzt. Das auf diese Weise mit 100% Ausbeute erhaltene Salz ist so rein, daß es zur Best. des At.-Gew. von Eu benutzt worden ist. Es ist ein farbloses Salz mit bläulichem Stich; $D_{25} = 4,87$. (Inorg. Syntheses 2. 69—73. 1946.)

WESLEY. 309

Ralph C. Young und Allen J. Vander Weyden, *Bis-[tris-(2,4-pentandiono)-titan IV]-hexachlorotitanat IV*. $3 \text{TiCl}_4 + 6 \text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2 = [\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]_2\text{TiCl}_6 \text{ (II)} + 6 \text{HCl}$. 10 cm³ TiCl_4 u. 200 cm³ Eisessig (I) werden in einem Destillierkolben mit Kühler u. Vorlage erwärmt. Nach heftiger Rk. (Bldg. von HCl u. Ti-Acetat) wird die Essigsäure abdest. u. in einer sauberen Vorlage aufgefangen. 10 cm³ dieser Säure werden in einen ERLKENMEYER-Kolben mit Trockenrohr gebracht u. in CO_2 -Atmosphäre 3,2 cm³ frisch dest. TiCl_4 zugesetzt. In das gekühlte Gemisch gibt man 6 cm³ Acetylaceton (III). Nach Aufkochen u. Abkühlen Bldg. eines rotgelben Niederschlags. Mutterlauge abdekantieren, mehrfach mit PAE. waschen, trocknen in CO_2 . 6,4 g (70%). Umkristallisieren aus 12 cm³ sd. I. Ausbeute: 5 g (54%) II mit 15,1% Ti u. 22,3% Cl. Lösl. in nichtwss. Lösungsmitteln (C_6H_6 , CHCl_3), schlecht in kaltem I. Mit W. völlige Zers. zu III, $\text{Ti}(\text{OH})_4$ u. HCl. Die Lsg. in I gibt mit FeCl_3 einen roten kristallinen Nd. von $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]_2\text{FeCl}_4$. (Inorg. Syntheses 2. 119—20. 1946.)

FREE. 321

R. C. Young und Hewitt G. Fletcher, *Wasserfreies Zirkontetrambromid*. Die Darst. erfolgt durch Einw. von Br_2 auf ZrO_2 in Ggw. von Kohle als Katalysator. — Über ein Gemisch von 18 g ZrO_2 u. 80 g Zuckerkohlepulver wird bei 560° ein Gemisch aus N_2 u. Br_2 geleitet. Das sublimierte ZrBr_4 wird im Vakuum (1 mm) bei 280° noch einmal sublimiert. Farbloses mikrokrist. Salz, sehr hygroskop., lösl. in W. unter Bldg. von ZrOBr_2 , lösl. in organ. Lösungsmitteln, bildet mit NH_3 Amine. (Inorg. Syntheses 1. 49—51. 1939.)

TROFIMOW. 322

R. C. Young und Hewitt G. Fletcher, *Wasserfreies Thoriumbromid*. Die Darst. erfolgt durch Einw. von Br_2 auf ThO_2 in Ggw. von Kohle als Katalysator. — Über ein Gemisch von 40 g ThO_2 u. 80 g Zuckerkohle in einem Quarzrohr wird bei 800—900° ein Gemisch von N_2 + Br_2 geleitet, wobei am Rohrende ThBr_4 sich als Pulver u. Kristallmasse ansammelt. Das Prod. wird im Vakuum von 1 mm bei 550° sublimiert. Weißes krist. Salz; $D_{25} 5,6$; sehr hygroskop., leicht lösl. in A. u. Äther. Die Hydrate enthalten 12, 10, 8 u. 7 Moll. Wasser. Beim Eindampfen der ThBr_4 -Lsg. u. Erhitzen des Rückstandes auf 160° wird ThOBr_2 erhalten. Mit NH_3 werden Molekülverb. mit 20, 14, 10 u. 3 Moll. NH_3 gebildet. (Inorg. Syntheses 1. 51—54. 1939.)

TROFIMOW. 324

Lyman C. Newell und R. N. Maxson, *Bleidioxyd*. Die Darst. erfolgt durch Oxidation von Pb-Acetat mit $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ in alkal. Lösung. — Lsgg. von 20 g Pb-Acetat in 50 cm³ W. u. 10 g NaOH in 90 cm³ W. werden gut verrührt. Zu dieser Lsg. werden 80 cm³ $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ -Lsg., erhalten durch Auflösen von 14 g Chlorkalk in 200 cm³ W., unter Erwärmen zugegeben u. einige Min. gekocht. Der gebildete Nd. wird gewaschen, mit 50 cm³ 6 n HNO_3 behandelt u. gut ausgewaschen. Die Ausbeute ist quantitativ. $D_{25} 8,90$ — $9,19$. Beim Erhitzen geht PbO_2 in das rote Bleioxyd Pb_3O_4 über. (Inorg. Syntheses 1. 45—47. 1939.)

TROFIMOW. 328

F. E. Brown und F. A. Griffiths, Vanadium(II)-oxyd und Vanadium(V)-oxychlorid. Das Oxychlorid, VOCl_3 , wird durch Chlorierung von V_2O_5 , welches durch Red. von V_2O_5 erhalten wird, gebildet. — V_2O_5 . Ein 100 cm langes Glasrohr wird zur Hälfte mit V_2O_5 gefüllt, auf Rotglut erhitzt u. H_2 bis zur völligen Schwärzung des Inhalts durchgeleitet. — VOCl_3 . Das schwarze V_2O_5 wird mit gleicher Menge akt. Kohle vermischt, das Gemisch in einem Glasrohr unterhalb Rotglut erhitzt u. Cl_2 durchgeleitet. Das dabei überdestillierende Oxychlorid ist mit VCl_4 verunreinigt u. wird über Na fraktioniert. Citronengelbe Fl., Kp.₇₄₅ 124,5—125,5°, D.₀ 1,854; D.₃₂ 1,811. Reagiert mit kleinsten Mengen W. unter Bldg. eines rotgefärbten Salzes. Die Rk. mit Alkalimetallen verläuft explosionsartig. (Inorg. Syntheses 1. 106—08. 1939.) TROFIMOW. 330

J. H. Simons und M. G. Powell, Eigenschaften von Vanadium(IV)-chlorid. Vff. stellen VCl_4 durch Überleiten von Cl_2 über Ferrovanadium mit 90% V bei 200° u. Fraktionieren des Kondensats her u. bestimmen eine Reihe von physikal. Eiggg.: Die Gleichgewichtskonstante K_p in mm für die Rk. $2\text{VCl}_3(\text{fest}) + \text{Cl}_2(\text{Gas}) = 2\text{VCl}_4(\text{Gas})$ beträgt bei 160° 1480, bei 170° 2070 u. bei 180° 3000 mit einem berechneten ΔH von 13,8 kcal. Der F. beträgt — 25,7°. Der Dampfdruck folgt zwischen 29,5 u. 80,2° der Gleichung $\log P_{\text{mm}} = -1998/T + 7,581$. Daraus ergibt sich durch Extrapolation ein n. Kp. von $152 \pm 2^\circ$ u. eine TROU-TON-Konstante von 21,3. Aus Gefrierpunktmessungen an Lsgg. von VCl_4 in CCl_4 ergibt sich für das Gleichgewicht $\text{V}_2\text{Cl}_8 = 2\text{VCl}_4$ bei ca. — 25° eine Gleichgewichtskonstante von $18,2 \cdot 10^{-3}$ (Konz. in Mol pro 1000 g CCl_4). (J. Amer. chem. Soc. 67. 75—77. Jan. 1945. State College, Pa., Pennsylvania State Coll., School of Chem. and Physics.)

B. REUTER. 330

John H. Bigelow, Kaliumhexacyanochromat(III). $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{SO}_2 + 2\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Cr}(\text{OH})_3$; $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{CH}_3\text{COOH} = \text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 6\text{KCN} = \text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6 + 3\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$: Eine Lsg. von 25 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 500 cm³ W. wird durch Einleiten von SO_2 red., dessen Überschuß durch Kochen verjagt wird, u. unter langsamem Zusatz von NH_3 -Lsg. u. kräftigem Umrühren gekocht, wobei man 1 Stück Carborund zur Verhinderung des Stoßens zusetzt. Das graugrüne $\text{Cr}(\text{OH})_3$ wird abgesaugt, mit heißem W. gewaschen, in noch feuchtem Zustand mit 100 cm³ Eisessig in Lsg. gebracht, die man fast zur Trockne eindampft, mit 180 cm³ W. aufnimmt u. in eine sd. Lsg. von 75 g KCN in 300 cm³ W. gibt. Man filtriert die Lsg., dampft sie auf 300 cm³ ein, filtriert sie heiß u. kühlt ab, worauf sich blaßgelbe Nadeln von $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$ abscheiden, die man 2—3 mal aus W. umkristallisiert. Aus der Mutterlauge kann man in derselben Weise noch 2- oder 3 mal weitere Krystalle gewinnen. Die Ausbeute beträgt 36 g. Das Salz ist lösl. in W., ziemlich lösl. in fl. NH_3 , unlösl. in Alkohol. In fester Form ist es, vor Licht geschützt, beständig; in wss. Lsg. hydrolysiert es, von Licht u. Wärme beschleunigt, zu $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Mineralsäuren zers. das Salz leicht. Oberhalb von 159° zers. es sich; durch Erhitzen auf Rotglut wird es schwarz, schm. u. hinterläßt einen Rückstand von Cr_2O_3 . Analyse. (Inorg. Syntheses 2. 203—05. 1946.) WESLY. 335

Robert F. Ruthruff, Chrom(III)-oxydgel. $2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{aq}) = \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{aq}) + 3\text{CH}_3\text{COH} + 3\text{H}_2\text{O}$: 160 g Cr_2O_3 werden in 2 Liter W. gelöst, unter Umschütteln u. Rühren in Abständen von 5 Min. 8 mal mit je 10 cm³ A. versetzt, 4 Stdn. stehengelassen, in der gleichen Weise wie vorher mit 80 cm³ A. versetzt u. 16 Stdn. heftig unter Umrühren am Rückflußkühler gekocht. Der dunkelbraune Nd. wird abfiltriert u. ohne Auswaschen bei 110° getrocknet. Die Ausbeute beträgt 145—150 g. Durch Einengen der Mutterlauge kann man noch 30—35 g Cr_2O_3 gewinnen. Das erhaltene Oxyd ist nicht, wie gewöhnlich, grün, sondern schwarz gefärbt. Es besitzt gute katalyt. Eigenschaften. (Inorg. Syntheses 2. 190—93. 1946.) WESLY. 335

G. B. Heisig, B. Fawkes und R. Hedin, Wasserfreies Chrom(III)-chlorid. $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (grün) = CrCl_3 (violett) + 6 H_2O ; $2\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{CCl}_4 = 2\text{CrCl}_3 + 3\text{COCl}_2$; $2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{CCl}_4 = 4\text{CrCl}_3 + 3\text{CO}_2$: Zur Darst. wird eine besondere Vorr. (Abb.) verwendet. Man gibt 100 cm³ CCl_4 tropfenweise in einen Destillierkolben, verdampft, überhitzt die Dämpfe in einem sd. Wasserbad u. leitet sie in einen Destillierkolben, in dem 37 g $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ durch einen auf 650° erhitzten elektr. Ofen geschmolzen sind. Bei 300° geht zunächst W. u. CCl_4 , später auch COCl_2 über; im Kolben bleiben schließlich glänzende violette Kristalle von CrCl_3 zurück. Die Ausbeute beträgt 20 g. CrCl_3 sublimiert bei 950° u. beginnt über 1300° zu dissoziieren. In W. löst es sich zunächst nicht, jedoch auf Zusatz von CrCl_2 . (Inorg. Syntheses 2. 193—96. 1946.) WESLY. 335

Harry H. Sisler, Chromylechlorid. $\text{CrO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CrO}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6\text{HCl} = 2\text{NaCl} + 2\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$: Eine Lsg. von 150 g CrO_3 in 100 cm³ W. wird in einem Kolben unter Kühlung auf 0° mit 330 cm³ konz. HCl u. darauf unter Umrühren tropfenweise mit 450 cm³ konz. H_2SO_4 versetzt, wobei die Temp. der Lsg. nicht über 20° steigen darf. In einem Scheidetrichter wird die untere, aus CrO_2Cl_2 bestehende Schicht

von der oberen getrennt. Die Ausbeute beträgt 189 g. Das rohe CrO_2Cl_2 wird (ohne Verwendung von Glasschliffen) dest., wobei bei 735 mm Druck zwischen 115 u. 116° ca. 65% der Verb. übergehen. Statt CrO_3 kann für die Darst. auch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ verwendet werden. Der in diesem Fall infolge der Rk. mit H_2SO_4 ausfallende weiße Nd. muß vor der Trennung des CrO_2Cl_2 mit Glaswolle oder einem Glasfildertiegel abfiltriert werden. Zu längerer Aufbewahrung bestimmtes CrO_2Cl_2 wird durch Durchleiten trockener Luft von Spuren HCl befreit. Die dest. Verb. wird in versiegelten Flaschen im Dunkeln aufbewahrt; selbst dann zers. sie sich manchmal unter Abscheidung fester Körper. CrO_2Cl_2 ist eine dunkelrote Fl., D. = 1,92; F. —96,5°, Kp.₇₆₀ 117°; hydrolysiert stark, raucht an feuchter Luft, reagiert heftig mit fl. oder gasförmigem NH_3 u. hat stark oxydierende Eigenschaften. Seine Lsg. in CCl_4 ist ziemlich beständig. (Inorg. Syntheses 2. 205—07. 1946.) WESLY. 335

Harry H. Sisler, *Kaliummonochlorochromat*. (Vgl. vorst. Ref.) $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{CrO}_2\text{Cl}_2 = 2 \text{KCrO}_3\text{Cl}$. Eine Lsg. von 75 g K_2CrO_4 in 125 cm³ heißem W. wird in einem Kolben unter beständigem Rühren bei einer Temp. zwischen 90 u. 100° tropfenweise mit 86 g CrO_2Cl_2 versetzt. Man rührt noch 1 Stde., läßt die Lsg. zugedeckt 18 Stdn. stehen, saugt die gebildeten rotorangefarbenen Kr. stalle ab, preßt die Mutterlauge ab u. breitet die Kr. stalle 10 Stdn. auf einem porösen zugedeckten Teller aus. Die Ausbeute beträgt 109 g. Aus der auf 0° abgekühlten Mutterlauge gewinnt man nach 90 Min. noch 16 g Kristalle. Zur Reinigung löst man 30 g KCrO_3Cl in 100 cm³ Aceton, filtriert u. setzt dem Filtrat unter Umrühren 700—800 cm³ CCl_4 zu. Das Salz enthält kein Kristallwasser, zers. sich durch schwache Erwärmung u. hydrolysiert schnell in W., setzt sich heftig mit fl. NH_3 um u. wird durch konz. HCl zu einem Chromylchlorid reduziert. (Inorg. Syntheses 2. 208—09. 1946.) WESLY. 335

John A. Lower und **W. Conard Fernelius**, *Kaliumhexacyanomanganat(III)*. Herst. nach: $3 \text{MnCl}_2 + \text{HNO}_3 + 3 \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3 \text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ (I)} + \text{NO} + 6 \text{HCl}$ u. $6 \text{KCN} + \text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{K}_3\text{Mn(CN)}_6 \text{ (II)} + \text{K}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Eine warme Lsg. von 34,2 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 50 cm³ W. wird mit 30 g sirupöser H_3PO_4 u. 10 g konz. HNO_3 versetzt. Eindampfen bis fast zur Trockne unter Rühren. Nach dem Erkalten ca. 50 cm³ W. zusetzen u. den Rückstand auf BÜCHNER-Trichter sammeln. Mit W. waschen u. trocknen. Ausbeute: 15—23 g (53—80%) I. 30 g KCN in 80 cm³ W. lösen u. auf 80° erhitzen. 8 g I langsam unter Rühren zusetzen u. in Lsg. (rot) bringen. Erkalten u. bei Zimmertemp. eindunsten lassen bis zur Bldg. einer Kruste, die mit 5—10 cm³ W. wieder in Lsg. gebracht wird. Die rohen Nadeln von II auf BÜCHNER-Trichter sammeln u. trocken saugen. Das Filtrat kann nochmals in gleicher Art behandelt oder mit A. versetzt werden. Ausbeute: 7,3 g (94%) II mit 16,7% Mn u. 25,6% N. Aus W. umkristallisierbar. Dunkelrote Prismen. Mit kochendem W. Zers. zu Mn_2O_3 -Hydrat. K-Amalgam red. in Lsg. das Mn^{+++} zu Mn^{++} (Inorg. Syntheses 2. 213—14. 1946.) FREE. 350

Loren C. Hurd und **Eugene Brimm**, *Rheniumtrichlorid*. Die Darst. erfolgt durch therm. Zers. von ReCl_5 in N_2 -Atmosphäre. Die Zers. ist nach Aufhören der Dampftw. beendet. Das sublimierte Rheniumtrichlorid, ReCl_3 , wird zur Reinigung zweimal bei 450° im Vakuum sublimiert. Dunkelrote krist. Masse. Ausbeute 70%. In direktem Sonnenlicht vollzieht sich die Umwandlung in Oxychlorid. (Inorg. Syntheses 1. 182—83. 1939.)

TROFIMOW. 352

Loren C. Hurd und **Eugene Brimm**, *Rheniumpentachlorid*. Die Darst. erfolgt durch direkte Verbrennung von metall. Re in trockenem Cl_2 . — In einem Verbrennungsrohr wird metall. Re bei 400° im Cl_2 -Strom erhitzt, wobei ReCl_5 sublimiert. Schwarzes krist. Prod., reagiert heftig mit W., raucht an der Luft unter Cl_2 - u. HCl-Entwicklung. (Inorg. Syntheses 1. 180—82. 1939.)

TROFIMOW. 352

Loren C. Hurd und **Victor A. Reinders**, *Kaliumchlorrhenit*. Die Darst. erfolgt durch Red. von KReO_4 mit KJ in salzsaurer Lösung. — Ein Gemisch von 16 g fein zerkleinertem KJ u. 8 g KReO_4 wird mit 50 cm³ konz. HCl (D. 1,2) behandelt, die Lsg. 30 Min. erwärmt u. dann eingedampft. Der Rückstand wird mit 75 cm³ heißer 10%ig. HCl aufgenommen u. 10 Min. heiß digeriert. Nach Abkühlen im Eis wird das braungelbe Prod. filtriert u. mit kalter 10%ig. HCl gewaschen. Die Reinigung erfolgt durch Digerieren mit 250 cm³ HCl (D. 1,2) bis zur Grünfärbung der Lsg., welche dann auf 100 cm³ eingengt wird. Das auskrist. hellgrüne Kaliumchlorrhenit, K_2ReCl_6 , wird mit 10%ig. KCl. A. u. Ae. gewaschen. Ausbeute 85%. (Inorg. Syntheses 1. 178—80. 1939.) TROFIMOW. 352

Oskar Baudisch und **Walter H. Hartung**, *Tetrapyridinferrochlorid (Gelbsalz)*. Diese Komplexverb. wird aus FeCl_2 u. Pyridin in CO_2 -Atmosphäre gebildet. — Zu 500 cm³ Pyridin werden langsam 125 cm³ gesätt. FeCl_2 -Lsg. zugegeben unter gleichzeitigem Durchleiten von CO_2 . Nach 12 Stdn. wird das gelbe krist. Tetrapyridinferrochlorid, $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{Cl}_2$, abgetrennt, mit Pyridin gewaschen u. über CaCl_2 getrocknet. Ausbeute 180 bis

185 g. Die Verb. ist nur in verschlossenen Gefäßen beständig. (Inorg. Syntheses 1. 184—85. 1939.) TROFIMOW. 354

Oskar Baudisch und Walter H. Hartung, γ -Eisen (III)-oxydmonohydrat und γ -Eisen (III)-oxyd. Die Darst. erfolgt durch Oxydation von Tetrapyridinferrochlorid (I) (vgl. vorst. Ref.). — Durch eine Lsg. von 20 g I in 1 Liter W. wird O₂ oder Luft geleitet, wobei das rotgelbe γ -Eisen (III)-oxyhydrat, γ -Fe₂O₃·H₂O, gebildet wird. Das Monohydrat wird bei 250° zu γ -Eisen (III)-oxyd dehydratisiert. Bei 400° vollzieht sich die Umwandlung in α -Fe₂O₃. (Inorg. Syntheses 1. 185—86. 1939.) TROFIMOW. 354

Harry B. Weiser, W. O. Milligan und E. L. Cook, β -Eisen (III)-oxyd-1-hydrat. Durch langsame Hydrolyse von FeCl₃ erhält man eine gelbe Fällung, die ein anderes Röntgendiagramm als α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ u. FeOCl hat u. als β -Fe₂O₃ bezeichnet wird, nach: 2 FeCl₃ + 4 H₂O = β -Fe₂O₃·H₂O + 6 HCl. Darst.: 4 Liter frisch bereitete 0,1 mol. FeCl₃-Lsg. werden im ERLENMEYER-Kolben in 8 Stdn. auf 80° gebracht u. 2 Stdn. bei dieser Temp. gehalten. Die gelbe Fällung wird 24 Stdn. bei 20° absetzen gelassen, die überstehende Fl. entfernt u. der Nd. mit 3 Liter-Portionen W. sorgfältig dekantiert. Nd. in 12 Liter-Glas bringen u. 11 mal mit je 12 Liter W., dem so wenig NH₃ zugesetzt ist, daß keine Peptisierung erfolgt, waschen. Zum Schluß mit 12 Liter-Portionen reinem W. waschen, zentrifugieren u. bei 110° trocknen. Ausbeute: 85 g aus 100 g FeCl₃·6 H₂O. Best. des Cl durch Lösen in warmer konz. HNO₃, Überschuß von HNO₃ abdampfen, mit W. verdünnen, mit AgNO₃ fällen. AgCl in NH₃ lösen, mit verd. HNO₃ ausfällen, als AgCl wägen. Best. des Fe in den vereinigten Filtraten durch Fälln. mit NH₃ u. Wägen als Fe₂O₃. Fe : Cl = 40 : 1. (Inorg. Syntheses 2. 215—16. 1946.) FREE. 354

Folke Lindstrand, Über Eisenperchlorate. 4 Mitt. Die Hydrolyse des Ferroperchlorates. Für die potentiometr. Best. des p_H waren Vorvers. notwendig. Übereinstimmende Werte wurden mit Hilfe der n. Kalomelektrode u. der Glaselektrode gefunden. Die Verss. ergaben, daß der p_H mit steigendem Geh. an Fe(ClO₄)₂ abnimmt, u. zwar proportional der Salzkonzentration. Die daraus errechnete Hydrolysenkonstante K_a nimmt, wie zu erwarten, mit steigender Salzkonz. ab. Die thermodynam. Hydrolysenkonstante K'_a = a_H·a_{FeOH}/a_{Fe} wird unabhängig von der Konz. zu 1,2·10⁻⁶ bestimmt. Aus der Berechnung der K_a-Werte nach den möglichen Hydrolysegleichungen Fe²⁺ + H₂O ⇌ FeOH⁺ + H⁺ u. Fe²⁺ + 2H₂O ⇌ Fe(OH)₂ + 2H⁺ ergibt sich eindeutig, daß die Hydrolyse des Fe(ClO₄)₂ nach der ersten Gleichung verläuft. (Svensk kem. Tidskr. 56. 282—90. Sept. 1944. Göteborg, Chalmers TH, Inst. f. anorgan. Chemie.) J. FISCHER. 354

Arthur A. Blanchard und George W. Coleman, Eisentetracarbonyldihydrat. Fe(CO)₅ + 4 KOH = K₂Fe(CO)₄ + K₂CO₃ + 2 H₂O; K₂Fe(CO)₄ + 2 HCl = H₂Fe(CO)₄ + 2 KCl: In ein mit CO gefülltes Schüttelgefäß (Abb.) gibt man 5 cm³ Fe(CO)₅-Kerosen-Mischung, fügt 25 cm³ 6 n KOH zu, schüttelt 8 Stdn., versetzt langsam mit 30 cm³ 6 n HCl u. leitet unter Schütteln einen CO-Strom ein, der den H₂Fe(CO)₄-Dampf über CaCl₂ u. P₂O₅ in eine mit festem CO₂ u. A. gekühlte Vorlage spült. Man verdrängt CO₂, schaltet hinter die Vorlage eine 2., mit fl. Luft gekühlte Vorlage, läßt die 1. Vorlage sich auf -10° erwärmen u. treibt H₂Fe(CO)₄ mit einem CO-Strom in die 2. Vorlage, wo es zu farblosen Krystallen erstarrt; F. -70°. Es ist in reinem Zustand sehr unbeständig u. zers. sich unter -10° mit CO verd. Dämpfe zers. sich auch bei Zimmertemp. nicht. In alkal. Lsg. ist das K-Salz, K₂Fe(CO)₄, beständig, aber gegen Luftoxydation sehr empfindlich. (Inorg. Syntheses 2. 243—44. 1946.) WESLEY. 354

John H. Bigelow, Kaliumtetracyanonickelat (II). NiSO₄·6 H₂O + 2 KCN = Ni(CN)₄²⁻ (I) + K₂SO₄ + 6 H₂O; Ni(CN)₂ + 2 KCN + H₂O = K₂Ni(CN)₄·H₂O (II). 60 g NiSO₄·6 H₂O in 200 cm³ W. lösen. Eine Lsg. von 29,7 g KCN in 70 cm³ W. langsam unter Rühren zusetzen. Die graugrüne Fällung von I wird SO₄²⁻-frei gewaschen u. auf einem BÜCHNER-Trichter gesammelt. Ausbeute: 24,8 g (98%) I. 29,2 g KCN in ca. 30 cm³ W. lösen, das feste I zusetzen. Die rote Lsg. eindampfen, bis Bldg. kleiner Krystalle einsetzt, die wieder in Lsg. gebracht werden. Beim Abkühlen große, gut ausgebildete, orangefarbene, monokline Krystalle von II. Ausbeute: 57,4 g (97%). II verliert bei 100° das Hydratwasser. Sehr leicht lösl. in kaltem Wasser. Verd. Mineralsäuren fällen I, Na-Hypobromit hydratisiertes schwarzes Ni-Peroxyd. (Inorg. Syntheses 2. 227—28. 1946.) FREE. 356

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Francis J. Turner, Bestimmung der Auslöschungswinkel in monoklinen Pyroxenen und Amphibolen. Vf. diskutiert krit. die Methoden von BURRI (Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 11 [1931]. 285) u. von NEMOTO (J. Fac. Sci., Hokkaido Imp. Univ. [4] 4. [1938.] 108) zur Best. der Auslöschungswinkel von Augiten u. Hornblenden mittels des Drehstiches. Als genauere Meth. wird die von NEMOTO angesehen. Einige Verbesserungen u.

Messungen des Vf. nach den verschied. Methoden an Hornblende, Aagit u. Pigeonit sind angegeben. (Amer. J. Sci. 240. 571—83. Aug. 1942.) GOTTFRIED. 372

S. J. Shand, *Die Terminologie der spätmagmatischen und postmagmatischen Prozesse*. Die vielerlei Termini werden krit. histor. diskutiert. Bezeichnungen mit „pneumo“ möchte Vf. streichen, da sie eine Annahme machen, die nie bewiesen wurde. Es scheint zweifelhaft, daß krit. Temp. erreicht werden. „Deuterisch“ umschließt „orthotekt.“, „epimagmat.“, „autometamorph“ u. „spätmagmatisch“. Für petrograph. oder physikochem. Gebrauch sind „hypo-, meso-, epithermal“ zu unbestimmt; sie sollen auf Erzlagerstätten beschränkt werden. Vier Stufen der magmat. Krystallisation werden aufgestellt: M₁: der wasserfreien Silicate; M₂: der wasserhaltigen Silicate; H₁: deuter. oder hochhydrothermale Stufe (der Verdrängung); H₂: niederhydrothermale Stufe (Bldg. kolloformer Minerale u. Carbonate). (J. Geology 52. 342—50. Sept. 1944.) SCHÜLLER. 378

A. Vatan, *Ein Anwendungsbeispiel der petrographischen Untersuchungsmethoden in der Paläogeographie: die sandigen Schichten des Eozäns der „Petites Pyrénées“*. Nach einem kurzen histor. Überblick über den Fortschritt der Sedimentpetrographie beschreibt Vf. die hauptsächlichsten mineralog. Methoden zur Unters. von losen Gesteinen: Korngrößenanalyse u. morpholog. Unters. der Kristallkörner u. berichtet über eigene Unters. der sandigen Eozänformationen nördlich von Saint-Gaudens, den sogenannten Petites Pyrénées. Die Ergebnisse sind tabellar. u. graph. zusammengestellt. (Rev. Inst. franç. Pétrole Ann. Combustibles liquides 1. 89—96. Nov. 1946. Inst. du Pétrole, des Carburants et Lubrifiants, Labor. de Sédimentation.) GOTTFRIED. 382

J. McG. Bruckshaw, *Die Physik und die Mutung auf Öl*. Vf. gibt einen eingehenden Bericht (mit über 80 Literaturzitaten) über Fortschritte, die seit einem früheren Bericht (1936) in physikal. Methoden zur Fernbest. geolog. Strukturen erzielt worden sind. Den größten Raum nimmt die Entw. der seismischen Lotungsmeth. ein (Messung des Fortschreitens von Explosionswellen), in der die Beobachtung der Wellenbrechung durch die verfeinerte Beobachtung der Wellenreflexion wesentlich bereichert wurde. Tiefe u. Neigung der reflektierenden Schichtelemente werden durch ein Syst. kombinierter „Geophone“ unter Anwendung von Koinzidenzschaltungen u. Frequenzanalyse gemessen. Die Methoden der Auswertung u. Korrektur werden ausführlich erörtert. Die modernen Schwerekräftmesser der Gravitations-Meth. sind im Prinzip Federwaagen mit einem elast. Element aus ausgewähltem Material unter sorgfältiger Temperaturkontrolle u. mit hochempfindlicher dielekt. oder opt. Anzeige. Im Gegensatz zur EÖTVÖSSchen Torsionswaage messen sie die Vertikalkomponente des Schwerefeldes, werden also wenig beeinflusst durch horizontale topograph. Unregelmäßigkeiten u. sind mit ihrer hohen Empfindlichkeit $>1:10^{-3}$ mm/sec² bei schneller Einstellung zur Best. schwerer tiefliegender Massen geeignet. Die Interpretation von Schwerekräftmessungen wird kurz behandelt. — In einem kurzen Abschnitt wird ein Überblick über die Bestimmungsmethoden des Restmagnetismus von Sedimentations- u. Bohrproben gegeben. (Rep. Progr. Physics 9. 198—227. 1942/43. London, Imp. Coll.) NIEHRS. 387

Percy E. Raymond, *Das Pigment in schwarzen und roten Sedimenten*. Es wird allg. angenommen, daß sich die schwarzen Meeressedimente in begrenzten Gebieten unter anaeroben Bedingungen, wo die Zirkulation des W. gering ist, angehäuft haben. Vf. vertritt die Auffassung, daß während des frühen Paläozoikums, wo chitinhaltige Skelette sehr viel häufiger waren als zur Jetztzeit, große Mengen des sehr widerstandsfähigen Chitins mit feinstem Sand von der Küste abgetrieben wurden u. dann sedimentierten. Chitin nimmt aber im Laufe der Zeit schwarze Farbe an. — Röntgenaufnahmen zeigten, daß das rote Pigment vieler Böden in warmen u. feuchten Gebieten *Hämattit* ist. (Amer. J. Sci. 240. 658—669. Sept. 1942. Cambridge, Mass., Museum of Comparative Zoology.) GOTTFRIED. 387

H. Buttgenbach, *Les minéraux et les roches. Études pratiques de cristallographie et minéralogie*. 7^{me} édition. Liège: H. Vaillant-Carmanne. 1943. (630 + 95 S. m. 537 Abb.)

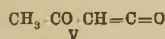
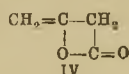
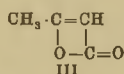
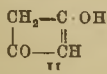
D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine u. theoretische organische Chemie.

Albert Stewart, H. V. Knorr und V. M. Albers, *Das Chemilumineszenzspektrum von Chlorophyll a*. Das Chemilumineszenzspektr. von Chlorophyll a, erzeugt durch schnelles Erhitzen einer Lsg. von Chlorophyll in Tetralin auf 180°, wurde photograph. gemessen. Eine Bande mit einem Maximum bei 677,5 μ wurde gefunden. Das Fluoreszenzspektr. der frisch bereiteten Lsg. vor dem Erhitzen gibt ein Bandenmaximum bei 688,5 μ , während bei der 5 Min. lang gekochten Lsg. das Maximum der Bande bei 671,0 μ liegt u. gleichzeitig die Intensität auf $\frac{1}{3}$ gegenüber der frischen Lsg. absinkt. Die Chemilumines-

enzbande ist viel schmäler als die Einhüllende der beiden Fluoreszenzbanden, was darauf hindeutet, daß nur ein Teil der Rkk. für die Chemilumineszenz verantwortlich ist. Die Absorptionsspektren der Lsgg. vor u. nach dem Erhitzen unterscheiden sich durch Intensität u. Lage der Banden, bes. im Ultraviolett. (Physic. Rev. [2] 61. 730. 1/15. 6. 1942. Kettering Found., Antioch Coll.) FAESSLER. D 118

D. H. Whiffen und H. W. Thompson, *Die Struktur von dimerem Keten: Infrarotmessungen*. Gemessen wurde das Infrarotspekt. von fl. dimerem Keten sowie von Lsgg. in CS₂, CCl₄ u. Chlf. zwischen 2 u. 14 μ . Zweck der Unters. war, zusammen mit den bekannten RAMAN-Spektren eine mögliche Entscheidung über eine der verschied. Strukturvorschläge zu treffen. Für das dimere Keten sind fünf verschied. Strukturvorschläge (I—V) gemacht worden:



Die Infrarotspektren sind zeichner. wiedergegeben, die Lage der einzelnen Banden, zusammen mit dem RAMAN-Spekt., ist tabellar. aufgeführt. Es wurde beobachtet, daß die beiden Infrarotbanden bei 1865 u. 1895 sich in bezug auf ihre Intensitäten mit dem Lösungsm. zu ändern scheinen. In CCl₄ ist die Bande bei 1895 die stärkere, in Chlf. die bei 1865. Ähnlich ändern auch die Banden bei 1685 u. 1705 in den verschied. Lösungsmitteln ihre relative Intensität u. verschieben sich auch leicht im Hinblick auf die Wellenlängen. Von KOHLRAUSCH u. SKRABEL (Proc. Ind. Acad. Sci. 81. [1938]. 424) war darauf hingewiesen worden, daß die Anzahl der beobachteten RAMAN-Intervalle größer sind, als man nach der symm. Formel I erwarten sollte. Diese Schlußfolgerung wird durch ein weiteres Argument gestützt; da die Formel I ein Symmetriezentrum besitzt, sollten keine Koinzidenzen zwischen den akt. Fundamentalen, den Obertönen u. Kombinationen in dem RAMAN-Spekt. einerseits u. dem Infrarotspekt. andererseits auftreten. Es treten jedoch zahlreiche Koinzidenzen auf. Damit scheidet die Formel I aus. Das Infrarotspekt. spricht dagegen auch gegen die Formel II. Diese Struktur hat eine enol. CH-Gruppe, die eine Bande in dem Gebiet von 3 μ bedingen sollte, welche mehr oder weniger stark aus der n. Lage nahe 3600 cm^{-1} infolge molekularer Assoziation nach niederen Frequenzen zu verschoben sein sollte. Dimeres Keten zeigt keine Bande in diesem Gebiet. Die sehr schwachen Banden in diesem Gebiet des Infrarotspekt. lassen sich als Obertöne oder Kombinationen deuten. Zu Vergleichszwecken wurde die Absorption von Cyclopentanol als Fl. wie in CCl₄ gelöst gemessen; es wurde die erwartete starke Assoziationsbande gefunden, die charakterist. für die OH-Bande ist. Gemessen wurde ferner das Spekt. der enol. Substanz VI, die ebenfalls die OH-Bande zeigte. Eine Entscheidung zwischen den Formeln CH(OH)=C.CO₂.C₂H₅, III, IV u. V ist schwieriger. Zu diesem Zweck wurden 1) die Banden nahe 3000 cm^{-1} , 2) die Banden zwischen 1500 u. 2200 cm^{-1} u. 3) die Banden im Gebiet unterhalb 1500 cm^{-1} näher untersucht. Die Hauptbanden im Gebiet von 3000 cm^{-1} stehen im Zusammenhang mit den Dehnungsschwingungen der C-H-Bindungen, die wenig verschied. Frequenzen je nach der besonderen Struktur haben, von der die C-H-Bindung einen Teil bildet. Intensive Infrarotbanden zwischen 1500 u. 2200 cm^{-1} werden gewöhnlich den Schwingungen zuerteilt, welche zum größten Teil durch die Spannung der Doppelbindungen wie C=C, C=O oder C=N beeinflusst werden. Die Banden bei Frequenzen unterhalb 1500 cm^{-1} stehen in Zusammenhang mit Schwingungen des Skeletts u. lassen sich leicht durch spezif. lokalisierte Bewegungen deuten. Die ausführliche Diskussion führt zu dem Ergebnis, daß das beobachtete Spekt. nicht mit der Formel V in Einklang zu bringen ist. Es wurde nun untersucht, ob III oder IV oder eine Mischung beider das gefundene Spekt. erklären kann. Zu diesem Zweck wurden einige Verbb., die eine ähnliche Struktur wie III oder IV haben, untersucht. Die Spektren von ungesättigten Verbb., Ketonen u. Estern zeigten, daß sich die Dehnungsfrequenzen der C=C- u. C=O-Bindungen in weiten Grenzen ändern können. Aus diesen Argumenten läßt sich eine klare Entscheidung zwischen den beiden Formeln von III u. IV nicht treffen; ein Gemisch der beiden Verbb. erklärt befriedigend die beobachteten Banden. Eine weitere ausführliche Diskussion führte schließlich zu dem Endergebnis, daß das dimere Keten die Struktur III oder IV besitzt oder als ein Gemisch beider anzusehen ist. Einige Argumente sprechen jedoch dafür, daß jedenfalls die Formel IV die vorherrschende sein dürfte. Besonders die Frequenz bei 3082 kann nicht von einer Schwingung der CH₂-Gruppe herrühren, sondern würde mit der Gruppe =CH₂ in Übereinstimmung stehen. Bei Ggw. der CH₃-Gruppe sollte außerdem eine Bande zwischen 2800 u. 2900 cm^{-1} auftreten, die nicht beobachtet wurde. (J. chem. Soc. [London] 1946. 1005—09. Nov. Oxford, Phys. Chem. Labor.) GOTTFRIED. D 120

Jean Lecomte und Clément Duval, *Einige Bemerkungen über die aus den Raman-spektren und infraroten Spektren hergeleitete Symmetrie der Metalltartrate*. Nach der Pulver-

meth. wurden die infraroten Spektren verschied., nicht genannter Metallsalze der *d*-u. *l*-Weinsäure, der *Mesoweinsäure* u. der *racem. Weinsäure* untersucht. Innerhalb der Ver- suchsfehler sind die Spektren der *d*- u. *l*-Säure identisch. Die für die *d*-Tartrate beobach- teten Frequenzen waren gleich denen der RAMAN-Strahlen, die von anderer Seite an den wss. Lsgg. dieser Salze beobachtet worden waren. In den Spektren der *Mesotartrate* treten nur etwa die Hälfte der Banden auf, die bei den akt. Formen gefunden worden waren. Die Anzahl der bei den *Racematen* gefundenen Banden liegt etwa in der Mitte zwischen denen der akt. Formen u. der von Natur inakt. Verbindung. Die aus diesen Beobachtungen sich ergebenden stereochem. Erkenntnisse werden diskutiert. (Bull. Soc. franç. Minéralog. Cristallogr. 69. 56—64. Jan./Dez. 1946.) GOTTFRIED. D 120

E. Canals, Mousseron und F. Winternitz, *Über die Raman-Spektren einiger Cyclohexa- diene*. Es werden die unvollständigen RAMAN-Spektren von *1-Methylcyclohexadien*-(2,4), *1-Methyl-, 1,4-Dimethyl-, 1-Äthyl-, 1-n-Propyl-, 1-Isopropyl- u. n-Butyl-cyclohexadien*-(2,6) mitgeteilt u. kurz diskutiert. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 72. Jan./März 1945.) GOUBEAU. D 120

Walter Hückel und Christoph Michael Salinger, *Dipolmomente und Oberflächenspan- nungen von stickstoffhaltigen Heterocyclen aromatischen Charakters*. Im Rahmen ihrer Ar- beiten über dielekt. Eigg. u. Assoziation von N-haltigen Heterocyclen mit arom. Charak- ter (vgl. C. 1940. II. 3010 u. C. 1943. I. 1979) geben Vf. jetzt die Ergebnisse von Mes- sungen der Dipolmomente von *Pyrimidin* (I), *Pyridin* (II), *4-Chlorpyridin* (III) u. *γ-Picco- lin* (IV) in Bzl., des Dipolmoments von *Pyrazol* (V) in Dioxan sowie der Oberflächenspan- nung u. D. von I, II u. IV bekannt. Das Moment von I ($\mu = 2.0$ D) ist von der gleichen Größe wie das von II ($\mu = 2.1$ D), das Ergebnis läßt sich voraussehen, wenn man die Hetero-N-Atome beim *Pyridazin* wie Substituenten am Bzl.-Kern behandelt u. von II aus das Moment von I berechnet. — Auch die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannungen, die EÖTVÖS-Konstanten u. die Kpp. von I u. II sind ähnlich, dagegen zeigen die Oberflächenspannungen selbst Unterschiede. — Der Sinn des Momentes in II ergibt sich aus dem Vgl. II—III ($\mu = 0.9$ D), danach wirkt das einsame Elektronenpaar am N wie ein negativer Substituent am arom. Kern. Messung des Momentes von synthet. IV ($\mu = 2.4$ D) bekräftigt diese Annahme, die Ergebnisse sind hier jedoch unsicher, aus β - γ -Picolingemisch isoliertes IV besitzt $\mu = 1.9$ D. Die Richtung des Moments der CH₃- Gruppe am Pyridinkern ist daher noch nicht ableitbar. — Bei V ($\mu = 2.64$) wurden frühere Messungen berichtet. — *2,4,6-Trichlorpyrimidin*, aus Barbitursäure mit POCl₃ bei 180° im Rohr, Kp.₁₄ 108°, E. 21°; I, aus der vorst. Verb. in sd. W. mit Zn-Staub u. Wasser- dampfdest., Kp.₁₄ 64—65°, im Rückstand *2,6-Dichlorpyrimidin*, F. 63—64°. (Ber. dtsch. chem. Ges. 77. 810—16. 1944. Breslau, Univ., u. TH.) KRESSE. D 132

C. S. Marvel, John Whitson und H. W. Johnston, *Die Dissoziation von Hexaaryl- äthanen*. 15. Mitt. *Methoxy*substituenten. (14. vgl. C. 1945. I. 1231.) Die Neubest. des Dissoziationsgrades von methoxylierten Hexaaryläthanen durch Messung der magnet. Suscep- tibilität hat viel niedrigere Werte geliefert als die Meth. der Mol.-Gew.-Best., da sich die Radikale schnell weiter verändern. Der Dissoziationsgrad α (ausgedrückt in %) in 0,1 mol Lsg. (Bzl.) ergab sich: für *Tetraphenyldi-o-anisyläthan* zu $3,8 \pm 1$, für *Tetraphenyldi-m- anisyläthan* zu $2,6 \pm 1$; für *Tetraphenyldi-p-anisyläthan* zu $4,4 \pm 1$; für *Diphenyltetra-o- anisyläthan* zu $7,3 \pm 1$; für *Hexa-o-anisyläthan* zu 42 ± 5 ; für *Hexa-m-anisyläthan* zu $8,5 \pm 1,5$. Die Darst. der obigen Verb. erfolgte über die entsprechenden Derivv. des Triphenylcarbinols u. Triphenylchlormethans. Von neu dargestellten Verb. sind zu er- wähnen: *m-Anisyl*diphenylchlormethan, C₂₀H₁₇OCl, aus Essigester, F. 89—90°. — *Tri- m-anisylchlormethan*, C₂₂H₂₁O₃Cl, aus Essigester, F. 123—124°. — *Bis-[diphenyl-m-anisyl- methyl]-peroxyd*, C₄₀H₃₄O₄, F. 156—157°. — *Bis-[tri-m-anisylmethyl]-peroxyd*, C₄₄H₄₂O₈, F. 155—156°. (J. Amer. chem. Soc. 66. 415—17. März 1944. Urbana, Ill., Univ.) OHLE. D 139

James N. Sarmousakis, *Der Einfluß von Substituenten auf die Dissoziationskonstante von Carbonsäuren*. Vf. wendet die elektrostat. Theorie der Dissoziation von substituierten Carbonsäuren von KIRKWOOD u. WESTHEIMER (C. 1938. II. 4052) zur Berechnung von Formeln für die Dissoziationskonstante K_a von *Benzoldicarbonsäuren* bzw. von *m*- u. *p*-substituierten *Benzoensäuren* an. Für den Raum der Moll. in Lsg. (cavity) wird dabei als Modell das abgeplattete Sphäroid angenommen, die Parameter der „effektiven“ DK., die in die Formeln eingeht, werden z. T. aus diesem Modell heraus unter Benutzung der VAN DER WAALSschen Mol.-Radien gewonnen (Volumen, Dipolwinkel), zum Teil der Literatur entnommen (Dipolmomente, DK. des Lösungsm.), zum Teil aus dem Vgl. der berechneten u. beobachteten (ELLIOTT u. KILPATRICK, C. 1941. II. 1004 u. 1943. I. 1980) K_a-Werte bei *m*-substituierten *Benzoensäuren* (I) in W. erhalten (Brennpunktsabstand der Carboxylgruppe c). Bei den *m*-Halogenbenzoensäuren liegt c zwischen den errechneten

Grenzwerten bei Annahme völlig freier Rotation bzw. größter Ausstreckung der Carboxylgruppe. — Mit den so gewonnenen Parametern werden die K_a der I in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln u. in Dioxan-W.-Gemischen berechnet; als Substituenten werden NO_2 , F, Cl, Br, CH_3 behandelt. Die errechneten Werte liegen im allg. tiefer als die beobachteten; Vf. führt das darauf zurück, daß die Lösungsm.-Moll. je nach ihrer Größe u. Sperrigkeit verschied. viel Raum für ein I-Mol. aussparen. Eine tabellar. Zusammenstellung des Lösungsvolumens der I in den untersuchten Lösungsmitteln ist angegeben. Werden die für die I abgeleiteten Parameterwerte sinngemäß in die Formeln für die K_a bei p-substituierten Benzoesäuren (II) eingesetzt, so ergibt sich bei reinen Lösungsmitteln eine vom Lösungsm. unabhängige Differenz Δ zwischen errechneten u. beobachteten Werten. Vf. erklärt dies mit dem Einfluß para-chinoider Resonanzformen auf die Säurestärke. Damit steht die Abnahme des Effektes in der Reihenfolge $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$ in Übereinstimmung; die stärkere Resonanzbeteiligung der tert.-Butylgruppe gegenüber der Methylgruppe kommt in Δ nicht zum Ausdruck. Bei Dioxan-W.-Gemischen ist Δ größer als bei reinen Lösungsmitteln, hier können verschied. große Änderungen der freien Energie der Entmischung durch die verschied. Arten von gelösten Moll. eine Rolle spielen. — Eine Berechnung von K_a für p-Cyanbenzoesäure in verschied. Lösungsmitteln unter Berücksichtigung aller erarbeiteter Effekte steht in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. (J. chem. Physics 12. 277–88. Juli 1944. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania.)

KRESSE. D 139

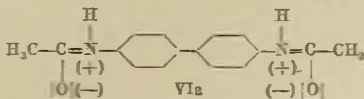
Carl M. Anderson und E. C. Gilbert, Die scheinbare Energie der N-N-Bindung, aus Verbrennungswärmen berechnet. Um die Energie der N-N-Bindung zu berechnen, werden (bei 25° im Vakuum, auf WASHBURN-Bindungen umgerechnet) folgende molare Verbrennungswärmen auf 0,01–0,02% genau bestimmt. Anilin 810,55, Benzidin 848,76, Dibenzoylhydrazin 1675,5, Diphenylamin 1531,9, Phenylhydrazin 871,68, Tetraphenylhydrazin 3048,7 kcal. Die Wärmetönung bei der Bldg. von N-H aus den gasförmigen Atomen wird für alle drei Aggregatzustände aus Literaturdaten für Ammoniak abgeleitet u. damit aus obigen Verbrennungswärmen die Energie der N-N-Bindung als Differenz gegen die N-H-Bindung berechnet. Die Werte schwanken zwischen 20 u. 28 kcal u. sind also von den Substituenten abhängig. (J. Amer. chem. Soc. 61. 2868–72. Okt. 1942. Corvallis, Or., Oregon State Coll.)

ROTH. D 155

Aldred Pongratz, Susanne Böhmert-Süß und Kurt Scholtis, Zur Thermochemie der Benzidinumlagerung. Vff. haben dargestellt: N-Acetylhydrazobenzol (III), aus Hydrazobenzol (I) u. Acetanhydrid bei Zimmertemp., aus A., F. 161,0–161,8°; N,N'-Diacetylhydrazobenzol (IV), aus I u. Acetanhydrid am Rückfluß, aus A., F. 102,8–103,8°; N-Acetylbenzidin (V), aus III u. konz. HCl, aus A., F. 203,0–203,8°; N,N'-Diacetylbenzidin (VI), aus Benzidin (II) u. Eisessig am Rückfluß, F. 321–323°; Hydrazobenzoldihydrojodid (VII), $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{J}_2$, aus I u. CH_3J , aus A., F. 210° (Zers.); Hydrazobenzoldihydrobromid (VIII), aus I u. CH_3Br bei –20°, F. 240° (Zers.); Benzindihydrojodid (IX) u. Benzindihydrobromid (X); zur näheren Unters. der Benzidinumlagerung wurden bestimmt: die mol. Verbrennungswärme von I (1590,4 ± 0,3 kcal), II (1555,4 ± 0,3 kcal), III (1792,9 ± 2,8 kcal), IV (2006,3 ± 1,1 kcal), V (1756,1 ± 2,4 kcal), VI (1938,4 ± 1,4 kcal), VII (1644,8 ± 6,0 kcal) u. IX (1577,0 ± 6,0 kcal), die mol. Umwandlungswärmen I → II (50,00 ± 0,17 kcal) u. III → V (51,74 ± 0,19 kcal), sowie die Neutralisationswärmen von II (25,43 ± 0,05 kcal) u. V (16,55 ± 0,10 kcal) mit HCl. Die Ergebnisse bestätigen die frühere Annahme der Vff. (vgl. C. 1942. II. 647), daß der Energiegewinn bei der Umlagerung I → II im sauren Medium größer sein muß als die Verbrennungswärmedifferenz (Δ) I–II (35 kcal), da der maßgebende Vorgang wahrscheinlich die innermol. Umlagerung des Kations von I ist. Beweisend hierfür ist vor allem auch das doppelt so große $\Delta_{\text{IX-VII}}$ (67,8 kcal) gegenüber $\Delta_{\text{II-I}}$. Die Umwandlungswärme III → V besitzt die gleiche Größe wie die von I → II, obwohl die Neutralisationswärme von IV kleiner ist als die von II u. $\Delta_{\text{III-IV}}$ ungefähr gleich $\Delta_{\text{II-I}}$ ist; eine Erklärung für dies Verh. steht noch aus. — Das Inkrement der Acetylgruppe beim Übergang III → IV (213,4 ± 4,0 kcal) u. V → VI (182,3 ± 2,8 kcal) ist sehr stark konstitutiv abhängig, ein solcher Einfl. zeigt sich bei anderen organ. Verb. nicht. Vff. vermuten daher, daß VI weitgehend polare, zwitterion. Struktur (VIa) besitzt, während IV unpolar gebaut ist. Für diese Annahme sprechen auch der F. von VI u. das $\Delta_{\text{VI-IV}}$ (67,9 kcal). — Die Meßmethodik der Umwandlungswärmen wird genau beschrieben. (Ber. dtsh. chem. Ges. 77. 651–61. 1944. KWI für Physikal. Chem. u. Elektrochem.)

KRESSE. D 155

Theodore H. Clarke und G. Stegeman, Die Acetylierungswärme von α - und β -D-Glucose aus den Verbrennungswärmen der Pentaacetate. Die unter Standardbedingungen (3 g Sub-



stanz u. 3 g W./Liter Bombeninhalte, O₂-Anfangsdruck 30 at) ausgeführten u. auf 25⁰ bezogenen Bestimmungen der Verbrennungswärme der beiden Zuckeracetate haben folgende Werte ergeben (1 cal = 4,1833 intern. Joule): Isotherme Verbrennungswärme $-\Delta U_B = 1720,06 \pm 0,38$; $1724,16 \pm 0,46$ kcal/Mol (unter den Versuchsbedingungen); $-\Delta U_R$ (Verbrennungswärme bei 1 at) = $-\Delta H_R$ (isobare Verbrennungswärme bei 1 at) = $1718,62$; $1722,63$ kcal/Mol.; Bildungswärme bei 1 at u. konstantem Druck: $-\Delta H_{f,298,16}^0 = 537,36$; $533,25$ kcal/Mol.; $dH/dt = 109$; 108 kcal/Grad/Mol.; $C_p = 0,301$; $0,305$ cal/Grad/g [1. Zahl für α -, 2. Zahl für β -D-Glucosepentaacetat (I)]. Für die Bildungswärmen des fl. W. u. der gasförmigen CO₂ wurden die Werte $-68318,1$ u. $-94029,8$ cal/Mol an. — Als Wärmetönung ergibt sich für die Rk.: D-Glucose + 5 CH₃COOH = I + 5 H₂O $\Delta H = 6,32$; $8,92$ kcal/Mol.; für die Rk.: D-Glucose + 5/2 (CH₃CO)₂O = I + 5/2 H₂O $\Delta H = -30,88$; $28,29$ kcal/Mol. (J. Amer. chem. Soc. 66. 457—59. März 1944. Pittsburgh, Univ.)

OHLE. D 155

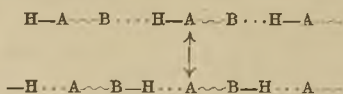
S. H. Bauer, G. R. Finlay und A. W. Laubengayer, *Über die Struktur des Dimethyläther-BF₃-Komplexes*. Vf. berücksichtigen bei der Neuberechnung des Dissoziationsgrades des Dimethyläther-BF₃-Komplexes (I) Einwände von BROWN u. ADAMS (C. 1945. I. 754). Sie bestimmen aus ihren Elektronenbeugungsaufnahmen (C. 1945. I. 264) unter Annahme einer 50% ig. Dissoziation im Dampf neu die Abstände B—F zu $1,43 \pm 0,03$ Å, B—O zu $1,50 \pm 0,06$ Å u. C—O zu $1,45 \pm 0,03$ Å; die Valenzwinkel am B u. O sind dabei tetraedr., an dem grundsätzlichen Modell der Vf. ist nichts geändert. — Der CH₃CN—BCl₃-Komplex ist im Dampf bei 95⁰ völlig dissoziiert. (J. Amer. chem. Soc. 67. 339—41. Febr. 1945. Ithaka, N. Y.)

KRESSE. D 182

Allan Maccoll, *Lichtabsorption und Resonanzenergie einiger heterocyclischer Moleküle*. Nach dem 1. Näherungsverf. („Valenzbindungsmeth.“) berechnet Vf. Wellenlänge der längstwelligen Absorptionsbanden sowie Resonanzenergien E für Pyridin (E = 37 kcal), Pyrimidin (33), Pyrazin (33), Pyridazin (I) (22), *symm.*- (29), *vic.*- (25), *asymm.*- (II)-Triazin (18), *symm.*- (20), *asymm.*- (20), *vic.*- (III)-Tetrazin (10) u. Pentazin (10) u. vergleicht die Werte mit denen für Benzol. Dabei wird die Annahme gemacht, daß die Austauschintegrale für C—C, C—N u. N—N in dieser Reihenfolge abnehmen (empir. Werte 1,97; 1,38 u. 0,20 eV). Soweit bekannt, stimmen berechnete u. beobachtete Absorptionsläng. gut überein. Bei I, II u. III sind die Strukturen am stabilsten, die die meisten N—N-Einfachbindungen enthalten. — Die Vernachlässigung ion. Strukturen macht sich bei den untersuchten Verb. nicht stark bemerkbar, da hier der Energiegewinn durch bessere Ladungsverteilung aufgewogen wird durch den Energieverlust infolge Auflsg. einer Doppelbindung im Gegensatz zum *Pyrrhol*, bei dem ion. Formen eine große Bedeutung zukommt. (J. chem. Soc. [London] 1946. 670—72. Aug. Sydney, Univ., u. London, Univ. Coll.)

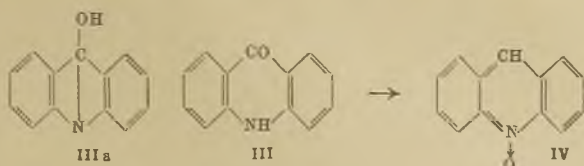
KRESSE. D 182

Louis Hunter, *Mesohydrische Tautomerie*. Wahre Tautomerie oder Prototropie $H-A \cdots B \rightleftharpoons A \cdots B-H$ gibt es nach den Unters. des Vf. nur, falls A bzw. B ein C-Atom ist; hier besteht dann der Stoff aus einem Gleichgewichtsgemisch zweier Isomerer. In



allen anderen Fällen jedoch ist die Substanz homogen, assoziiert u. am besten als Resonanzsystem mit —H-Bindungen aufzufassen. Je nach der Anzahl der Atome zwischen A u. B teilt Vf. die Verb. in denen diese Art „Tautomerie“ — „mesohydr. Tautomerie“ — vorliegt, ein in Dyaden-, Triaden- usw. Systeme. Wie er in seinen Unters. über Assoziation u. H-Bindung bewiesen hat (vgl. C. 1943. II. 1356), sind als Dyadensysteme aufzufassen: *Pyrazole*, *Indazole*, *Oxime*; als Triadensysteme: *Amide*, *Anilide*, *Sulfonamide*, *Sulfonanilide*, *Hydrazide*, *Diazoaminoverbb.*, *Benzotriazole*, *Amidine*, *Imidazole*, *Benzimidazole*, *Guanidine*, *Thioamide*, *Thioanilide*, *Thiolbenzthiazole*, *Cyanamide* u. *Carbonsäuren*; als Tetradensysteme: *Oxytriazene*; als Pentadensysteme: *o-Oxyazoverbb.*, *Arylazooxime*, *Formazyloverbb.*, *Thioacidone*, enolisierete β -Diketone, β -Ketoester usw., *Phenole* u. *Arylacylamidoverbb.*, die als o-Substituenten Donorgruppen, wie NO₂, CHO, COR, COOH, —N=N—Ar usw. besitzen. Grund für die Sonderstellung der prototropen Verb. ist dann die Unfähigkeit von an C gebundenem H, stabile H-Bindungen einzugehen. — Vf. hat bisher bei mesohydr. tautomeren Substanzen in vielen Fällen nachgewiesen (l. c.), daß zu Unrecht Vork. zweier Isomeren angenommen worden ist. Zwei neue Beispiele sind angeführt: *2-Phenyl- β -naphthimidazol* (I), C₁₇H₁₂N₂, F. 213⁰ (Bzl.), *Hydrat*, F. 122⁰ (wss. A.), ist homogen, ob es nun aus 2-Nitro-1-benznaphthalid oder aus 1-Nitro-2-benznaphthalid [(II), C₁₇H₁₂O₂N₂, strohgelben Nadeln aus Essigsäure, F. 170⁰, durch Nitrieren von β -Benznaphthalid] dargestellt worden ist. Die von GALIMBERTI (Gazz. chim. ital. 63. [1933.] 96) gefundene Verb. vom F. 296⁰, die dieser als I-Isomeres anspricht, ist

in Wirklichkeit I-HCl, F. 310° (wss. A.). — Bei Acridon (III) ist der Übergang in Acridol (IV) nicht als Tautomerieerscheinung (→ IIIa) aufzufassen. IV entsteht aus III unter der Wrkg. von HNO₃ oder Acetanhydrid also unter Isomerisationsbedingungen, sein Verh. spricht nach Ansicht des Vf. stark für eine Aminoxydstruktur. (J. chem. Soc. [London] 1945. 806—09. Nov. Leicester, Univ. Coll.)



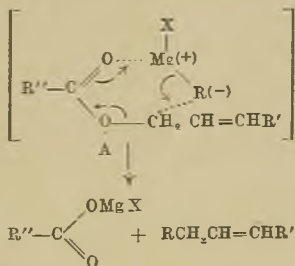
KRESSE. D 184

W. E. Hanby und H. N. Rydon, *Stereoisomere Piperazinderivate, die zwei quaternäre Stickstoffatome enthalten*. Aus N,N'-Dimethylpiperazin u. Äthylenchlorhydrin werden beim Erhitzen außer dem leichtlös. N-[β-Oxyäthyl]-N,N'-dimethylpiperazinumchlorid (II), F. 162° (Methanol-Aceton), die beiden stereoisomeren N,N'-Bis-[β-oxyäthyl]-N,N'-dimethylpiperazinumdichloride (II) erhalten, die *trans-Verb.* (IIa) aus wss. A., F. 246 bis 247° (Zers.), krist. aus der Reaktionsmischung, die *cis-Verb.* (IIb), F. 241° (wss. A.), fällt bei Zusatz von Aceton. IIa u. IIb geben miteinander keine Schmelzpunktsdepression, unterscheiden sich aber außer durch ihre Löslichkeit auch durch ihre Pikrate — IIa-Dipikrat orange Nadeln, F. 248—249° (verd. A.), IIb-Dipikrat gelbe Nadeln, F. 220° (W.) — u. ihre Reaktionsfähigkeit. So läßt sich IIa nicht acetylieren, aus IIb entsteht mit CH₃COCl *cis-N,N'-Bis-[β-acetoxyäthyl]-N,N'-dimethylpiperazinumdichlorid* (IIIb), F. 229° (Aceton-Methanol); *Dipikrat*, F. 188° (W.). — Mit SOCl₂ gibt IIa erst nach Zusatz von Pyridin beim Kochen am Rückfluß *trans-N,N'-Bis-[β-chloräthyl]-N,N'-dimethylpiperazinumdichlorid* (IVa), aus wss. Aceton, F. 327—328°; *Dijodid* (Va) aus W.; *Dipikrat*, orange Nadeln, F. 225° (W.); IIb reagiert auch mit SOCl₂ allein u. gibt IVb, aus wss. Aceton, F. 328° (Zers.); *Dijodid*, (Vb), lichtempfindliche Blättchen, F. 238° (W.); *Dipikrat*, goldene Kristalle, F. 207° (W.). — Bei IVa u. Va wurde eine Röntgenstrukturbest. durchgeführt, für Va Elektronendichteberechnungen durch PATTERSON-FOURIER-Analyse, wodurch eindeutig die *trans*-Struktur bewiesen wurde, die damit auch für alle anderen a-Verbb. gesichert ist. — IVb krist. als Hemihydrat aus W., IVa wasserfrei. — Bei I konnten infolge der Labilität der Konfiguration am dreibindigen N keine Isomeren gefaßt werden, die Stereoisomerie der II u. IV ist die erste, die bei Verbb. dieser Art aufgefunden wurde. (J. chem. Soc. [London] 1945. 833—35. Nov. Porton, Nr. Salisbury, Exp. Stat.)

KRESSE. D 184

Richard T. Arnold und R. Winston Liggett, *Mechanismus der Reaktion zwischen sterisch gehinderten Allylestern und Grignardreagenzien*. Mesitoxsäure-*n*-crotylester (I), C₁₄H₁₆O₂, Kp.₁₇ 160—165°, gab bei der Rk. mit C₆H₅MgBr (vgl. ARNOLD, BANK u. LIGGETT, C. 1942. II. 1104 u. C. 1945. I. 396) als einziges Prod. *n*-Crotylbenzol (II), C₁₀H₁₂, Kp.₂₂ 81—83°. Die Bldg. von II aus I zwingt zur Änderung des früher von Vf. vorgeschlagenen Mechanismus. Im Zwischenzustand A wird jetzt Bldg. eines quasi-sechsgliedrigen Rings angenommen, der R enthält (aus RMgX), so daß dieses bei Zerfall von A nur das α-C-Atom der Allylgruppe angreifen kann. (J. Amer. chem. Soc. 67. 337—38. Febr. 1945. Minneapolis, Univ.)

KRESSE. D 221



G. B. Kistiakowsky und E. R. van Arsdale, *Bromierung von Kohlenwasserstoffen*. I. Mitt. Photochemische und thermische Bromierung von Methan und Methylbromid; Energie der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung in Methan. Vff. haben die photochem. u. therm. Bromierung von Methan (I) u. Methylbromid (II) kinet. bei Br₂-Partialdrucken bis zu 50 mm Hg u. bei Temp. von 423—503° K bzw. 570° K untersucht. Zum Vgl. wurde die Bromierungsgeschwindigkeit von H₂ erneut gemessen. Die sorgfältige Reinigung der Ausgangsstoffe u. die Versuchsanordnungen sind ausführlich beschrieben. Die untersuchten Rkk. sind Ketten-Rkk.; I (u. analog II) wird nach folgendem Schema bromiert: Br₂ + h·ν → Br + Br (1); Br + CH₄ → CH₃ + HBr (2); CH₃ + Br₂ → CH₃Br + Br (3); CH₃ + HBr → CH₄ + Br (4); Br + Br + M → Br₂ + M (5). Der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist (2), die Hinderung der Bromierung durch HBr-Zusatz konnte kinet. verfolgt werden. Zugabe von O₂ hindert die Rk. nur in der Anfangsphase. In erster Näherung ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der I- bzw. II-Konz., der Quadratwurzel aus der Br₂-Konz. u. umgekehrt der Quadratwurzel aus dem Gesamtdruck, bei der photochem. Bromierung kann an Stelle der Br₂-Konz. auch die Menge des ab-

sorbierten Lichts eingesetzt werden. Berücksichtigung der übrigen Teil-Rkk. führt zu besseren Näherungen. Aus den Messungen ergeben sich für die Aktivierungsenergie der Teil-Rk. (2) die Werte 17,8 kcal bei I bzw. 15,6 kcal bei II u. der Teil-Rk. (4) 2 kcal. Der ster. Faktor für die Bromierungen ist im Gegensatz zu Rkk. mit H-Atomen ungewöhnlich groß, Vff. erklären dies durch die Größe des Br-Atoms, bei dem auch nicht genau auf die C-H-Bindungsachse treffende Stöße zur Rk. führen. — Berechnungen der Aktivierungsentropien aus den Versuchsdaten u. nach statist.-mech. Methoden stimmen gut überein. Vgl. der Geschwindigkeitskonstanten von H₂, I u. II zeigt den Einfl. der verschied. Molekülarten auf die Wiedervereinigung der Br-Atome [Teil-Rk. (5)]. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von RABINOWITZCH u. WOOD (C. 1936. II. 2318) ist die relative Wirksamkeit in der angegebenen Reihenfolge 2,2 : 3,6 : 2,7, der Wert für II ist dabei wegen Ungenauigkeiten in der Aktivierungsenergie unsicher, in erster Näherung können für I u. II die gleichen Werte angenommen werden. Die Quantenausbeute bei der photochem. Bromierung von I ist 1,4 (Bromierung von H₂ = 1). — Aus der Aktivierungsenergie der Teil-Rk. (2) u. der Dissoziationswärme von HBr errechnet sich die Energie der C-H-Bindung in Methan zu 100,3 kcal, Einführung eines Br-Atoms verringert diese Energie um 2 kcal, bei Einführung von 3 Br-Atomen beträgt die Verringerung 7–8 kcal. (J. chem. Physics 12. 469–78. Dez. 1944. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) KRESSE. D 225

Holger C. Andersen und E. R. van Artsdalen, *Bromierung von Kohlenwasserstoffen*. 2. Mitt. *Photochemische Bromierung von Athan und Äthylbromid, Energie der C-H-Bindung in Athan*. (1. vgl. vorst. Ref.) Die kinet. Unters. der photochem. Bromierung von Athan (I) bewies für diese Rk. den gleichen Mechanismus wie für die Bromierung von Methan (II). Die Aktivierungsenergie der geschwindigkeitsbestimmenden Teil-Rk. (2) (vgl. vorst. Ref.) war hier $13,3 \pm 0,5$ kcal. Die Häufigkeit der Wiedervereinigung der Br-Atome [Teil-Rk. (5)] hängt von der Art der Fremdmoll. u. von der Möglichkeit zu Wand-Rkk. ab; Vff. berechnen Formeln für die Geschwindigkeitskonstante der Bromierung von I unter Annahme verschied. Wiedervereinigungsreaktionen. Die beste Übereinstimmung wird bei Annahme einer relativen Wirksamkeit Br₂:I wie 20:1 erzielt. Im Gegensatz zu der Bromierung von II ist bei der Rk. von I die Hinderung durch HBr temperaturunabhängig, die Aktivierungsenergien der Rkk. (3) u. (4) sind in diesem Falle also gleich ($\sim 0,8$ kcal). Äthylbromid (III) enthält auch in sorgfältig gereinigtem Zustand ungefähr 7% Äthanol, das schneller bromiert wird, die Rk. von III mit Br₂ konnte daher nicht quantitativ untersucht werden. Es kann jedoch abgeschätzt werden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit hier von derselben Größenordnung wie bei I ist. — Aus den Versuchsergebnissen berechnet sich die Energie der C-H-Bindung in I ΔH_0^0 zu 98 ± 2 kcal. (J. chem. Physics 12. 479–83. Dez. 1944.) KRESSE. D 225

F. D. Gunstone und T. P. Hilditch, *Die Reaktion von Sauerstoffgas mit den Methyl-estern von Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure*. Bei Methyloleat (I), Linolsäuremethylester (II) u. Linolensäuremethylester (III) wurde durch Messung des Peroxydgeh. (P), der JZ. u. der Zahl der konjugierten u. dreifach konjugierten Doppelbindungen (D) (durch Best. der Absorption bei 234 u. 268 m μ) der Verlauf der Autoxydation verfolgt. Bei I zeigt P nach der Induktionsperiode raschen Anstieg bis zu einem Maximum, dann ebenso schnellen Abfall; JZ. fällt erst langsam, dann schnell u. regelmäßig. Auffällig ist der Unterschied des Reaktionsverlaufs bei verschied. Temp. — zwischen 80, 100 u. 120° ist der Temperaturkoeff. der Oxydation viel größer als zwischen 20 u. 50°; hier treten auch saure Prodd. auf, außerdem wird die Rk. bemerkbar exotherm. Vff. vermuten eine Veränderung des Reaktionsmechanismus bei Temperaturerhöhung: während bei niederen Temp. vorzugsweise Angriff der Allyl-CH₂-Gruppe erfolgt, tritt bei höheren Temp. direkte Oxydation der Doppelbindung in den Vordergrund. Das zeigen auch Unterss. der Prodd., die durch KMnO₄-Oxydation der Autoxydationsprodd. entstehen. — Bei II ist der Temperaturkoeff. der Rk. zwischen 20 u. 80° konstant, die Rk. ist stark exotherm. Wie bei III sprechen die Ergebnisse für vorzugsweise Autoxydation an der zentralen CH₂-Gruppe des —CH=CH—CH₂—CH=CH—Syst., das dann im 2. Schritt in ein konjugiertes Dien übergeht. (J. chem. Soc. [London] 1945. 836–41. Nov. Liverpool, Univ.) KRESSE. D 225

P. M. Williamson, Robbin C. Anderson und George W. Watt, *Elektrolytkatalyse bei der Ammonolyse von 9-Phenyl-9-chlorfluoren durch flüssiges Ammoniak*. (Vgl. auch AUDREITH, SCOTT u. HILL, C. 1945. I. 14.) In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfl. von NH₄NO₃, NaCl u. NaNO₃ auf die Geschwindigkeit der Ammonolyse von 9-Phenyl-9-chlorfluoren (I) beschrieben (vgl. auch C. 1945. I. 525). Wie bereits früher gefunden wurde, ist der katalyt. Effekt der Katalysatorkonz. direkt proportional; der Effekt ist beim NH₄NO₃ u. NaNO₃ am stärksten. Für die Geschwindigkeitskonstanten beim NaCl ergab sich die Merkwürdigkeit, daß sie mit steigender Konz. abnahmen, eine Tatsache, die sich darauf zurückführen läßt, daß NaCl in fl. NH₃ nicht vollständig dissoziiert ist. Die aus den bei 15,08 u. 25,08°

ausgeführten Messungen, nach der ARRHENIUSschen Gleichung berechneten Aktivierungsenergien sind niemals niedriger als die der nichtkatalysierten Reaktion. — Aus den Ergebnissen läßt sich ableiten, daß sich bei der durch Salze katalysierten Ammonolyse des I diese sich in fl. NH₃ nicht wie Säuren verhalten, sondern daß es sich um eine wahre Elektrolytkatalyse handelt. (J. Amer. chem. Soc. 66. 376—79. März 1944. Austin, Tex., Univ., Dep. of Chem.) GOLD. D 227

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

Hans Wolff, *Die Schmidt-Reaktion*. Vf. diskutiert ausführlich den Mechanismus der SCHMIDT'schen Rk., die auf der Einw. von Stickstoffwasserstoffsäure auf Carboxyl- u.

Carbonylverb. beruht u. hauptsächlich nach $\text{RCO}_2\text{H} + \text{HN}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{RNH}_2 + \text{CO}_2 + \text{N}_2$;
 $\text{RCHO} + \text{HN}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{RCN} + \text{RNHCHO}$; $\text{RCOR} + \text{HN}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{RCONHR} + \text{N}_2$ u. $\text{RCOR} + 2 \text{HN}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{RC}=\text{N}$ angewandt wird. Weitere Anwendungsmöglichkeiten z. B. auf



Lactone, Anhydride u. Chinone sind angegeben. — 5 ganzseitige Tabellen u. 74 Literaturangaben. (Org. Reactions 3. 307—36. 1946. Decatur, Ill., A. E. Staley Manufact. Comp.) ZIMMER. 450

Marvin Carmack und **M. A. Spielman**, *Die Willgerodt-Reaktion*. Vff. teilen den heutigen Stand der theoret. u. prakt. Kenntnisse der WILLGERODT- u. WILLGERODT-KINDLER-Rk. mit, die beide die Überführung eines Ketons unter Einw. von (NH₄)₂SS_x bzw. S + Amin nach $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CONH}_2$ in ein Amid mit gleicher C-Atomzahl zum Gegenstand haben. — 9 ganzseitige Tabellen, 43 Literaturangaben. (Org. Reactions 3. 83—107. 1946. Univ. of Pennsylvania, u. Abbott Labors.) ZIMMER. 450

Lewis F. Hatch und **Stuart S. Nesbitt**, *Darstellung von Alkoxyacetaldehyden*. Die Darst. obiger Verb. nach bisher üblichen Methoden führt im Labor. nur zu Ausbeuten zwischen 8 u. 30%. — Vff. benutzen die käuflichen oder leicht darstellbaren α -Äther des Glycerins u. erhalten bei Spaltung mit HJO₄ (Meth. A) oder Pb(OOCCH₃)₄ (Meth. B) 30—60% des gewünschten Aldehyds. Schwierigkeiten des Verf. liegen in der allg. Empfindlichkeit der Alkoxyacetaldehyde, die leicht polymerisieren u. aus wss. Lsg. bei neutraler Rk. gegen Methylrot oder aus organ. Lsg. bei vermindertem Druck dest. werden müssen. Glycerin- α -isobutyläther wird erstmalig beschrieben.

Versuche: Glycerin- α -isobutyläther, C₇H₁₄O₃, aus Glycerin- α -monochlorhydrin u. Isobutanol nach DAVIES, HEILBRON u. OWENS (J. chem. Soc. [London] 1930. 2542), Kp.₄ 110—112°, D.₂₅⁴ 0,9911, n_D²⁵ 1,4370, Mol.-Ref. 39,18. — *n*-Propoxyacetaldehyd, nach B durch Zutropfen von Glycerin- α -n-propyläther zu Pb(OOCCH₃)₄ in Bzl. bei 25—30° unter kräftigem Rühren, Filtrieren vom Pb(OOCCH₃)₂ u. Extraktion mit gesätt. wss. Salzlg.; nach Entfernung des Lösungsm. im Vakuum frakt. Dest., Kp.₇₄₈ 118—119°, Kp.₁₀₀ 68°; 28% (Ausbeute). 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₁H₁₄O₆N₄, F. 86° (korr.). — Analog werden dargestellt: *n*-Butoxyacetaldehyd, Kp.₁₀₀ 87°, D.₂₅⁴ 0,9214, n_D²⁵ 1,4148, Mol.-Ref. 31,59; 57%. Semicarbazon, C₇H₁₅O₂N₃, F. 100° (korr.). — Isobutoxyacetaldehyd, Kp.₇₄₅ 130—131°, Kp.₁₀₀ 73°, D.₂₅⁴ 0,9214, n_D²⁵ 1,4080, Mol.-Ref. 31,09; 61%. Semicarbazon, C₇H₁₅O₂N₃, F. 136° (korr.). — Phenoxyacetaldehyd, Kp.₉₄ 94°, 45%. Semicarbazon, F. 146° (korr.). 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 138° (korr.). — Methoxyacetaldehyd, nach A durch Zutropfen von 0,5 Mol Glycerin- α -methyläther zu 0,5 Mol KJO₃ in 400 ml W. u. 12 g H₂SO₄ unter Rühren bei 20—30°; nach 2 Std. Neutralisieren gegen Methylrot, Fällung von JO₄- u. SO₄- mit BaCl₂ u. mehrfach Dest.; Kp. 88—89° (azeotropes Gemisch mit 12,8% W.); 51%. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 124°. — Äthoxyacetaldehyd, Kp. 90—91° (azeotrop mit 21,8% W.); 40%. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 116°. (J. Amer. chem. Soc. 67. 39—41. Jan. 1945. Austin, Tex., Univ., Dep. of Chem.)

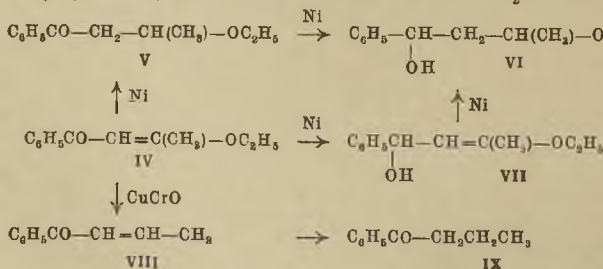
SCHÖNEWALD. 690

E. M. Filachione, **J. H. Lengel** und **C. H. Fisher**, *Pyrolyse von Milchsäurederivaten*. Herstellung von Phenyl- und *o*-Tolylacrylat. α -Acetoxypropionsäurephenylester (I). C₁₁H₁₂O₄, aus äquimol. Mengen Phenol u. Acetoxypropionylchlorid bei 100° bis zum Aufhören der HCl-Entw.; Ausbeute 86—88%. Andere Verff. lieferten bei weitem schlechtere Ausbeuten. Kp.₂₋₃ 110—111°, Kp.₁₂ 143°, n_D²⁰ 1,486°, D.₂₀⁴ 1,134; [MR] 52,65, berechnet 52,70. — α -Acetoxypropionsäure-*o*-tolylester (II), C₁₂H₁₄O₄, Kp.₁ 112—113°, n_D²⁰ 1,4860, D.₂₀⁴ 1,124. — Beide Ester lieferten bei der Pyrolyse gute Ausbeuten (75—80%) an den entsprechenden Acrylsäureestern. Optimale Reaktionstemp. 500—550°; N₂-Atmosphäre; Druck 18—20 mm. Acrylsäurephenylester, C₉H₈O₂, Kp.₁₋₂ 63—64°, Kp.₁₂ 87—94°, n_D²⁰ 1,5210, D.₂₀⁴ 1,0762, [MR] 41,92; berechnet 41,35. *o*-Tolylester, C₁₀H₁₀O₂, Kp._{0,5} 55—57°.

Kp.₃ 78—79°, n_D²⁰ 1,5160, D₄²⁰ 1,050, [MR] 46,59; berechnet 45,96. — Die Destillate waren relativ beständig u. polymerisierten sich erst nach Ausschütteln mit verd. Alkali (Entfernung von stabilisierend wirkenden Phenolresten). In Ggw. von 1% Benzoylperoxyd wurden bei 75 bzw. 67° Harze erhalten, die bei 20° hart waren u. bei ~60° erweichten. (J. Amer. chem. Soc. 66. 494—96. März 1944. Philadelphia, Eastern Regional Res. Labor., U.S. Dep. of Agriculture.) OHLE. 850

Jacob Finkelstein, *N⁴-substituierte Sulfonamide*. Vf. beschreibt eine Anzahl zum Teil bereits bekannter N⁴-substituierter Sulfonamide, die nach 2 Verff., durch Acylierung in einem indifferenten Lösungsm. (Chlf. + Pyridin) oder in wss. alkal. Milieu dargestellt wurden. Die von POLLAK u. Mitarbeitern (C. 1931. II. 3203) durch Umsetzung von N⁴-Chloracetylsulfanilamid mit fl. NH₃ erhaltene u. als N⁴-Aminoacetylsulfanilamid angesprochene Verb. vom F. 259° hat sich als α,α'-Imino-bis-[N⁴-acetylsulfanilamid] (I), NH₂SO₂·C₆H₄·NH·COCH₂·NH·CH₂CO·NH·C₆H₄·SO₂NH₂, erwiesen. — Die Toxizität der Verb. war von derselben Art u. Größe wie die der Muttersubstanzen; sie erwiesen sich alle als gut wirksam bei schweren Infektionen mit Streptococcus hämolyticus, Staphylococcus aureus, Diplococcus pneumoniae Typ I u. Salmonella Schottmülleri. Gegen Infektion von Enten mit Plasmodium lophurae erwiesen sie sich nicht so wirksam wie die Muttersubstanzen, nur die Caproylderivv. zeigten die gleiche Wirksamkeit. Folgende Verbb. wurden dargestellt u. geprüft: N⁴-Chloracetylsulfanilamid, C₈H₉O₃N₂·ClS, aus W., F. 211—213°. — 2-[N⁴-Chloracetylsulfanilamido]-pyridin, C₁₂H₁₂O₃N₃ClS, aus Dioxan, F. 192—193°. — 2-[N⁴-Chloracetylsulfanilamido]-thiazol, C₁₁H₁₀O₃N₃ClS₂, aus absol. A., F. 205—206°. — 2-[N⁴-Chloracetylsulfanilamido]-4-methylthiazol, C₁₂H₁₂O₃N₃ClS₂, aus absol. A., F. 231—232°. — 2-[N⁴-Chloracetylsulfanilamido]-pyrimidin, C₁₂H₁₁O₃N₄ClS, aus absol. A., F. 208—210°. — N⁴-Aminoacetylsulfanilamid, C₈H₁₁O₃N₂S, aus W., F. 216—218°. — 2-[N⁴-Aminoacetylsulfanilamido]-pyridin, C₁₃H₁₄O₃N₃S, aus W., F. 220—221°. — 2-[N⁴-Aminoacetylsulfanilamido]-thiazol, C₁₁H₁₀O₃N₄S₂, aus W., F. 215 bis 216°. — 2-[N⁴-Aminoacetylsulfanilamido]-4-methylthiazol, C₁₂H₁₄O₃N₄S₂, aus absol. A., F. 205—206°. — 2-[N⁴-Aminoacetylsulfanilamido]-pyrimidin, C₁₂H₁₃O₃N₅S, aus W., F. 238—240°. — α,α'-Imino-bis-[N⁴-acetylsulfanilamid] (I), C₁₆H₁₉O₆N₆S₂, aus W., F. 260°. — 2-[N⁴-Caproylsulfanilamido]-pyridin, C₁₇H₂₁O₃N₃S, aus absol. A., F. 193—194°. — 2-[N⁴-Caproylsulfanilamido]-thiazol, C₁₅H₁₉O₃N₃S₂, aus verd. A., F. 193—195°. — 2-[N⁴-Caproylsulfanilamido]-pyrimidin, C₁₆H₂₀O₃N₄S, aus absol. A., F. 214—215°. — Löslichkeit in 100 cm³ W. bei 37° für Glycylsulfanilamid 157 mg, für Glycylsulfathiazol 0,7 mg, für alle übrigen Verbb. < 0,4 mg. (J. Amer. chem. Soc. 66. 407—08. März 1944. Rahway, N. Y., Merck & Co. Inc.) OHLE. 1090

Robert H. Baker und Patty Campbell Weiss, *Die Reduktion von Estervinylogen*. Aus der Beobachtung von MOZINGO u. ADKINS (C. 1938. II. 316), daß 2-Äthylchromon (II) von Al-Isopropylat nicht zum 2-Äthylchromen-ol-(4) red. wird, glaubten Vf. diese Verb. als ein Estervinyloges auffassen zu dürfen. Ebensovienig trat aber beim Kochen von II mit diesem Reagens ein Austausch von Alkoxygruppen ein. O-Äthylbenzoylacetone (IV) verhielt sich ebenso indifferent. α-Äthoxy-methylenacetessigester (III) verharzte dabei. Daher wurde das Verh. offener Estervinylogen bei der katalyt. Druckhydrierung mit Ni oder Cu-Cr₂O₃-Katalysatoren untersucht. Dabei lieferte III mit Ni bei 23° in 48 Min. 50% α-Methylacetessigester im Sinne des Schemas: CH₃CO·C(GOOC₂H₅)=CH·OC₂H₅ (III) $\xrightarrow{+2H_2}$ CH₃CO·CH(CO₂C₂H₅)·CH₂+C₂H₅OH. Mit Cu-Cr₂O₃ bei 150° wurden dagegen nur 0,8 Mol. H₂ unter Bldg. eines nicht destillierbaren Teeres aufgenommen. IV, bei dem die Vinyl-doppelbindung nur in Konjugation mit einer CO-Gruppe steht, fiel nicht der Verharzung anheim, lieferte aber je nach den Bedingungen verschied. Reaktionsprodukte. Mit Ni bei 193° wurden in 40 Min. 2 H₂ aufgenommen u. 57% β-Äthoxypropylphenylcarbinol (VI) isoliert, bei 120° in 120 Min. wurde nur 1 H₂ absorbiert unter Bldg. von 64% einer Mischung aus VI u. β-Äthoxybutylphenon (V). Mit Cu-Cr₂O₃ wurden bei 180° in 330 Min. 2 H₂ aufgenommen u. 58% Butylphenon (IX) gebildet. Der Verlauf der Red. von IV läßt sich somit durch nebenst. Schema wiedergeben. Für die Bldg. von VII als Zwischenprod. auf



dem Wege IV → VI führen Vff. die Beobachtung an, daß bei vollständiger Hydrierung erhaltene niedrigsd. Fraktionen noch ungesätt. Charakter hatten. VIII konnte dagegen nicht nachgewiesen werden. Bei der Hydrierung von β -Äthoxyacrylonitril wurde sowohl bei Anwendung von Ni als auch von Cu-Cr₂O₃ als Katalysator als einziges Reduktionsprod. β -Äthoxybuttersäureester gefaßt (Ausbeute 86 bzw. 45%). — β -Äthoxypropylphenylcarbinol (VI), C₁₂H₁₈O₂, Kp., 82,5°, n_D²¹ 1,4995, D.²⁰ 0,994, [M]_D 56,8; berechnet 52,0. (J. Amer. chem. Soc. 66. 343–45. März 1944. Evanston, Ill., Northwestern Univ.)

OHLE. 1180

T. I. Temnikowa und A. I. Spasskova, *Untersuchungen auf dem Gebiete isomerer Umwandlungen von α -Ketoalkoholen*. 6. Mitt. *Die Gewinnung von Methylactoliden der fettaromatischen α -Ketoalkohole*. (4. vgl. C. 1942. I. 337.) Die Isomerisation von α -Ketoalkoholen, z. B. von Methylbenzoylcarbinol (I) zu Phenylacetylcarbinol (II), wollen Vff. durch die Zwischenbildung dimerer Verb. mit Dioxanring, von denen Dimethyläther, „Methylactolide“, bekannt sind, erklären. Danach würde aus I 3.6-Dioxy-2.5-dimethyl-3.6-diphenyl-1.4-dioxan entstehen, dessen Zerfall in 2 Richtungen, unter Rückbildg. von I oder unter Bldg. von II, erfolgen könnte. Es wurde deswegen untersucht, ob bei Einw. von HCl in CH₃OH auf einen der α -Ketoalkohole sowohl das ihm entsprechende Methylactolid als auch das des Isomeren — z. B. im Falle von I sowohl 3.6-Dimethoxy-2.5-dimethyl-3.6-diphenyl-1.4-dioxan als auch 3.6-Dimethoxy-3.6-dimethyl-2.5-diphenyl-1.4-dioxan entsteht. Indessen zeigte sich, daß jeder α -Ketoalkohol nur das ihm entsprechende Methylactolid liefert. II gab allerdings 2 Prodd.; doch keines war ident. mit dem aus I gebildeten, so daß Stereoisomerie anzunehmen ist. Diphenylacetylcarbinol u. Dimethylbenzoylcarbinol lieferten keine Methylactolide. Letzteres gab wenig einer Verb., die aus ihm auch bei langem Aufbewahren entsteht, wahrscheinlich Bis-[dimethylbenzoylmethyl]äther. In Fortsetzung dieser Unters. soll auch die Reaktionskinetik herangezogen werden.

Versuche: Die Methylactolide wurden durch Lösen der α -Ketoalkohole in 3–4% HCl enthaltendem CH₃OH hergestellt; sie sublimieren leicht; ihre FF. wurden in geschlossener Capillare bestimmt. — Methylactolid aus Methylbenzoylcarbinol (I), C₂₀H₂₄O₄, Kristalle aus CH₃OH oder Bzl., F. 245°. — Methylactolid aus Phenylacetylcarbinol (II), C₂₀H₂₄O₄. 1. Form: aus Bzl., F. 260–261°, wenig lösl. in kaltem Bzl.; 2. isomere Form: aus CH₃OH, F. 194°, Mol.-Gew. (in Bzl.) 320; 321,4; leicht lösl. in kaltem Benzol. Ausbeute: aus 5 g II 2,4 g der 1. Form u. 1,4 g der 2. Form. — Methylactolid aus Äthylbenzoylcarbinol, C₂₂H₂₈O₄, aus Bzl., F. 248–250°, Mol.-Gew. (ebullioskop. in Bzl.) 348,6; 346,7. — Methylactolid aus Phenylpropionylcarbinol, C₂₂H₂₈O₄, aus Bzl., F. 215–218° (im Original auch 238–240°; der Referent). — Bis-[dimethylbenzoylmethyl]äther, F. 185–186°. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 16. (78.) 1681–86. 1946. Leningrad, Univ., Chem. Forschungsinst., Labor. für organ. Chem.)

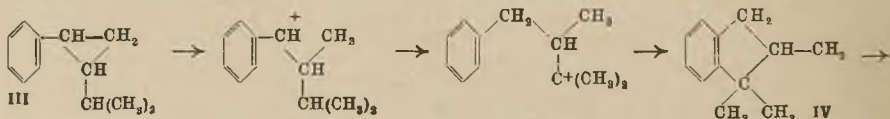
HANS SCHMIDT. 1180

Archie E. Barkdoll und William F. Ross, *Synthese von Tyrosyltyrosyltyrosin und Tyrosyltyrosyltyrosyltyrosin*. Ausgehend vom O-Acetyl-N-carbobenzoxytyrosyltyrosin-äthylester (I) (vgl. BERGMANN u. Mitarbeiter, C. 1935. I. 253) stellten Vff. zunächst durch hydrierende Abspaltung der Carbobenzoxygruppe den Tyrosyltyrosinäthylester (II) u. durch Verseifung von I u. anschließende Acetylierung das O-Acetyl-N-carbobenzoxytyrosyl-O-acetyltyrosin (III) dar, dessen Umwandlung in das entsprechende Säurechlorid jedoch mit PCl₅ mißlang. Dagegen ließen sich leicht das Hydracid u. Azid des N-Carbobenzoxytyrosyltyrosins (IIa) aus I gewinnen, doch lieferte die Kondensation des letzteren mit II keine definierten Produkte. Daher wurde das Tetrapeptid schrittweise von II aus aufgebaut. O-Acetyl-N-carbobenzoxytyrosylchlorid liefert mit II den O-Acetyl-N-carbobenzoxytyrosyltyrosyltyrosinäthylester (IVa), der zu dem Carbobenzoxytripeptid IV verseift u. dann zu dem Tripeptid V selbst hydrierend gespalten wurde. Die Anwendung der gleichen Reaktionsfolge auf den Äthylester von V führte schließlich zum Tyrosyltyrosyltyrosyltyrosin (IX). — Die katalyt. Red. von III in absol. A. in Ggw. von HCl führte direkt unter gleichzeitiger Abspaltung der Acetylgruppen zum Hydrochlorid von II. Dasselbe wurde auch in 2 Etappen erhalten durch Verseifung von I zu IIa, Veresterung desselben mit Diazoäthan u. Abspaltung der Carbobenzoxygruppe. In analoger Weise wurde aus III direkt das Hydrochlorid (VI) des Tyrosyltyrosyltyrosinäthylesters erhalten, das auch aus V mit alkoh. HCl entsteht. Die O-Acetylgruppe wird aber nicht verseift, wenn die Hydrierung nicht in alkoh. Lsg., sondern in Essigsäure erfolgt. — In der Reihe Tyrosin, Tyrosyltyrosin, V u. IX steigt die Löslichkeit in A. oder Methanol an, die Löslichkeit in W. dagegen nur bis V, während IX wieder wenig lösl. in kaltem W. ist. V u. IX geben die MILLONSCHE Reaktion. Die UV-Absorptionsspektren der ersten 3 Glieder der Reihe haben fast die gleiche Form: Die Maxima liegen für l-Tyrosin bei $\lambda = 2750 \text{ \AA}$, E = 135°; für Tyrosyltyrosin bei 2760 \AA , E = 2850 u. für V-Dihydrat bei $\lambda = 2765 \text{ \AA}$, E = 416°. Die mol. Extinktionskoeffizienten E verhalten sich also wie 1:2,11:3,08. — Bei der Einw. von

HCl in absol. A. bei 0° wird IIa nicht nur an der Carboxygruppe verestert, sondern es wird auch die Carbobenzyoxygruppe zum größten Teil abgespalten. Ebenso verhält sich auch Carbobenzyoxyglykokoll. Durch 1std. Kochen der bei 0° mit HCl gesätt. alkoh. Lsg. wird die Abspaltung der Carbobenzyoxygruppe vollständig. — Alle erwähnten Tyrosinverbb. gehören zur *l*-Reihe.

Versuche: *N*-Carbobenzyoxytyrosyltyrosinäthylester, C₂₈H₃₀O₂N₂, aus IIa u. Diazoäthan in CH₃OH; aus Essigester mit Pae. seidige Nadeln, F. 159—160,5°. — Tyrosyltyrosinäthylester(II), Hydrochlorid, C₂₀H₂₄O₅N₂·HCl, aus I mit 0,2n alkoh. HCl, Pd-Schwarz u. H₂ bei n. Druck; aus absol. A. + absol. A. Haufen von Plättchen, F. 216° (Zers.); oder aus Tyrosyltyrosin mit bei 0° gesätt. alkoh. HCl, oder aus dem Äthylesterhydrochlorid von IIa durch katalyt. Red. in alkoh. HCl. — *N*-Carbobenzyoxytyrosyltyrosinmethylester, C₂₇H₂₈O₂N₂, aus IIa u. Diazomethan, aus Essigester + Ligroin Nadelchen, F. 174—175°. — Tyrosyltyrosinmethylesterhydrochlorid, C₁₉H₂₂O₅N₂·HCl, aus absol. CH₃OH + absol. Ae. Kristalle, F. 210°. — *O*-Acetyl-*N*-carbobenzyoxytyrosyl-*O*-acetyltyrosin (III), C₃₀H₃₀O₉N₂, aus Aceton + W. Nadeln, F. 209—210°; unlösl. in W. u. kaltem Aceton. — *O*-Acetyl-*N*-carbobenzyoxytyrosyltyrosinäthylester (IVa), C₃₀H₄₁O₁₀N₂, aus Aceton + Ae., F. 211°. Ausbeute 78%. — Tyrosyltyrosyltyrosinäthylesterhydrochlorid (VI), C₂₉H₃₃O₇N₃·HCl, aus der Lsg. des freien Esters in Essigester mit HCl-Gas; Sirup, der allmählich zu einem Brei halbkreisförmiger Körner erstarrt. — *N*-Carbobenzyoxytyrosyltyrosyltyrosin (IV), C₃₅H₃₆O₉N₃, aus IVa mit nNaOH, aus Methanol Garben oder Rosetten von Nadeln, F. 182—183°. — Tyrosyltyrosyltyrosin (V), Dihydrat, C₂₇H₂₉O₂N₃·2H₂O, aus W. dünne Prismen vom F. 181—182°. — *N*-Carbobenzyoxytyrosyltyrosinhydrat, Hydrat, C₂₆H₂₆O₆N₄·H₂O, aus Pyridin, F. 246° (Zers.). — *O*-Acetyl-*N*-carbobenzyoxytyrosyltyrosyltyrosinäthylester, C₄₈H₅₀O₁₂N₄, aus *O*-Acetyl-*N*-carbomethoxytyrosylchlorid u. Tyrosyltyrosinäthylester in Essigester, aus Aceton + Ae., F. 235,5 bis 236,5° (Zers.). — *N*-Carbobenzyoxytyrosyltyrosyltyrosin, C₄₄H₄₄O₁₁N₄, aus vorst. Verb. mit nNaOH bei 20° (30 Min.), aus Methanol Kristalle mit 1 Mol CH₃OH, F. 224 bis 225° (Zers.). — Tyrosyltyrosyltyrosin, C₃₃H₃₅O₉N₄, aus vorst. Verb. in CH₃OH durch katalyt. Hydrierung, glasartige M., unlösl. in kaltem Dioxan, Essigester, Aceton, lösl. in 5%ig. Na₂CO₃-Lsg., 0,5nHCl, absol. CH₃OH, A. u. Essigsäure. (J. Amer. chem. Soc. 66. 951—56. Juni 1944. Harvard Univ., u. Radcliffe Coll.) OHLE. 1350

David Davidson und Julian Feldman, Die Wirkung von Schwefelsäure auf 1-Phenyl-2-alkylcyclopropane. Die folgenden 1-Phenyl-2-alkylcyclopropane wurden aus den entsprechenden Pyrazolinen nach KISHNER (Журнал Русского Физико-Химического Общества [J. russ. physik.-chem. Ges.] 44. [1912.] 862; 45. [1913.] 950) mit Ausbeuten von 75—80% gewonnen: 1-Phenyl-2-methylcyclopropan (I), C₁₁H₁₂, Kp. 184—186°, D.₄²⁰ 0,925, n_D²⁰ 1,5237. — 1-Phenyl-2-äthylcyclopropan (II), C₁₁H₁₄, Kp. 203—205°,



→ D.₄²⁰ 0,918, n_D²⁰ 1,5162. — 1-Phenyl-2-isopropylcyclopropan (III), C₁₂H₁₆, Kp. 213—216°, D.₄²⁰ 0,899, n_D²⁰ 1,5072. — Mit 90%ig. H₂SO₄ bei 35—40° gab III in mäßiger Ausbeute 1.1.2-Trimethylindan (IV), C₁₂H₁₆, Kp. 206°, D.₄²⁰ 0,919, n_D²⁰ 1,5137, während I u. II polymerisiert wurden. Die Öffnung des Cyclopropanringes erfolgt also durch Addition eines Protons an dasjenige C-Atom, das bereits die meisten H-Atome trägt (s. oberst. Formel). Die Konst. von IV wurde durch Oxydation zu V, F. 158°, bewiesen. (J. Amer. chem. Soc. 66. 488—89. März 1944. Brooklyn, N. Y., Brooklyn Coll.) OHLE. 1810

N. A. Domnin, Untersuchungen auf dem Gebiet ungesättigter cyclischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Halogenderivate. 7. Mitt. Über die Umwandlung der Halogenderivate von Cyclohexan in aromatische Derivate. (Vgl. Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 15. (77.) [1945.] 461.) Aus 1,2-Dibromcyclohexan-(1) (I) sind 2 Mol HBr durch Erhitzen mit Chinolin oder alkoh. Alkalihydroxyd nicht abspaltbar; mit festem NaOH entsteht ein Polymeres [C₆H₆]_n. Beim Bromieren von I bildet sich 1.1.2.2-Tetrabromcyclohexan (II) neben Brombenzol (III) u. o-Dibrombenzol (IV), beim Behandeln von II mit Chinolin I u. IV, mit alkoh. Alkalihydroxyd I u. 2,3-Dibromcyclohexadien-(1,3) (V). V gibt mit KMnO₄ Bernsteinsäure, mit Br₂ in Chlf. ein unbeständiges, fl. Bromierungsprod. (VI) u. dieses mit alkal. Mitteln ebenfalls IV. Die Versuchsergebnisse lassen erkennen, daß sich IV auf folgendem Wege bildet: I $\xrightarrow{+ Br_2}$ II $\xrightarrow{- 2HBr}$ V $\xrightarrow{+ Br_2}$ VI $\xrightarrow{- 2HBr}$ IV. Für VI, das nicht

analysiert wurde, wird die Konst. von 1.2.3.4-Tetrabromcyclohexen-(2) angenommen. Die Bldg. von III ist nicht durchsichtig, u. Vf. ist auf Vermutungen angewiesen.

Versuche: Polymerer KW-stoff $[C_6H_6]_n$, aus I durch 12std. Erhitzen mit festem NaOH u. etwas A. im Druckrohr auf 240–260°; amorph. lösl. in Ae., schwerer in Benzol. — 1.1.2.2-Tetrabromcyclohexan (II), $C_6H_8Br_4$, aus 60 g I in Chlf. bei 1std. Erwärmen mit Br_2 auf 30–35°; Kristalle aus A., F. ca. 188–190° (Zers.); Ausbeute 40 g neben 3,5 g III u. 6 g IV (Kp.₁₄ 104–108°; hieraus durch Nitrieren 1.2-Dibrom-4-nitrobenzol, F. 57 bis 58°). Aus 12 g II wurden beim Erhitzen mit Chinolin hauptsächlich I u. 1,5 g IV erhalten. — 2.3-Dibromcyclohexadien-(1.3) (V), $C_6H_6Br_2$, aus II durch Kochen mit alkoh. KOH, Kp.₂₅ 116–117°, D.₁₀⁴ 1,9100, $n_D^{14,5}$ 1,5979, Mol.-Refr. 42,5. Ausbeute 6 g aus 20 g II, neben I. Spaltet Br bei Einw. von Na in Ae. ab, dagegen nicht mit Zn, Ag oder Cu; wird durch $Ca(OH)_2$ nicht verseift; kondensiert sich nicht mit Maleinsäureanhydrid. Durch Erwärmen mit $KMnO_4$ -Lsg. auf 30–40° wurde Bernsteinsäure (1 g aus 4 g V; F. 176–180°; Silbersalz, $C_4H_4O_4Ag_2$) erhalten. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 176. (78.) 1729–36. 1946. Leningrad, Univ., Chem. Forschungsinst., Labor.)

HANNS SCHMIDT. 1810

Salli Eskola, Über die Bildung von 1.3-Dioxocyclopentanderivaten; Kondensation von γ -Ketosäureestern mit Natriumalkoholat. Um den Einfl. von Substituenten bei der Kondensation von γ -Ketosäureestern zu substituierten Cyclopentandionen zu klären, untersucht Vf. eine Reihe dieser Ester, die in α -, β - u. δ -Stellung verschieden substituiert sind. Vf. kommt im Gegensatz zu LE PELETIER DE ROSANBO (Ann. de Chimie [9] 19. [1923.] 327) zu der Auffassung, daß eine vollständige Alkylierung der H-Atome am β - u. δ -C-Atom nicht erforderlich ist, um eine Cyclisierung eintreten zu lassen, sondern daß allein die Stellung u. polarisierende Wrkg. der jeweiligen Substituenten dafür verantwortlich sind. Überblick mit 40 Literaturangaben.

Versuche: Kondensation von δ -Benzylävalinsäuremethyl ester (I), $C_{13}H_{16}O_5$ (Kp.₁₅ 187,5°, D.₂₀⁴ 1,0869, n_D^{20} 1,5089, Mol.-Refr. 60,46) mit einem 1,5–4fachen Überschuß an Na-Methylat (II) in absol. Ae. oder Methanol führt weder bei 100° noch bei 160° zu einem cycl. Prod., es werden nur saure ungesätt. Harze erhalten. — γ -Ketoheneikosansäure, $C_{21}H_{40}O_3$, aus dem Na-Salz des Acetylbernsteinsäurediäthylesters u. Stearinsäurechlorid in absol. Ae. bei Zimmertemp. u. Aufarbeiten am folgenden Tag; aus Aceton Platten, F. 101,5–102,5°; 23% (Ausbeute). Oxim, $C_{21}H_{41}O_3N$, aus PAe., F. 65–66°. Methyl ester, $C_{22}H_{42}O_3$, stengelige Nadeln aus Methanol, F. 56–57°. Kondensation vorst. Esters analog I ebenfalls negativ. — 1-Phenyl-2.5-dioxocyclopentanon, $C_{11}H_{10}O_2$, durch Kondensation von δ -Phenylävalinsäuremethyl ester ($C_{12}H_{14}O_3$) u. II in Methanol bei Temp. zwischen 150 u. 160°, 15%, oder durch Kondensation von δ -Phenyl- $\Delta\alpha\beta$ -angelicalacton mit 1,5 Mol II in Methanol (vgl. C. 1943. II. 896), 10–23%, Blättchen aus Eisessig, F. 233–234°. — α,δ -Diphenylävalinsäuremethyl ester, $C_{18}H_{18}O_3$, Kp.₁₀ 216,5–217°, aus Methanol F. 67–68°; gibt mit II (1,5 Mol) in Methanol nach 10 Std. bei 100° u. weiteren 10 Std. bis zu 160° nach Digerieren mit sd. Bzl. 75% 1.3-Diphenyl-2.5-dioxocyclopentanon (III), $C_{17}H_{14}O_2$, lange Nadeln aus wss. Aceton, F. 206°; III gibt in sd. A. Enol-Rk., aus der erkalteten Lsg. wieder die bei 206° schm. Ketoform. Oxim u. Semicarbazon wurden nicht erhalten; wird in 10% ig. wss. Na_2CO_3 von 2% ig. $KMnO_4$ quantitativ zu Benzoesäure u. Phenylbernsteinsäure oxydiert; Oxalsäure u. Benzylmeisensäure können im Reaktionsgemisch ebenfalls nachgewiesen werden. O-Methyläther, $C_{18}H_{16}O_2$, aus III u. CH_3J in Ggw. von II in absol. Methanol (10 Std. bei 100°) oder aus III u. Dimethylsulfat, dünne rhomb. Blättchen aus verd. Aceton, F. 109–109,5°. Bromderiv., $C_{17}H_{11}O_2Br$, durch Bromierung von III, wenn in Ggw. von 3fachem Überschuß von K-Acetat in Eisessig gearbeitet wird; geringere Acetatkonz. verlangsamt die Rk.; aus A. gelbe Kristalle, F. 88–89,5°, Zers. bei 173°; geht mit Zn in Eisessig in III über. — 1.3-Diphenylcyclopentanon, $C_{17}H_{14}O$, durch Hydrierung von III mit amalgamiertem Zn in HCl/Eisessig oder mit Pt/H₂, Kp._{9,5} 89°, D.₂₀⁴ 1,0280, $n_D^{20,6}$ 1,5783, Mol.-Refr. 71,69; daneben wenig 1.3-Diphenylcyclopentadien, $C_{17}H_{14}$, F. 157–157,5°. α,α' -Dimethyl- γ -ketopimelinsäurediäthylester. Durch stufenweise Kondensation von Acetondicarbonsäurediäthylester mit 2 Mol α -Brompropionsäureäthylester in Ggw. von Na-Athylat in A. wird ein Gemisch stereoisomerer Ester erhalten, das mit Acetylchlorid in ein Gemisch von 3 Dilactonen übergeht; Dilacton der rac.-Säure (IV), $C_9H_{12}O_4$, aus Dioxan, F. 143–144° (2. Form F. 127°); Dilacton der Mesosäure (V), $C_9H_{12}O_4$, durch frakt. Kristallisation aus Essigester/PAe., F. 116°. — rac.- α,α' -Dimethyl- γ -ketopimelinsäure (VI), $C_9H_{14}O_6$, aus IV beim Erhitzen mit wss. NaOH, F. 139 bis 140°. Ag-Salz, $C_9H_{12}O_5Ag_2$. Dimethyl ester (VII), $C_{11}H_{16}O_5$, aus IV oder VI, Fl., Kp._{9,5} 148°, D.₂₀⁴ 1,0832, $n_D^{16,5}$ 1,4427, Mol.-Refr. 56,14; 75,6%. VII-Semicarbazon, $C_{12}H_{21}O_5N_3$, F. 140–141°. — Dimethyl ester der Meso- α,α' -dimethyl- γ -ketopimelinsäure (VIII), $C_{11}H_{16}O_5$, aus V analog VII, Fl., Kp._{9,5} 145°, D.₂₀⁴ 1,0844, n_D^{20} 1,4418, Mol.-Refr. 56,13. Semicarb-

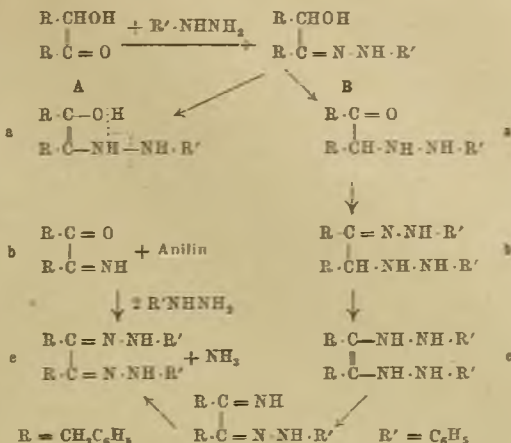
azon, C₁₂H₂₁O₅N₃, F. 95—96°. — α -[2.5-Dioxo-3-methylcyclopentyl]-propionsäure, C₈H₁₂O₄, aus VII oder VIII in Methanol in Ggw. von 1,5 Mol II, 12 Std. bei Zimmertemp., 12 Std. bei 100°, dann Methanol bei 120—130° abdest., nach Aufarbeiten 38% (aus VII), Kristalle aus Toluol, F. 120—122°. Kein Oxim, Semicarbazon, Phenylhydrazon oder Dinitrophenylhydrazon. Oxydation gibt Methylbernsteinsäure (aus Chlf. F. 111—112°) u. Oxalsäure. Bromierung in Eisessig in Ggw. von 1,1 Mol K-Acetat gibt 2 Monobromderiv., C₈H₉O₄Br, F. 159—160° (Eisessig/W.) u. F. 124—126°. Dibromderiv., C₈H₇O₄Br₂, aus der Säure u. Br₂ in Eisessig, Kristalle aus Bzl., F. 165,5—166,5. (Suomalaisen Tiedeakatemia Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fennicae] Ser. A II 1946. Nr. 18. 3—27. 15/11. Helsinki, Univ., Chem. Inst. [Orig. deutsch].) SCHÖNEWALD. 1970

Paul Ruggli und Paul Zeller, *Synthesen in der 1.4-Diphenylbutanreihe*. 2. Mitt.. Über *Dibenzylglyoxal* (1.4-Diphenylbutan-2.3-dion). (5. Mitt. über *Ketone, Ketonensäuren und Enollactone*.) (1. bzw. 4. vgl. C. 1943. I. 1261 bzw. 1944. I. 1373.) Die schon von Vff. u. HEGEDÜS (1. Mitt. l. c.) versuchte Synth. des *Diphenylacetoin*s (I) (aus Benzylmagnesiumchlorid u. dem Cyanhydrin des Phenylacetaldehyds) konnte verbessert werden. I ist langsam autoxydabel, was auf eine *Enolform* (III) hindeutet. Die Oxydation von I zum *Dibenzylglyoxal* [1.4-Diphenylbutandion-(2.3) (II)] gelang nur durch kurze Einw. von berechneten Mengen Cu(II)-Acetat in 60%ig. Essigsäure. II bildet als α -Diketon hellgelbe Kristalle, gibt mit Phenylhydrazin ein *Osazon*, mit o-Phenylendiamin ein *Chinoxalin*, mit Hydroxylamin ein *Dioxim* u. ein *Monoxim*. Die Reinigung von II ist schwierig. Ein reines Präp. von II ist noch rascher autoxydabel wie I. Diese Erscheinung beruht wahrscheinlich auf der Oxydation einer Enol- oder Dienolform (IV). Letztere wollen Vff. in Form von farblosen Nadeln mit F. 93,5° durch Umlösen von II aus Bzl. erhalten haben. Erhitzt man diese Nadeln über den F., so färben sie sich gelb u. das Prod. schm. nach dem Erstarren unscharf u. tiefer, was auf ein Keto-Enol-Gleichgewicht schließen läßt. Eine Enoltitration mit Brom ergab 47% Dienol oder 94% Monoenol, wobei Vff. die erstere Form mit ihrem vollkommen konjugierten Syst. für energet. bevorzugt halten. Alle Formen I—IV ergeben mit FeCl₃ bordeauxrote Färbungen. Die Enolisierung wird weiterhin bestätigt durch die Darstellbarkeit eines *Dinatriumsalzes*, aus dem mit Essigsäure vorübergehend IV isoliert werden kann. — Die Oxydation von II an der Luft liefert Benzaldehyd (bzw. Benzoesäure) u. Oxalsäure, die Oxydation mit alkal. H₂O₂ dagegen vorwiegend *Phenylelessigsäure*. Gegen Säuren ist II beständig. Mit NaOH in der Kalte u. Sodalsg. in der Wärme erleidet II eine Benzilsäureumlagerung zu *Dibenzylglykolsäure*. — Die Bromierung von II führt zu einem *Dibromdiketon*, das vermutlich aus Racemat u. Mesomerieform besteht, da es schwierig ist, einen scharfen F. zu erreichen u. das wahrscheinlich nicht enolisiert ist. — Die Suche nach ergiebigeren Synthesen von II (aus Oxalester u. Benzyleyanid über das Dicyanderiv. von II bzw. über *Benzylstyrylketon* u. Äthylenoxydderiv.) war ohne Erfolg.

Versuche: *Diphenylacetoin* (I) (vgl. l. Mitt. l. c.), aus Phenylacetaldehydhydrogensulfid u. K-Cyanidslg. bei guter Kühlung (—10°) über das *Phenylacetaldehydcyanhydrin* u. dessen Umsetzung mit Benzylmagnesiumchlorid in kleinen Portionen, nach Dest. Kp.₁₃ 212—214°, erstarrt beim Reiben bei 0° zu Prismen, F. 59—60°. — *Dibenzylglyoxal*, C₁₆H₁₄O₂ (II). Mit Methanol befeuchtetes I, Cu(II)-Acetat u. 70%ig. Essigsäure werden solange zum Sieden erhitzt, bis rotes Cu(I)-Oxyd ausfällt (Umschütteln!), nach Zusatz von W. Ausäthern; gelbes, angenehm riechendes Öl, das beim Reiben erstarrt, aus A. oder Methanol (gegebenenfalls unter Ausspritzen mit W.) blaßgelbe Nadeln, F. 91°; über den F. erhitzt u. erstarrt F. 82—86°; aus Bzl. IV, Prismen vom F. 93,5°. *Dinatriumsalz*, aus II u. C₂H₅ONa in gekühltem A., wenig haltbar. II gibt beim Stehen an der Luft Benzaldehyd (isoliert als Bisulfidverb. oder als Phenylhydrazon) u. Oxalsäure, mit Perhydrol in 10%ig. NaOH nach Ansäuern Phenylelessigsäure; NaOH löst II beim gelinden Erwärmen mit gelber Farbe, die beim Stehen verschwindet; beim Ansäuern *Dibenzylglykolsäure*; lkt. Erhitzen mit 10%ig. Sodalsg. hat dieselbe Wirkung. *Chinoxalinderiv.*, C₂₂H₁₈N₂, Blättchen aus A., F. 118°. *Monoxim*, C₁₆H₁₅O₂N, aus verd. A. hellgelbe Kristalle, F. 146,5 bis 147°. *Dioxim*, C₁₆H₁₆O₂N₂, F. 193°. *Dibromdiketon*, C₁₆H₁₂O₂Br₂, aus II in Chlf. + 6 Mol Br₂ nach dem Stehen über Nacht, aus verd. Essigsäure gelber Nadelfilz, F. 123° (uncharf). Mit FeCl₃ keine Färbung. (Helv. chim. Acta 28. 741—46. 15/6. 1945. Basel, Univ., An. tall für organ. Chem.) MOHR. 2370

Paul Ruggli und Paul Zeller, *Synthesen in der 1.4-Diphenylbutanreihe*. 3. Mitt. Ein Beitrag zur *Osazon-Theorie*. (6. Mitt. über *Ketone, Ketonensäuren und Enollactone*.) (2. bzw. 5. vgl. vorst. Ref.) Vff. diskutieren die von WEYGAND (vgl. C. 1941. I. 209) aufgestellte neue Theorie der Osazonbildung in Anwendung auf die *Acylloine*, speziell des *Diphenylacetoin*s. Sie entscheiden sich in diesem Fall auf Grund des Auftretens einer symm. Reaktionsstufe, nämlich des Endiamins oder Dihydrasoäthylens (Be) für den Weg A.

Vff. fanden, daß das p-Nitro- wie auch das p-Bromphenylhydrazon des Diphenylacetoin bei Einw. von Phenylhydrazinacetat in das unsubstituierte *Phenylosazon des Dibenzylglyoxals* übergeht. Ungeachtet des Einfl. der Substituenten müßte nach den bisherigen Erfahrungen u. Regeln der Wahrscheinlichkeit wenigstens teilweise noch ein einseitig nitro- bzw. bromsubstituiertes Osazon entstehen. Gerade die Unterschiede des Nitro- u. Bromsubstituenten müßten verhindern, daß aus beiden Monoderiv. über die Stufe Bc in beiden Fällen gewöhnliches Osazon entsteht, weil die p-Nitrogruppe nach Erfahrungen der Vff. die Nitrohydrazinogruppe eher beständig macht.



Versuche: *Phenylhydrazon des Diphenylacetoin*, C₂₂H₂₂ON₂, in alkoh. Lsg., aus verd. A. Kristalle, F. 117—117,5 bzw. 123° (Stereoisomere?). Hieraus mit überschüssigem Phenylhydrazin in 70%ig. Essigsäure Osazon des *Dibenzylglyoxals* (s. unten). — *p-Nitrophenylhydrazon des Diphenylacetoin*, C₂₂H₂₁O₃N₃, aus Eisessig oder A. hellgelbe Blättchen, F. 121—122°. Hieraus analog das Osazon des *Dibenzylglyoxals*. — *Monop-nitrophenylhydrazon des Dibenzylglyoxals*, C₂₂H₁₉O₃N₃, aus *Diphenylacetoin* u. *p-Nitrophenylhydrazin* in 70%ig. Essigsäure bei 1/4std. Erwärmen. Das sich ausscheidende dunkle Öl wird mit A. verrieben bis zur Kristallisation, goldgelbe Blättchen aus Eisessig, F. 174°. — *p-Bromphenylhydrazon des Diphenylacetoin*, C₂₂H₂₁ON₂Br, aus A. oder Ligroin farblose Nadeln, F. 138,5°. Mit überschüssigem Phenylhydrazinacetat beim 1/2std. Kochen Osazon des *Dibenzylglyoxals*. — *Monophenylhydrazon des Dibenzylglyoxals*, C₂₂H₂₀ON₂: a) aus *Dibenzylglyoxal* u. 1 Mol Phenylhydrazin, aus A. gelbe Nadeln, F. 133°; b) aus *Diphenylacetoin* u. Phenylhydrazin (2 Mol) bei 1std. Erwärmen auf dem Wasserbad. — Osazon des *Dibenzylglyoxals*, C₂₂H₂₀N₂, aus viel heißem A., F. 172—174°. — *p-Nitrosoazon des Dibenzylglyoxals*, C₂₂H₂₄O₄N₂, aus Nitrobenzol orangefarbene Blättchen, F. 276° (Zers.). (Helv. chim. Acta 28. 747—51. 15/6. 1945.) MOHR. 2370

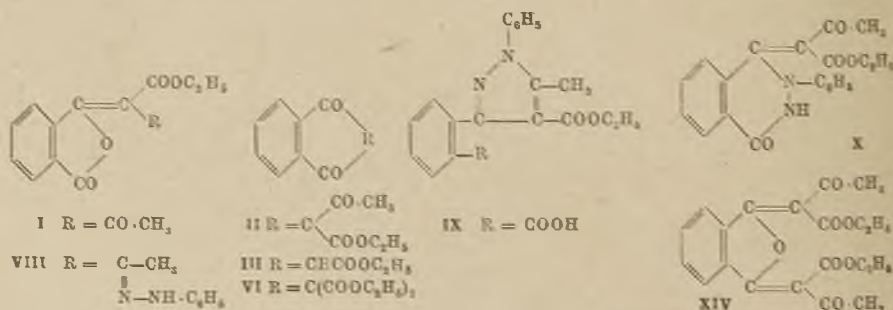
Paul Ruggli, Hans Dahn und Peter Fries, *Synthesen in der 1,4-Diphenylbutanreihe*. 3. Mitt. Über die Reduktion von *Diphenyltetraketon* und von *Benzoylformoin*. (3. Mitt. 1. Teil vgl. vorst. Ref.) *Diphenyltetraketon* (I; [C₆H₅-CO-CO-]) wurde in alkoh. Lsg. in Ggw. von Pt mit 1 Mol H₂ zu *Benzoylformoin* (II; C₆H₅-CO-CHOH-CO-CO-C₆H₅) hydriert u. aus II mit 5 Mol H₂, neben *1,4-Diphenylbutantetrol* (III) das *1-Phenyl-4-cyclohexylbutantetrol* (IV) erhalten. Bei der Hydrierung von II mit RANEY-Ni (70%, 50 at., A.) entstand III in 5 vermutlich stereoisomeren Formen. Aus Materialmangel konnte von diesen nur eines (A) als sicher einheitlich dargestellt werden, während bei B, C, D u. E das Vorliegen von Mischkristallen nicht ganz ausgeschlossen ist. Zwischenprodd. zwischen II u. III durch Anwendung geringerer Mengen H₂ zu fassen, gelang nicht, auch nicht die teilweise Oxydation von III. II konnte aber mit Mg-MgJ₂ zur meso-Form des symm. *Dibenzyläthylenglykols* (V) red. werden. Durch Hydrierung von V wurden 12% IIIA erhalten, wodurch sich für dessen beide inneren C-Atome meso-Konfiguration ergibt.

Versuche: *Dichinozalinderiv.* von I, C₂₂H₁₈N₄, aus I-Hydrat u. o-Phenylendiamin durch Kochen in A., aus A. hellgelbe Prismen, F. 214—215°. — *Di-p-nitrobenzoat* von II, C₃₀H₁₈O₁₀N₂, aus II u. p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin, aus A. hellgelbe Nadeln, F. 119—120°. — *1,4-Diphenylbutantetrol* (III A), C₁₆H₁₈O₄, aus rohem III (Hydrierung von II mit RANEY-Ni) durch Umlösen aus A. neben schwerst u. leichtest lösl. Anteilen, F. 176°; 25%. *Tetracetat*, C₂₄H₂₆O₈, aus A. Prismen, F. 121°. *Dibenzalderiv.*, C₃₀H₂₆O₄, aus A. F. 217—217,5°. *Diacetonid*, C₂₂H₂₆O₄, aus IIIA mit Aceton u. etwas H₂SO₄, aus A. Prismen, F. 232°; ließ sich nicht zu IIIA verseifen. — Nach Abtrennung von IIIA wurden die schwer lösl. Rückstände u. Mutterlaugen vom Hydrieransatz in die Fraktionen vom F. 100—150°, 150—200° u. über 200° zerlegt, die jeweils mit Essigester bzw. A. bzw. Dioxan weiter fraktioniert wurden; aus den schwerst lösl. Anteilen IIIB, C₁₆H₁₈O₄, aus Dioxan würfelförmige Kristalle, F. 248—249°. *Tetraacetat*, C₂₄H₂₆O₈, aus PAe.-Bzl. würfelförmige Kristalle, F. 252°. *Diacetonid*, C₂₂H₂₆O₄, Nadeln, lösl. in PAe., F. 88—89°. — IIIC, C₁₆H₁₈O₄, krist. aus A. in Nadelchen, F. 195—196°. *Tetraacetat*, C₂₄H₂₆O₈, sechseckige

Blättchen, F. 170°. *Monoacetimid*, C₁₄H₂₂O₄, aus Bzl.-Pae. (1:5) Nadeln, F. 127—128°. — Aus Fraktionen vom F. 156—172° wurde III D. C₁₆H₁₈O₄, gewonnen, aus W. Blättchen, F. 163—165°. — Eine Tetrolfraktion vom F. 123—130° wurde in das *Tetraacetat* von III E. C₂₄H₂₆O₈, aus A. dicke Rhomben, F. 175°. übergeführt. Daraus durch Verseifen mit methanol. KOH III E. C₁₆H₁₈O₄, aus A. sechseckige Blättchen, F. 180—181°. *Monoacetimid*, C₁₄H₂₂O₄, aus Bzl.-Ligroin Blättchen, F. 127—128°. — *1-Phenyl-4-cyclohexyl-2-antantrol* (IV), C₁₆H₂₄O₄, durch Hydrierung von II mittels Pt bis zur Aufnahme von 5 H₂, neben III A, das sich vom Pt meehan. abtrennen ließ, aus der Mutterlauge u. Umkristallisieren aus A., F. 192°. *Tetraacetat*, C₂₄H₂₆O₈, F. 132—134° (aus A.). — *symm.-Dibenzoyl-äthylenglykol* (V), C₁₆H₁₄O₄, aus II u. Mg-MgJ₂, erhalten durch Einw. von Jod auf überschüssiges Mg in Ae.-Bzl.-Gemisch bis zur Entfärbung unter HJ-Entw., rotes Öl, das beim Eingießen in W. fest wurde; der Nd. wurde durch Eisessig zerlegt u. mit Ae. extrahiert, Chromatograph. Reinigung an Al₂O₃, Elution mit Methanol, aus A. sechseckige Blättchen, F. 126—127°; 20%. *Diacetat*, C₂₀H₁₈O₆, F. 168—169° (aus A.). *Disemicarbazon*, C₁₈H₂₀O₄N₂, Kristalle, F. 222°. *Diacetaldisemicarbazon*, C₂₂H₂₄O₆N₂, aus dem Diacetat, F. 229 bis 230° (aus Acetamid). *Di-p-nitrobenzoat*, C₃₀H₂₀O₁₀N₂, in den meisten Lösungsmitteln unlösl., F. 221—221,5° (aus Acetophenon). Bei der katalyt. Hydrierung von V in Essigester-A. mit RANEY-Ni bei Zimmertemp. u. Atmosphärendruck wurden 2 H₂ verbraucht. Es konnten 12% III A isoliert werden. (Helv. chim. Acta 29. 302—13. 15/3. 1946.)

LEHMSTEDT. 2370

Paul Ruggli und Christian Zickendraht, *Beitrag zur Kenntnis der Tautomerie und der Ringöffnung des Phthalylacessigesters*. 7. Mitt. über Ketone, Ketonensäuren und Enollactone. (6. vgl. zweitvorst. Ref.) Bei der Unters. des *Phthalylacessigesters* stellten Vff. fest, daß bei der Darst. sowohl die *asymm.* (I) als auch die *symm.* (erwartungsgemäß instabile) Form II entsteht. Bei der Einw. von 1 Mol Phthalylehlorid auf 2 Mol Na-Acetessigester in absol. Ae. entsteht ein Reaktionsprod., das — mit W. zerlegt — z. T. kristallin im Ae. zurückbleibt, zum andern Teil aber in W. gelöst wird. Das ätherunlösl. Prod. erwies sich als I. Die wss. Lsg. ergibt beim Ansäuern *Diketohydrindencarbonsäureäthylester* (III), der als Cu-Salz identifiziert wurde u. sehr leicht zu *Diketohydrinden* (IV) verseift werden konnte. Das Auftreten von III u. IV läßt auf die Existenz von II schließen. Bei Vers. zur Synth. der *symm.* Verb. VI aus der Na-Verb. von III u. Chlorkohlensäureester bei Zusatz von wenig Pyridin erhielten Vff. einmal III zurück, sonst immer IV. Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf I wurden 2 Kristallite vom F. 235—240° (orange Nadeln) u. F. 239 bis 241° (farblose Kristalle), die sich als 2 Formen des gleichen Prod. erwiesen, u. *Anilino-phthalimid* (VII) erhalten. Die von BLOW für das Kondensationsprod. vorgeschlagene Phenylhydrazonstruktur (VIII) konnten Vff. ausschließen, weil dessen lactoides Syst.

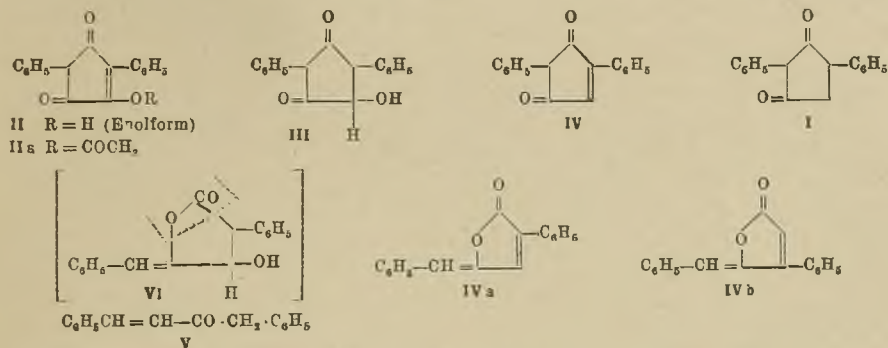


sicherlich hydrierbar wäre. Vff. konnten aber keine H₂-Aufnahme erzielen. Die SCHEIBERSCHE Deutung des Kondensationsprod. als Pyrazolderiv. IX konnte verneint werden, weil sich von diesem Körper kein Nitrosamin darstellen ließ, wie es Vff. ohne Schwierigkeit aus der Verb. vom F. 239—241° erhalten haben. Seine Alkalilöslichkeit wäre am besten mit Formel X zu erklären. Bei längerem Kochen von I mit A. entsteht *Benzoylacessigester-o-carbonsäureäthylester* (XI), der als enolisierbare Substanz eine FeCl₃-Rk. gibt u. ein himmelblaues Cu-Salz bildet. XI geht nach eintägigem Stehen bei Zimmertemp. in I über. Mit Phenylhydrazin bildet XI *1-Phenyl-5-methyl-4-carbäthoxy-3-o-carbäthoxyphenylpyrazol* (XII). — Durch Einw. von 3—4 Mol Na-Acetessigester auf Phthalylehlorid bildet sich nach Vff. vermutlich erst I u. dann *Phthalylacessigester* (XIII). Bei der Rk. entstanden dunkle Öle, die FeCl₃-Rk. zeigten, nicht dest. werden konnten u. keine Derivv. mit Phenylhydrazin u. Semicarbazid gaben. Nur in einem Fall erhielten Vff. ein kristallines Prod., das der Analyse nach *Phthalylacessigesterdienolanhydrid* (XIV) sein könnte.

Versuche: *Phthalylacessigester* (I), C₁₄H₁₂O₆, durch Zutropfen von Phthalylchlorid in Ae. (Eiskühlung) zu einem Brei von Na-Acetessigester in absol. Ae., nach Behandlung mit W. Kristalle, aus Eisessig Prismen, F. 124—125°. Leicht lösl. in warmem A., Bzl., schwer lösl. in Äther. Die vom Filtrat abgetrennte Ätherschicht enthält 1,3 *Diketohydrinden* (IV), C₉H₆O₂, F. 125—130°, *Acetessigester* u. *Phthalylchlorid*. Aus dem wss. Anteil fällt beim Ansäuern *Diketohydrindencarbonsäureäthylester* (III) aus; gibt FeCl₃-Rk.; *Cu-Salz*, C₂₄H₁₈O₆Cu, F. 122°. — *Einw. von Phenylhydrazin auf I* in 70%ig. Essigsäure (1 Std.) gibt hellorange Nadelchen, F. 235—238°, u. bei weiterem Stehen X, C₂₀H₁₈C₄N₂, aus Eisessig F. 239—241°; *Nitrosamin*, C₂₀H₁₇O₅N₃, Kristalle aus A., F. 140° (Zers.); daneben aus der essigsäuren Lsg. *N-Anilinophthalimid* (VII), C₁₄H₁₀O₂N₂, aus A. hellgelbe Blättchen, F. 179—181°. — *Benzoylacessigester-o-carbonsäureäthylester* (XI), C₁₆H₁₈O₆, aus I in absol. A. durch 24std. Kochen am Rückfluß, hellgelbes Öl, Kp._{0,1} 175—176°; mit FeCl₃ rote Färbung. *Cu-Salz*, C₃₀H₃₄O₁₂Cu, aus A. F. 110—112°. XI gibt mit Phenylhydrazin *1-Phenyl-5-methyl-4-carbäthoxy-3-o-carbäthoxyphenylpyrazol* (XII), C₂₂H₂₂O₄N₂, aus 50%ig. A. Kristalle, F. 81—82°. — Ringöffnung von I erfolgt durch dessen Zugabe in Pulverform zu einem äther. Na-Acetessigesterbrei (Rühren!); das Reaktionsprod. wird auf Eis gegossen, die wss. Schicht mit 20%ig. H₂SO₄ angesäuert u. mit Ae. extrahiert; aus dem Ä.-Auszug oranges Öl, das mit FeCl₃ eine rote Färbung gibt. Dest. des Öles, (Kp._{0,02} 100° Badtemp.) gibt Acetessigester u. (bei 160° Badtemp.) ein Sublimat vom F. 90 bis 125° [Gemisch von *Phthalylacessigesterdienolanhydrid* (XIV) u. I?]. Aus der Äthylätherlsg. wurde in einem Fall XIV, C₂₀H₂₀O₇, isoliert, F. 96—102°; verwittert an der Luft. (Helv. chim. Acta 28. 1377—86. 1/12. 1945.)

MOHR. 2370

Paul Ruggli und Julius Schmidlin, *Zur Kenntnis der Cyclopentan-1,3-dione*. 8. Mitt. über *Ketone, Ketonsäuren und Enollactone*. (7. vgl. vorst. Ref.) Vff. führen Beweise für die Diketonformel des von ihnen dargestellten *2,4-Diphenylcyclopentandions-(1,3)* (I); vgl. C. 1944. I. 1373) an, für das bes. wegen des ungewöhnlichen chem. Verh. auch eine Lactonkonst. möglich ist. Bei der Darst. von I aus *2,4-Diphenyl-1,3,5-triketocyclopentan* (II) ist eine Isomerisierung zum Lacton nur bei der therm. Wasserabspaltung aus dem *2,4-Diphenyl-5-oxycyclopentandion-(1,3)* (III) zum ungesätt. *Diketon IV* wahrscheinlich, hier tritt auch neben der n. Anhydrierung Bldg. von *Benzylstyrylketon* (V) ein, das aus III

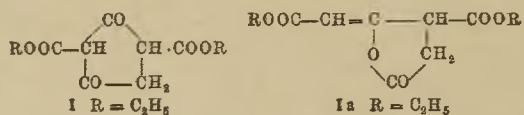


durch Umlagerung in das Lacton VI u. anschließende Decarboxylierung entstanden gedacht werden kann. — I ist mit den bekannten isomeren Lactonen vom gleichen F. nicht ident., eine reaktionsfähige Methylengruppe konnte in I nachgewiesen werden. — Die Ketostruktur von IV wurde bewiesen durch Bromierung mit Bromsuccinimid, die bei den möglichen Lactonformen (IVa u. IVb) unmöglich ist, da diese als lückenlose konjugierte Systeme kein Methylen in Allstellung enthalten. Da die Hydrierung IV—I unter milden Bedingungen erfolgt, ist auch deshalb in I die Ketoform anzunehmen. Ebenso spricht das Verh. von I gegen SeO₂ für diese Form: als 1,3-Diketon wird I dabei zu IV dehydriert. Bei der Hydrierung des *Enolacetats* von II (IIa) entsteht I als Nebenprod., was sich bei Annahme der Ketoform für I zwanglos durch Abspaltung von Essigsäure aus dem prim. entstandenen Acetat von III u. Weiterhydrierung erklären läßt. — Eine Ketogruppe in I konnte schließlich durch Hydrierung des Monosemicarbazons von IV u. Hydrolyse des entstandenen Monosemicarbazons zu I nachgewiesen werden. — Ein präparativ einfacher Weg zur Darst. von I ist der Abbau von II nach WOLFF-KISHNER. — *2,4-Diphenyl-1,3,5-triketocyclopentan* (II), *Monosemicarbazone*, C₁₆H₁₆O₃N₃, aus A., F. 205—210°. — *2,4-Diphenylcyclopentandion-(1,3)* (I), aus der vorst. Verb. mit Na u. Isoamylalkohol oder aus IIa durch Hydrierung bei Ggw. von RANEY-Ni in Bzl. als Nebenprod., aus Methanol oder A., F. 201—202°; Reinigung am besten über die sehr

schwer lösl. *Cu-Verb.*, $\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_2)_2$, rostbraunes Pulver. — *2.4-Diphenyl-5-oxycyclopentandion-(1.3)* (III), aus I durch Lsg. in 2n Sodalg. u. Hydrierung bei Ggw. von RANEY-Ni bei Zimmertemp., F. 170–172° (wahrscheinlich Mischung von Stereoisomeren). — *2.4-Diphenyl-1.3-dioxyocyclopenten-(4)* (IV), aus III durch Sublimation im Vakuum bei 185–190° Badtemp. oder aus I durch Rk. mit SeO_2 in Dioxan im Bombenrohr bei 150°, aus Methanol, F. 144–145°; *Bromderiv.*, aus IV u. N-Bromsuccinimid in CCl_4 , aus Ligroin, F. 89–90°; *Phenylhydrazon* von IV, $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{ON}_2$, aus Methanol, F. 163–164° (Zers.); *Semicarbazon* (VII), $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$, Blättchen aus Methanol, F. 186–188° (Zers.). — *Semicarbazon* von I, $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$, aus VII durch Hydrierung bei Ggw. von RANEY-Ni in A., F. 188–196° (Zers.). — *Verb.* $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$, aus I mit p-Nitrosodimethylanilin in A. bei Ggw. von Pyridin, graustichiges Pulver aus Phenol-Ae., F. 368±5°; aus II u. p-Aminodimethylanilin entstand nicht die gleiche Verb., sondern dunkelrote Nadeln oder Prismen aus A., F. 122–124°. (Helv. chim. Acta 29. 383–96. 15/3. 1946.) KRESSE 2370

Paul Ruggli und Julius Schmidlin, *Zur Kenntnis der Cyclopentanon-1.3-diketone*. 9. Mitt. über Ketone, Ketonsäuren und Enollactone. (8. vgl. vorst. Ref.) Für die Ketonformel des *2.4-Diphenyl-1.3-dioxyocyclopentans* (I; vgl. vorst. Ref.) konnten Vff. jetzt den endgültigen Beweis durch den Verlauf der katalyt. Hydrierung bringen. I geht dabei über sein Enol in dessen Hydrierungsprod. über, das dann unter den Reaktionsbedingungen W. abspaltet u. weiterhydriert wird, als Endprod. entsteht danach *1.3-Diphenylcyclopentanol-(2)* (II). Dagegen würden bei der Lactonformel für I als Hydrierungsprod. Säuren auftreten. Oxydation von II führt nur teilweise zu dem entsprechenden Keton *1.3-Diphenylcyclopentanon-(2)* (III), dieses ist bei Zimmertemp. gegen CrO_3 -Eisessig unbeständig u. geht unter Ringöffnung in *1.4-Diphenyl-1.4-dioxybutan* (IV) über. — Die Darst. eines *Triphenylcyclopentanon* (V) aus I wird beschrieben, V ist nicht ident. mit dem *1.2.3-Triphenylcyclopenten-(1-on-(4))* von KOELSCH u. GEISSMAN (C. 1939. I. 2968). — *1.3-Diphenylcyclopentanol-(2)* (II), $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}$, aus I in Methanol durch Hydrierung in Ggw. von RANEY-Ni bei 50° u. 50 atü, Reinigung durch Chromatographieren, aus PAe., F. 56–56°; *p-Nitrobenzolat*, $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$, aus PAe., F. 119,5–120°; *Phenylurethan*, $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$, Nadeln aus PAe.-Ae., F. 137–138°. — *1.3-Diphenylcyclopentanon-(2)* (III), $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}$, aus II durch Oxydation mit CrO_3 -Eisessig; reagiert nicht mit GIRARD-Reagens T, krist. aus Bzn. in 2 Formen, F. 89–91° u. F. 84–87°; daneben entsteht in großer Menge bei der Oxydation IV, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Nadeln aus Ligroin, F. 142–145°. — *Triphenylcyclopentanon* V, $\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{O}$, aus I mit Phenyl-MgBr, aus Bzn. F. 146–148°; *Bromderiv.*, $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{OBr}$, aus V mit N-Bromsuccinimid in CCl_4 , rosa Prismen aus A., Zers. 146–148°. (Helv. chim. Acta 29. 396–404. 15/3. 1946.) KRESSE 2370

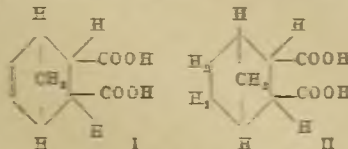
Paul Ruggli und Karl Doebel, *Über den Cyclopentandion-(1.3)-dicarbonsäurediäthylester-(2.5)*. 10. Mitt. über Ketone, Ketonsäuren und Enollactone. (9. vgl. vorst. Ref.) Vff. beschreiben Synth. u. Eig. von *Cyclopentandion-(1.3)-dicarbonsäurediäthylester-(2.5)* (I) aus dem Monoenol-K-Salz des Acetondicarbonsäurediäthylesters (II; 2 Mol) u. Chloracetylchlorid (III; 1 Mol) in Ae. unter 0°. Bei Verwendung äquimol. Mengen entsteht zunächst der *Chloracetyl-*



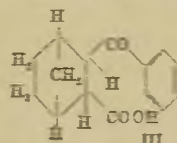
acetondicarbonsäurediäthylester (IV), der zu I cyclisiert werden kann. Nimmt man prim. O-Substitution von III an II an, so würde beim Ringschluss das Lacton Ia entstehen, dafür spricht das Fehlen von Keton-Rkk. bei I. Vff. konnten jedoch die Ketoform von I durch seine Oxydation mit SeO_2 zu *Cyclopentantrion-(1.3.4)-dicarbonsäurediäthylester-(2.5)* (V) beweisen. Verss. von V zu I zu gelangen, sowie I zum *Cyclopentandion-(1.3)* abzubauen, schlugen fehl. — IV, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{Cl}$, Kp._{9,13} 135–137° (Innentemp.); wird durch Behandlung mit Na in Ae. zu I cyclisiert. I, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_6$, aus PAe.-Bzn. Nadeln, F. 60,5–61°; bildet karmesinrotes *K-Salz*; FeCl_3 -Rk. violett, dann olivbraun; *Cu-Salz*, $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_{12}\text{Cu}$, zitronengelbe Nadeln aus Methanol, F. 163–164°. — V, durch Oxydation von I mit SeO_2 in Dioxan bei 70°, gelbe Nadeln aus Essigester, F. 140–141° (Zers.), Reinigung über das Enol-Na-Salz schwierig. *Chinoxalin* von V, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2$, aus V in A. mit o-Phenylendiamin, gelbe, blaugrün fluoreszierende Blättchen, F. >350°. — Hydrierung von V bei Ggw. von PtO₂ in A. führt zu *Verb.* $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_7$, Nadeln aus Bzl.-PAe., F. 75–76°; krist. Hydrierungsprod. von V bei Ggw. von RANEY-Ni wurden nicht näher untersucht. Hydrierung von *1-Methylcyclopentantrion-(2.4.5)* unter gleichen Bedingungen lieferte *Verb.* $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$, Nadeln aus Essigester, F. 158–159°. — *Dibromverb.* von V, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{Br}_2$, aus V in Chlf. u. Br₂, aus Bzl.-PAe., F. 97–98°. (Helv. chim. Acta 29. 600–09. 30/4. 1946.) KRESSE 2370

Marcus S. Morgan, R. Stuart Tipson, Alexander Lowy und W. E. Baldwin, *Einige Derivate der cis-3.6-Endomethylen-Δ⁴-tetrahydrophthalsäure*. Vff. beschreiben eine Reihe

von Derivv. der *cis*-3,6-Endomethylen-4^a-Tetrahydrophthalensäure (I) u. ihres Hydrierungsprod., der *cis*-3,6-Endomethylenhexahydrophthalensäure (II). Anhydrid von II, aus dem Anhydrid von I in Dioxan durch Hydrierung mit RASKY-Ni bei 45° u. 2050 lbs sq. in 90 Min.; aus Bzl., F. 167,5 bis 168°; Ausbeute 97%. — Die potentiometr. Titrationskurven von I u. II (Abb. im Original) werden mit denen von Phthalensäure u. Bernsteinsäure verglichen. Im Gegensatz zu diesen beiden Säuren sind in der Kurve I für die beiden Wendepunkte entsprechend den Dissoziationskonstanten der beiden

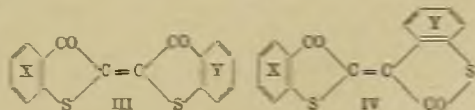


COOH-Gruppen nicht mehr zu erkennen, in der für II nur ganz schwach ausgeprägt. — *Monomethylester* von I, C₁₀H₁₂O₄, aus dem Anhydrid von I, F. 76—78,5°. — *Monomethylester* von II, analog aus dem Anhydrid von II, aus Hexan, F. 77—79°. — *Dimethylester* von I, C₁₂H₁₄O₄, aus dem Anhydrid von I mit CH₃OH u. p-Toluolsulfonsäure als Katalysator, Ol. Kp., 129—130°; n_D²⁰ 1,4852; D₄²⁰ 1,164. Wird von methan. NH₃ bei 0° in 3 Tagen nicht verändert. — *Diäthylester* von I, C₁₄H₁₈O₄, Kp., 138—140°; n_D²⁰ 1,4761; D₄²⁰ 1,100. — *Di-n-butylester* von I, C₁₈H₂₂O₄, Kp., 174—176,6°; n_D²⁰ 1,4721; D₄²⁰ 1,044. — *Imid* von I, C₈H₁₀O₂N, aus dem Anhydrid von I mit (NH₄)₂CO₃ bei 200° oder mit NH₃ bei 170°; aus W., F. 156,5—157°. — *Imid* von II, C₈H₁₀O₂N, aus Essigester, dann aus verd. NH₃, hexagonale Kristalle, F. 174—175,5°. — *N-Phenylimid* von I, C₁₅H₁₅O₂N, aus Eisessig mit W., F. 144°. — *N-Phenylimid* von II, C₁₅H₁₅O₂N, aus verd. A. Nadein, F. 152—153°. — *Monoamid* von II, F. 175—176° (Zers.). — *N-p-Tolylimid* von I, C₁₆H₁₆O₂N, aus Eisessig oder A. mit W., F. 156,5—157°. — *N-Benzylimid* von I, C₁₆H₁₆O₂N, aus dem Imid von I mit Benzylchlorid u. NaOC₂H₅ in absol. A., F. 82,5—83,5°. — *N-Benzylimid* von II, C₁₆H₁₆O₂N, analog, F. 101—103°. — *NH₄-Salt des Monoamids* von I, C₈H₁₀O₂N₂, aus dem Anhydrid von I mit konz. wss. NH₃, F. 172° (Zers.). — *NH₄-Salt des Monoamids* von II, C₈H₁₀O₂N₂, F. 177° (Zers.). — *Monoamidsäure* von I, C₈H₁₀O₂N, F. 136° (Zers.). — *Monoamidsäure* von II, C₈H₁₀O₂N, F. 165—166° (Zers.). — *Saures Ammoniumsalt* von I, C₈H₁₀O₂NH₄, F. 148° (Zers.). — *Saures Ammoniumsalt* von II, C₈H₁₀O₂NH₄, F. 149—150° (Zers.). — *Diammoniumsals* von I, C₈H₁₀O₂(NH₄)₂, Kristalle ohne definierten Schmelzpunkt. — *3-Benzoylnorbornaphan-2-carbonsäure* (III), C₁₅H₁₂O₃, aus dem Anhydrid von II mit Bzl., u. ACl₃ bei 0—45°; aus Bzl. + PAc., F. 170—173°; ließ sich mit H₂SO₄ bei 100° nicht in ein Anthracinderiv. umwandeln. (J. Amer. chem. Soc. 66. 404—07. März 1944. Pittsburgh, Pa., Univ., u. Mellon Inst. of Ind. Res.)

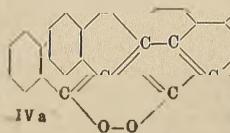


OHLF. 2950

Charles E. Dalglish und Frederick G. Mann, *Die relative Reaktivität der Carbonylgruppen in den Thionaphthochinonen*. 2. Mitt. Einfluß von Substituenten in den Thionaphthochinonen. (1. vgl. C. 1943 L 722.) Vff. haben ihre in der 1. Mitt. beschriebenen Unterss. über die Kondensation von Thioindoryl (I) u. seinen Derivv. mit Thionaphthochinon (II) u. dessen Derivv. erweitert. Dazu werden jede der folgenden I-Verbb., 4-Methyl- (Ia), 5-Methyl- (Ib), 7-Methyl- (Ic), 4-Chlor- (Id), 7-Chlor- (Ie), 4-Methyl-6-chlor- (If), 5-Chlor-7-methyl- (Ig), 6-Alkoxyl- (Ih), 4,5-Benz- (Ii), 6,7-Benz- (Ij) u. 5,6-Benz-thioindoryl (Ik) u. I selbst mit jeder der folgenden II-Verbb., 4-Methyl- (IIa), 5-Methyl- (IIb), 7-Methyl- (IIc), 4-Chlor- (IId), 7-Chlor- (IIE), 4-Methyl-6-chlor- (IIf), 5-Chlor-7-methyl- (IIg), 6-Alkoxyl- (IIh), 4,5-Benz- (IIi), 6,7-Benz- (IIj) u. 5,6-Benz-thionaphthochinon (IIk) u. II selbst durch 2—3std. Erhitzen in Eisessig bei Ggw. von ZnCl₂ kondensiert. Dabei können grundsätzlich durch Rk. der α-Carbonylgruppe der II-Komponente Thioindigoderivv. (III) oder durch Rk. der β-Carbonylgruppe Thioindirubin-derivv. (IV) oder auch Mischungen von III- u. IV-Verbb. gebildet werden. Zur Best. der Reaktionsprod. wurden deshalb diese wieder durch Bed. mit Zn u. Essigsäure in die Diacetyldihydro-derivv. der III- bzw. IV-Verbb. (V bzw. VI) übergeführt u. mit V-Verbb. verglichen, die durch Kondensation von II-α-Anilen mit I-Verbb. u. acylierenden Red. erhalten waren. Bei der letzten Rk. entstehen nach den Unterss. der Vff. nur III-Verbb., bei symm. Verbb. idem. mit den durch Ferricyanidoxydation der I erhaltenen III. Daß die an u. für sich schon unwahrscheinliche Isomerisierung III ⇌ IV nicht eintritt, konnten Vff. beweisen. Die jetzt erhaltenen Ergebnisse weichen in einigen Punkten von den früheren ab. V- u. VI-Verbb. bilden miteinander Mischkristalle mit scharfem F., die durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden können. In den Fällen, in denen früher reine β-Kondensation angenommen wurde, konnte dadurch jetzt die Ggw. von III-Verbb. nachgewiesen werden. Auch Röntgendiagramme von TAYLOR bestätigen die ehem. Ergebnisse. — Die



Art der Kondensation wird hauptsächlich durch Stellung u. Natur der Substituenten in der II-Komponente bestimmt, u. zwar fanden Vff.: Steht der Substituent in 4-Stellung, tritt ausschließlich α -Kondensation ein; ebenso werden bei Substituenten in 5-Stellung nur III-Verbb. gebildet. Bei Substituenten in 6-Stellung oder bei unsubstituiertem II treten beide Kondensationsarten ein, die Wrkg. ist stärker als die von Substituenten in 5- u. schwächer als die von Substituenten in 4-Stellung. Substituenten in 7-Stellung haben keinen deutlich sichtbaren Einfl. auf die Art der Kondensation, hier ist die I-Komponente bestimmend. Eine theoret. Erklärung dieser Gesetzmäßigkeiten ist schwierig, da der Mechanismus der Kondensationen unbekannt ist. Für den starken Einfl. der Substituenten in 4-Stellung der II-Komponente liegt der Grund in einer ster. Hinderung der Kondensation zu IV, Vff. beweisen dies, indem sie die Atomlagen u. den Raumbedarf für *trans*-III, *cis*-Keto-IV u. *trans*-Keto-IV berechnen. Die Ausnahmen von dieser Regel (O-Kondensation von II d mit Ib, Ic u. Ie) sind nur durch Annahme einer Pressung des



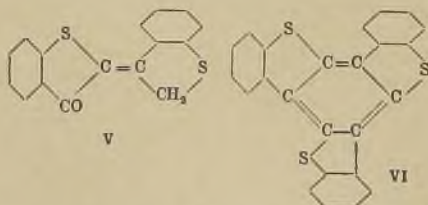
Thiophenkerns in den IV-Verbb. zu erklären, wobei die entscheidende Struktur durch Resonanz mit IVa stabilisiert wird. Die Anile der II-Verbb. wurden durch Kondensation der I mit p-Nitrosodimethylanilin erhalten, die entstehenden p-Dimethylaminoanile können zu $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, α -p-Oxyanilen u. daneben auch zu den Chinonen hydrolysiert werden. Die α -p-Oxynitrile lassen sich auf direktem Wege aus I-Verbb. mit p-Nitrophenol nicht immer darstellen.

Versuche: A. Darst. der Ausgangsstoffe: 4-Methylthioindoxyl (Ia), aus o-Tolidinhydrochlorid u. Na-Rhodanid in Chlorbenzol am Rückfluß (\rightarrow o-Tolythioharnstoff, aus wss. A., F. 155—156°), Cyclisierung des Harnstoffs mit Br_2 in Chlf. unter 30° (\rightarrow 2-Amino-4-methylbenzthiazol, F. 130—135°; Monopikrat, $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$, gelbe Nadeln aus Aceton, F. 254° Zers.), Behandeln des Thiazols mit NaOH u. W. bei 200° im Autoklaven (\rightarrow Na-Salz des 2-Amino-m-thiokresols) u. Kondensation des Prod. mit Chloressigsäure bei 80° in NaOH (\rightarrow 3-Keto-5-methyl-3,4-dihydro-1,4-benzothiazin, $\text{C}_8\text{H}_9\text{ONS}$, aus A., F. 125—127°), Rk. dieses Lactams mit NaNO_2 in wss. NaOH, Ansäuern, SANDMEYER-Rk. des Diazoniumsalzes mit einer Lsg. von $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ u. KCN (\rightarrow 2-Cyan-3-methylphenylthioglykolsäure), Cyclisierung bei 80° mit wss. NaOH (\rightarrow Na-Salz der 3-Amino-4-methylthionaphthen-2-carbonsäure) u. dessen Decarboxylierung mit 5%ig. HCl; Ia, F. 65—68°; 4-Chlorthioindoxyl (Id) wurde in analoger Weise, von o-Chloranilin aus, gewonnen. Als Zwischenprodd. trat dabei auf: α -Chlorphenylthioharnstoff, 4-Chlor-2-aminobenzthiazol, 5-Chlor-3-keto-3,4-dihydro-1,4-benzothiazin, $\text{C}_8\text{H}_9\text{ONClS}$ (Nadeln aus A., F. 153—154°). Id, $\text{C}_8\text{H}_7\text{OClS}$, Nadeln, F. 116—118°. Daneben entsteht bei der Decarboxylierung 1,5-Dichlorthioanthren, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{S}_2$, Nadeln aus A., F. 174—175°. — 5-Methylthioindoxyl (Ib), $\text{C}_9\text{H}_9\text{OS}$, aus p-Tolythioglykolsäure mit PCl_5 u. Cyclisierung des entstehenden Chlorids in Chlorbenzol mit AlCl_3 , F. 74—78°. — 7-Methylthioindoxyl (Ic), durch Diazotierung von o-Tolidin u. Auskochen mit K-Xanthat (\rightarrow o-Tolyloxanthat), Kondensation der Verb. mit Chloressigsäure in wss. A. bei Ggw. von NaOH (\rightarrow o-Tolythioglykolsäure, Platten aus W., F. 106—107°), Überführung der Säure in das Chlorid mit PCl_5 in Chlorbenzol u. Cyclisierung mit AlCl_3 ; Ic, Nadeln, F. 73—78°, leicht oxydierbar. Analog wurden dargestellt: 7-Chlorthioindoxyl (Ie), $\text{C}_8\text{H}_7\text{OClS}$, aus o-Chloranilin, Zwischenprod. α -Chlorphenylthioglykolsäure ($\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{ClS}$, Blättchen, F. 117—118°), Nadeln, F. 103—106°. — B. α -Anile: Die 2-p-Oxyanile wurden aus den I in NaOH mit p-Nitrosophenol in Sodafg. dargestellt, die 2-p-Dimethylaminoanile aus den I in NaOH bei 66° mit p-Nitrosodimethylanilin u. HCl. 4-Methylthionaphthenchinon-2-p-oxyanil, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$, F. 234—236°; 4-Chlorthionaphthenchinon-2-p-dimethylaminoanil, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{ClS} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6$, F. 211—212°; 7-Methylthionaphthenchinon-2-p-oxyanil, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$, F. 248—250°; 7-Chlorthionaphthenchinon-2-p-oxyanil, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{NClS}$, F. 272—273°. C. II-Verbb.: Darst. durch Kochen der entsprechenden Anile mit 15%ig. HCl. 4-Methylthionaphthenchinon (IIa), $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$, F. 120 bis 121°; 4-Chlorthionaphthenchinon (II d), $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{ClS}$, F. 138—139°; 5-Methylthionaphthenchinon (II b), $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$, F. 144—145°; 7-Methylthionaphthenchinon (II e), $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$, F. 126—127°; 7-Chlorthionaphthenchinon (II e), $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{ClS}$, F. 149—150°. — D. Kondensationen von II (α - oder α -u. β -Kondensation) mit Ia bis Ik: Mit I ($\alpha + \beta$), Diacetyldihydrothioindirubin (VI), $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2$, F. 132—133°, Komplex mit Essigsäure, F. 110 bis 115°, u. Diacetyldihydrothioindigo (V), F. 247—248°; mit Ia (α) 4-Methylthioindigo, $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$, V-Verb. $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}_2$, F. 214—216°; mit Ib ($\alpha + \beta$) 5-Methylthioindigo, V-Verb., F. 208—210°, u. 5-Methylthioindirubin, VI-Verb., F. 124—125°; mit Ic (α) 7-Methylthioindigo, V-Verb., F. 229—230°; mit Id (α) 4-Chlorthioindigo, $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_2\text{ClS}_2$, V-Verb., $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{ClS}_2$, F. 204—206°; mit Ie ($\alpha + \beta$) 7-Chlorthioindigo, V-Verb., F. 229—230°, u. 7-Chlorthioindirubin, VI-Verb., F. 131—132°; mit If ($\alpha + \beta$), nicht getrennt, 4-Methyl-6-chlorthioindigo, V-Verb., F. 182—183°; mit Ig ($\alpha + \beta$) 5-Chlor-7-methylthioindigo, $\text{C}_{17}\text{H}_9\text{O}_2\text{ClS}_2$, V-Verb., F. 214—216°, u. 5-Chlor-7-methylthioindirubin, VI-Verb., F. 158

bis 160°; mit Ih ($\alpha + \beta$), nicht getrennt, 6-Äthoxythioindigo, V-Verb., C₂₀H₁₆O₂S₂, F. 173 bis 174°; mit Ii ($\alpha + \beta$), 4,5-Benzthioindigo, V-Verb., C₂₁H₁₆O₄S₂, F. 215–217°, u. 4,5-Benzthioindirubin, VI-Verb., F. 166–169°; mit Ij ($\alpha + \beta$), nicht getrennt, 6,7-Benzthioindigo, V-Verb., F. 254–256°; mit Ik ($\alpha + \beta$), 5,6-Benzthioindigo, V-Verb., F. 254–256°, u. 5,6-Benzthioindirubin, VI-Verb., F. 162–163°. — Kondensationen von IIa (nur α -Kondensation) mit allen I: Mit I 4'-Methylthioindigo, V-Verb., F. 214–215°; mit Ia 4,4'-Dimethylthioindigo, V-Verb., F. 247–249°; mit Ib 5,4'-Dimethylthioindigo, V-Verb., F. 194 bis 195°; mit Ic 7,4'-Dimethylthioindigo, V-Verb., F. 200–201°; mit Id 4-Chlor-4'-methylthioindigo, V-Verb., F. 244–246°; mit Ie 7-Chlor-4'-methylthioindigo, V-Verb., F. 219 bis 220°; mit If 4,4'-Dimethyl-6-chlorthioindigo, V-Verb., F. 232–234°; mit Ig 7,4'-Dimethyl-5-chlorthioindigo, V-Verb., F. 216–218°; mit Ih 4'-Methyl-6-äthoxythioindigo, V-Verb., F. 156–160°; mit Ii 4'-Methyl-4,5-benzthioindigo, V-Verb., F. 198–202°; mit Ij 4'-Methyl-6,7-benzthioindigo, V-Verb., F. 235–237°. — Kondensationen von IIb (α -Kondensation außer bei Id): Mit I 5'-Methylthioindigo, V-Verb., F. 206–207°; mit Ia 4,5'-Dimethylthioindigo, V-Verb., F. 194–195°; mit Ib 5,5'-Dimethylthioindigo, V-Verb., F. 253–255°; mit Ic 7,5'-Dimethylthioindigo, V-Verb., F. 193–194°; mit Id (β) 4-Chlor-5'-methylthioindirubin, VI-Verb., F. 202–204°, dagegen 4-Chlor-5'-methylthioindigo, V-Verb., F. 149–151°, mit Ie 7-Chlor-5'-methylthioindigo, V-Verb., F. 207–208°; mit If 4,5'-Dimethyl-6-chlorthioindigo, V-Verb., F. 211–212°; mit Ig 7,5'-Dimethyl-5-chlorthioindigo, V-Verb., F. 263–264°; mit Ih 6-Äthoxy-5'-methylthioindigo, V-Verb., F. 183–186°; mit Ii 5'-Methyl-4,5-benzthioindigo, V-Verb., F. 244–246°; mit Ij 5'-Methyl-6,7-benzthioindigo, V-Verb., F. 244–246°. — Kondensationen von IIc: Mit I ($\alpha + \beta$) 7'-Methylthioindigo, C₁₇H₁₀O₂S₂, V-Verb., F. 229–230°, u. 7'-Methylthioindirubin, VI-Verb., F. 144–146°; mit Ia (α) 4,7'-Dimethylthioindigo, V-Verb., F. 200–201°; mit Ib (α) 5,7'-Dimethylthioindigo, V-Verb., F. 190–193°; mit Ic (α) 7,7'-Dimethylthioindigo, V-Verb., F. 244–246°; mit Id (β) 4-Chlor-7'-methylthioindirubin, VI-Verb., F. 187–188°, dagegen 4-Chlor-7'-methylthioindigo, V-Verb., F. 165–167°; mit Ie (α) 7-Chlor-7'-methylthioindigo, V-Verb., F. 243–244°; mit If ($\alpha + \beta$) 4,7'-Dimethyl-6-chlorthioindigo, V-Verb., F. 194–195°, u. 4,7'-Dimethyl-6-chlorthioindirubin, VI-Verb., F. 285–287°; mit Ig (α) 7,7'-Dimethyl-5-chlorthioindigo, V-Verb., F. 234–236°; mit Ih (α u. wenig β) 6-Äthoxy-7'-methylthioindigo, V-Verb., F. 160–161°; mit Ii (β) 7'-Methyl-4,5-benzthioindirubin, VI-Verb., F. 256–258°, dagegen 7'-Methyl-4,5-benzthioindigo, V-Verb., F. 204–206°; mit Ij (α) 7'-Methyl-6,7-benzthioindigo, C₂₁H₁₆O₂S₂, V-Verb., F. 249–251°, Ik gibt mit Iic nach den Ergebnissen der Röntgenunters. IV-Verbindung, — Kondensationen von II d: Mit I (α) 4'-Chlorthioindigo, V-Verb., F. 205–206°; mit Ia (α) 4-Methyl-4'-chlorthioindigo, V-Verb., F. 246–247°; mit Ib (β) 5-Methyl-4'-chlorthioindirubin, C₁₇H₉O₂ClS₂, VI-Verb., F. 207 bis 208°, dagegen 5-Methyl-4'-chlorthioindigo, V-Verb., C₂₁H₁₆O₄ClS₂, F. 149–151°; mit Ic (β) 7-Methyl-4'-chlorthioindirubin, VI-Verb., F. 183–184°, dagegen 7-Methyl-4'-chlorthioindigo, V-Verb., F. 165–167°; mit Id (α) 4,4'-Dichlorthioindigo, C₁₆H₆O₂Cl₂S₂, V-Verb., C₂₀H₁₂O₂Cl₂S₂, F. 246–247°; mit Ie (β) 7,4'-Dichlorthioindirubin, C₁₆H₆O₂Cl₂S₂, VI-Verb., C₂₀H₁₂O₄Cl₂S₂, F. 231–232°, dagegen 7,4'-Dichlorthioindigo, V-Verb., F. 162–164°; mit If (α) 6,4'-Dichlor-4-methylthioindigo, V-Verb., F. 241–243°; mit Ig (α) 5,4'-Dichlor-7-methylthioindigo, V-Verb., F. 231–232°; mit Ih (α) 6-Äthoxy-4'-chlorthioindigo, V-Verb., F. 171–172°; mit Ii (α) 4'-Chlor-4,5-benzthioindigo, V-Verb., F. 234–235°; mit Ij (α) 4'-Chlor-6,7-benzthioindigo, V-Verb., F. 229–231°. — Kondensationen von IIe: Mit I (α) 7'-Chlorthioindigo, V-Verb., F. 229–230°; mit Ia ($\alpha + \beta$), nicht getrennt, 4-Methyl-7'-chlorthioindigo, V-Verb., F. 219–220°; mit Ib ($\alpha + \beta$), nicht getrennt, 5-Methyl-7'-chlorthioindigo, V-Verb., F. 207–208°; mit Ic (α) 7-Methyl-7'-chlorthioindigo, V-Verb., F. 242–244°; mit Id (β) 4,7'-Dichlorthioindirubin, VI-Verb., F. 222–223°, dagegen 4,7'-Dichlorthioindigo, V-Verb., F. 162–164°; mit Ie (α) 7,7'-Dichlorthioindigo, V-Verb., C₂₀H₁₂O₄Cl₂S₂, F. 280–281°; mit If ($\alpha + \beta$), nicht getrennt, 6,7'-Dichlor-4-methylthioindigo, V-Verb., F. 191–193°; mit Ig (α) 5,7'-Dichlor-7-methylthioindigo, V-Verb., F. 245–246°; mit Ih (α) 6-Äthoxy-7'-chlorthioindigo, V-Verb., F. 180–182°; mit Ii (α) 7'-Chlor-4,5-benzthioindigo, V-Verb., F. 211–213°; mit Ij (α) 7'-Chlor-6,7-benzthioindigo, V-Verb., F. 251–252°. — Kondensationen von II f: Mit Ia (α) 4,4'-Dimethyl-6'-chlorthioindigo, C₁₈H₁₁O₂ClS₂, V-Verb., F. 240–242°; mit Ib (α) 5,4'-Dimethyl-6'-chlorthioindigo, V-Verb., F. 213–214°; mit Ie (α) 7,4'-Dimethyl-6'-chlorthioindigo, V-Verb., F. 190–193°; mit Id (α) 4,6'-Dichlor-4'-methylthioindigo, C₁₇H₉O₂Cl₂S₂, V-Verb., C₂₁H₁₆O₂Cl₂S₂, F. 240–242°; mit Ie (α) 7,6'-Dichlor-4'-methylthioindigo, V-Verb., F. 191 bis 192°; mit Ig (α) 5,6'-Dichlor-7,4'-dimethylthioindigo, C₁₇H₁₀O₂Cl₂S₂, V-Verb., C₂₂H₁₆O₂Cl₂S₂, F. 227–229°; mit Ii ($\alpha + \beta$), nicht getrennt, 6'-Chlor-4'-methyl-4,5-benzthioindigo, C₂₁H₁₁O₂ClS₂, V-Verb., C₂₃H₁₇O₂ClS₂, F. 234–235°. — Kondensationen von II g: Mit Ia (α) 4,7'-Dimethyl-5'-chlorthioindigo, V-Verb., F. 218–220°; mit Ib (α) 5,7'-Dimethyl-5'-chlorthioindigo, V-Verb., F. 263–264°; mit Ie (α) 7,7'-Dimethyl-5'-chlorthio-

indigo, V-Verb., F. 234—235°; mit Id (α) 4.5'-Dichlor-7'-methylthioindigo, V-Verb., F. 231 bis 232°; mit Ie (α) 7.5'-Dichlor-7'-methylthioindigo, V-Verb., F. 245—246°; mit If (α) 6.5'-Dichlor-4.7'-dimethylthioindigo, V-Verb., F. 229—230°; mit Ij ($\alpha + \beta$) 5'-Chlor-7'-methyl-6.7-benzthioindigo, V-Verb., F. 236—238° u. 5'-Chlor-7'-methyl-6.7-benzthioindirubin, VI-Verb., F. 171—173°. — Kondensationen von Ih (durchweg zugleich α - u. β -Kondensation): Mit I 6'-Äthoxythioindigo, V-Verb., F. 173—174° u. 6'-Äthoxythioindirubin, VI-Verb., F. 132—133°; mit Ia 6'-Äthoxy-4-methylthioindigo, C₁₉H₁₄O₃S₂, V-Verb., C₂₂H₂₀O₅S₂, F. 160—161°, daneben wenig 6'-Äthoxy-4-methylthioindirubin; mit Ib, Mischung nicht getrennt, 6'-Äthoxy-5-methylthioindigo, V-Verb., F. 184—186°; mit Ic, Mischung nicht getrennt, 6'-Äthoxy-7-methylthioindigo, V-Verb., F. 160—161°; mit Id 6'-Äthoxy-4-chlorthioindigo, C₁₈H₁₁O₃ClS₂, V-Verb., C₂₂H₁₇O₅ClS₂, F. 170—171°, Kcmplex mit Essigsäure, F. 135°, u. 6'-Äthoxy-4-chlorthioindirubin, VI-Verb., F. 152—153°; mit Ie 6'-Äthoxy-7-chlorthioindigo, V-Verb., F. 181—182°, u. 6'-Äthoxy-7-chlorthioindirubin, VI-Verb., F. 158—159°; mit If, nicht getrennt, 6-Chlor-4-methyl-6'-äthoxythioindigo, V-Verb., F. 213—215°; mit Ig, nicht getrennt, 5-Chlor-7-methyl-6'-äthoxythioindigo, V-Verb., F. 213—215°; mit Ih 6.6'-Diäthoxythioindigo, V-Verb., F. 228—230°, u. 6.6'-Diäthoxythioindirubin, VI-Verb., F. 175—190°; mit Ii, nicht getrennt, 6'-Äthoxy-4.5-benzthioindigo, V-Verb., F. 223—225°; mit Ij 6'-Äthoxy-6.7-benzthioindigo, V-Verb., F. 215—217°, u. 6'-Äthoxy-6.7-benzthioindirubin, VI-Verb., F. 165—166°; mit Ik 6'-Äthoxy-5.6-benzthioindigo, V-Verb., F. 224—226°, u. 6'-Äthoxy-5.6-benzthioindirubin, VI-Verb., F. 167—169°. — Kondensationen von Iii (durchweg α): Mit Ia 4-Methyl-4'.5'-benzthioindigo, V-Verb., F. 201—202°; mit Ib 5-Methyl-4'.5'-benzthioindigo, V-Verb., F. 244 bis 246°; mit Ic 7-Methyl-4'.5'-benzthioindigo, V-Verb., F. 209—211°; mit Id 4-Chlor-4'.5'-benzthioindigo, V-Verb., F. 237—238°; mit Ie 7-Chlor-4'.5'-benzthioindigo, V-Verb., F. 216 bis 217°. — Kondensationen von Iij: Mit Ia (α) 4-Methyl-6'.7'-benzthioindigo, V-Verb., F. 235—237°; mit Ib (α) 5-Methyl-6'.7'-benzthioindigo, V-Verb., F. 245—247°; mit Ic ($\alpha + \beta$) 7-Methyl-6'.7'-benzthioindigo, V-Verb., F. 253—254°, u. 7-Methyl-6'.7'-benzthioindirubin, VI-Verb., F. 180—181°; mit Id (α) 4-Chlor-6'.7'-benzthioindigo, V-Verb., F. 230 bis 231°; mit Ie (α) 7-Chlor-6'.7'-benzthioindigo, V-Verb., F. 251—252°; mit If (α) 4-Methyl-6-chlor-6'.7'-benzthioindigo, V-Verb., F. 246—248°; mit Ih ($\alpha + \beta$) 6-Äthoxy-6'.7'-benzthioindigo, V-Verb., F. 206—209°, u. 6-Äthoxy-6'.7'-benzthioindirubin, VI-Verb., F. 175 bis 176°; mit Ii ($\alpha + \beta$), nicht getrennt, 4.5.6'.7'-Dibenzthioindigo, V-Verb., F. 255 bis 257°. — Kondensationen von Iik (durchweg gleichzeitig $\alpha + \beta$): Mit I, nicht getrennt, 5'.6'-Benzthioindigo, V-Verb., F. 254—256°; mit Ia, nicht getrennt; mit Ib 5-Methyl-5'.6'-benzthioindigo, V-Verb., F. 267—269°, u. 5-Methyl-5'.6'-benzthioindirubin, VI-Verb., F. 198—199°; mit Ic, nicht getrennt, 7-Methyl-5'.6'-benzthioindigo, V-Verb., F. 250 bis 253°; Prodd. mit Id nicht getrennt, ebenso mit Ie, dort: 7-Chlor-5'.6'-benzthioindirubin, VI-Verb., F. 147—148°; mit If 4-Methyl-6-chlor-5'.6'-benzthioindigo, V-Verb., F. 261 bis 263°, u. 4-Methyl-6-chlor-5'.6'-benzthioindirubin, VI-Verb., F. 186—188°; mit Ig, nicht getrennt, 5-Chlor-7-methyl-5'.6'-benzthioindigo, V-Verb., F. 258—260°; mit Ih 6-Äthoxy-5'.6'-benzthioindigo, V-Verb., F. 224—225°, u. 6-Äthoxy-5'.6'-benzthioindirubin, VI-Verb., F. 166—167°; mit Ii, Ij u. Ik, nicht getrennt, 4.5.5'.6'-Dibenzthioindigo, V-Verb., F. 263 bis 265°; 6.7.5'.6'-Dibenzthioindigo, V-Verb., F. 251—253°; 5.6.5'.6'-Dibenzthioindigo, V-Verb., F. 297—300°. (J. chem. Soc. [London] 1945. 893—909. Dez. Cambridge, Univ.) KRESSE. 3071

Charles E. Dalglish und Frederick G. Mann, Die relative Reaktivität der Carbonylgruppen in den Thionaphthenchinonen. 3. Mitt. Der Einfluß von Lösungsmitteln und Katalysatoren. (2. vgl. vorst. Ref.) Die Kondensation von Thioindoxyl (I) mit Thionaphthenchinon (II), 6-Chlor-4-methyl- (IIa) u. 6-Äthoxythionaphthenchinon (IIb) zu Thioindigo- (III) bzw. Thioindirubin- (IV) Derivv. wird durch das benutzte Lösungsm. u. zugesetzte Katalysatoren charakterist. beeinflusst. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist am größten in stark saurem Medium (Di- u. Monochloressigsäure, Essigsäure + AlCl₃), auch die Ausbeute ist hier sehr gut. In diesen sauren Lösungsmitteln wird vor allem die β -Kondensation zu IV-Verbb. begünstigt (bei II u. IIb), IIa gibt jedoch auch hier wegen des starken Einfl. der 4-Methylgruppe nur α -Kondensation, also das III-Derivat. Auch in den übrigen Fällen wird die Bldg. von III-Verbb. nicht völlig unterdrückt. Ion. Katalysatoren (Na-Acetat in Essigsäure) erhöhen ebenfalls die Ausbeute, sie sollten bes. auf die α -Kondensation Einfl. haben. Auch hier überwiegt jedoch, wenn vorhanden, der Einfl. bestimmter Gruppen im II-



Mol., so entsteht auch in diesem Medium aus 4-Chlorthioindoxyl u. 5-Methylthionaphthenchinon nur das Thioindirubinderivat. — In Di- u. Monochloressigsäure erfolgt beim Kochen

mit I Selbstkondensation unter Bldg. von 2,3'-Dithioindoxylyl (V), C₁₆H₁₀OS₂, aus Aceton u. wss. Pyridin braunes Pulver, F. 225—226°, u. von *symm. Tris*-[2,3-thio-cumaronol]-benzol (VI), C₂₄H₁₂S₃, aus p-Xylol, F. 422—425°. In Trichloressigsäure entstehen zahlreiche undefinierte Produkte. V ist in kalter NaOH im Gegensatz zu I unlösl., die Enolisierung also schwächer, in Monochloressigsäure geht es in VI über. In Chlf. u. p-Xylol erfolgt bei V Assoziation; Vff. nehmen daher das Auftreten von Doppelmoll. mit H-Brücken an, die durch Resonanz stabilisiert sind. VI zeigt keine Assoziation. — In Acetanhydrid + ZnCl₂ erfolgt bei II Selbstkondensation, die entstehenden braunen, amorphen Prodd. sind wahrscheinlich hochmolekular. (J. chem. Soc. [London] 1945. 910—13. Dez.)

KRESSE. 3071

Charles E. Dalgliesh und Frederick G. Mann, *Die relative Reaktivität der Carbonylgruppen in den Thionaphthenchinonen*. 4. Mitt. *Die Reaktion von Chloramin T mit den Thionaphthenchinonen*. (3. vgl. vorst. Ref.) Vff. haben 9 Thionaphthenchinone (I) mit Chloramin T (II) in alkoh. Lsg. umgesetzt. Dabei erfolgt nach ihren Unters. zunächst Alkohololyse der I zu den Estern der 2-Ketocarboxyphenole (III), die in der Lsg. zu Diestern von 2,2'-Diketocarboxyphenyldisulfiden (IV) oxydiert werden. Nach der Rk. von ALEXANDER u. MCCOMBIE (J. chem. Soc. [London] 1932. 2087) gehen die

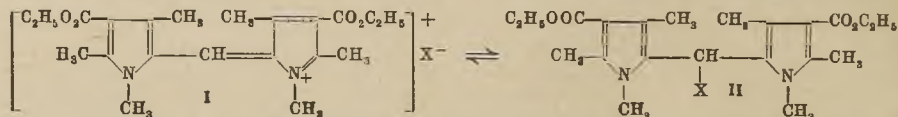
IV-Verbb. mit weiteren II in Ester der 2-Ketocarboxyphenyl-p-toluolsulfonimid-sulfon-p-toluolsulfonylimine (V) über. Die V entsprechenden Säuren können auch durch Hydrolyse der I mit NaOH, Oxydation mit Na-Tetrathionat u. Kochen der gebildeten Disulfide mit alkal. II erhalten werden. — Die I zeigen bei ihrer Rk. mit II charakterist. Unterschiede. Aus Thionaphthenchinon (Ia) selbst, 6-Äthoxy- (Ib), 5,6-Benz- (Ic) u. 5-Methyl-thionaphthenchinon (Id) entstehen mit äquimol. Mengen II IV-Verbb., die erst mit überschüssigem II in V-Derivv. übergehen. Dagegen werden aus äquimol. Mengen II u. 6-Chlor-4-methyl- (Ie), 5-Chlor-7-methyl- (If) u. 4-Methylthionaphthenchinon (Ig) gleich V-Verbb. u. unverändertes I gewonnen, bei 6,7- (Ih) u. 4,5-Benzthionaphthenchinon (Ii) erhält man IV- u. V-Derivv. neben Chinon. Der Vgl. mit den Ergebnissen der Kondensation mit Thioindoxylen (vgl. 2. Mitt.) zeigt, daß Ia—Ic zur β-Kondensation neigen, Ie—If zur α-Kondensation. Nur Id bildet eine Ausnahme, hier tritt einerseits meist α-Kondensation, andererseits Disulfidbildg. ein. Nach Meinung der Vff. tritt V-Bldg. bei langsam erfolgender Alkohololyse der I, also bei großer Beständigkeit der I, ein, IV-Bldg. dagegen, falls die Alkohololyse rasch vor sich geht. Danach wäre die β-Kondensation auf geringe Beständigkeit des betreffenden I zurückzuführen. Da aber der Mechanismus der Rkk. noch unbekannt ist, können genaue Aussagen nicht gemacht werden.

Versuche: Die Rkk. wurden durch 6std. Kochen der I mit II durchgeführt. Rkk. von Ia: Mit äquimol. Mengen II 2,2'-Diketocarboxyphenyl-disulfid, Diäthylester C₂₀H₁₈O₆S₂, gelbe Nadeln, F. 108—109°; analog Dimethylester, C₁₆H₁₄O₆S₂, gelbe Platten, F. 159—160°, u. Di-n-Propylester, C₂₂H₂₂O₆S₂, gelbe Nadeln, F. 101—102°. Mit 4 Moll. II 2-Ketocarboxyphenyl-p-toluolsulfonimid-sulfon-p-toluolsulfonimin, Äthylester, C₂₄H₂₄O₇N₂S₃ · ½ C₆H₅, aus Bzl., F. 224°. Mit Ib + äquimol. II 2,2'-Diketocarboxy-5,5'-diäthoxyphenyl-disulfid, Diäthylester, C₂₄H₂₆O₈S₂, gelbe Nadeln, F. 125—126°; Dimethylester, C₂₂H₂₂O₈S₂, gelbe Platten, F. 184—185°; freie Säure, aus dem Ester mit 10% ig. NaOH, Dialkohol C₂₀H₁₈O₆S₂ · 2 C₂H₅OH, F. 184—185° (Zers.), auch aus Ib mit nNaOH u. Na-Tetrathionat. Anhydrid des 2,2'-Diketocarboxy-5,5'-diäthoxyphenyl-disulfids, C₂₀H₁₆O₇S₂, aus der Säure durch Erhitzen auf 200°, aus A. braune Nadeln, F. 158—159°. 5-Äthoxy-2-ketocarboxyphenylthiol, Äthylester, C₁₂H₁₄O₆S, aus dem Diäthylester des Disulfids mit Na in A. u. Zers. mit alkoh. HCl, Nadeln, F. 117—118°. — Mthyl-[2-Ketocarboxy-5-äthoxyphenyl]-sulfid, C₁₁H₁₂O₆S, aus Ib mit Dimethylsulfat in 5% ig. NaOH, aus wss. A. gelbe Nadeln, F. 150°. — Aus Ib u. 2,8 Mol. II entsteht 2-Ketocarboxy-5-äthoxyphenyl-p-toluolsulfonimid-sulfon-p-toluolsulfonylimin, C₂₄H₂₄O₇N₂S₃, aus Bzl. Nadeln, F. 214° (Zers.). — Rkk. von Ic: Mit äquimol. II in Methanol 3,3'-Diketocarboxy-2,2'-dinaphthyl-disulfid, Dimethylester, C₂₈H₁₈O₆S₂, aus Bzl. gelbe Platten, F. 192—193°; mit 3,75 Mol. II 3-Ketocarboxy-2-naphthylbenzolsulfonimid-sulfonbenzolsulfonylimin, Methylester, C₂₂H₂₀O₇N₂S₃, F. 245—246°. — Rkk. von Id: Mit äquimol. II in A. 2,2'-Diketocarboxy-4,4'-dimethylphenyl-disulfid, Diäthylester, C₂₂H₂₂O₆S₂, gelbe Nadeln, F. 155—156°; mit 4,3 Mol. II 2-Ketocarboxy-4-methylphenyl-p-toluolsulfonimid-sulfon-p-toluolsulfonylimin, Äthylester, C₂₅H₂₆O₇N₂S₃, F. 200 bis 201°. — Mit Ie in beiden Fällen 5-Chlor-2-ketocarboxy-3-methylphenyl-p-toluolsulfonimid-sulfon-p-toluolsulfonylimin, Äthylester, C₂₅H₂₅O₇ClS₃, F. 209—210°. Mit 6,7-Benz-

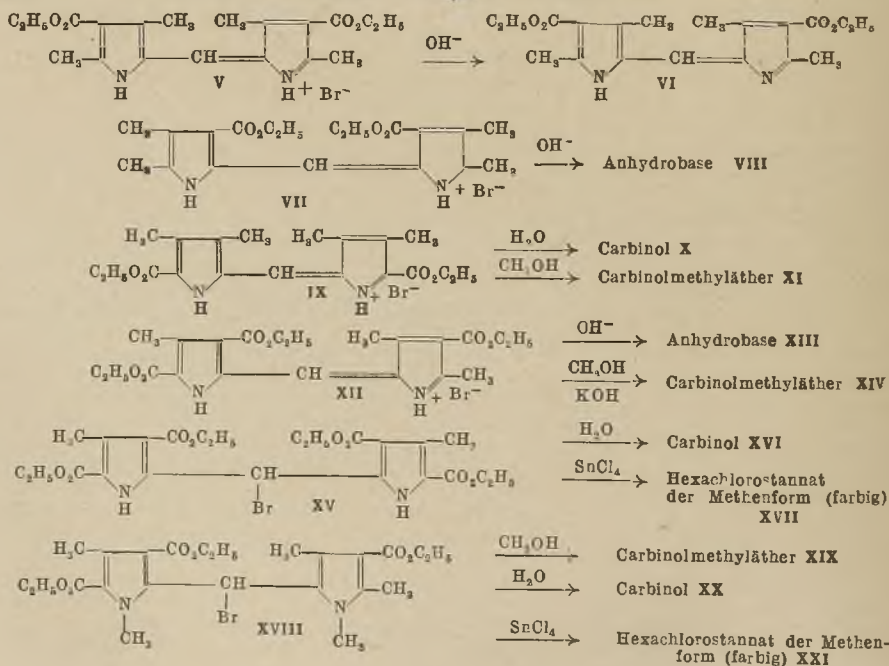
thioindoxyl entstand aus der vorst. Verb. in A. bei Ggw. von $ZnCl_2$ der Äthylester von 5-Chlor-2-ketocarboxy-3-methylphenyl-p-toluolsulfonimidosulfid (VI), $C_{18}H_{15}O_5NClS_2$, Nadeln, F. 170—171°, neben 6.7.6'.7'-Dibenzthioindigo. Mit Chloramin B entstand aus Ie der Äthylester von 5-Chlor-2-ketocarboxy-3-methylphenylbenzolsulfonimidosulfimbenzolsulfonylimin, $C_{23}H_{21}O_5N_2ClS_2$, F. 169—170°. — Rkk. von If mit II geben 4-Chlor-2-ketocarboxy-6-methylphenyl-p-toluolsulfonimidosulfim-p-toluolsulfonylimin, Äthylester, $C_{25}H_{25}O_7N_2ClS_3$, F. 169—170; aus Ig u. II analog 2-Ketocarboxy-3-methylphenyl-p-toluolsulfonimidosulfim-p-toluolsulfonylimin, Äthylester, $C_{25}H_{25}O_7N_2S_3$, F. 210—211°. — Aus Ih u. äquimol. Mengen II entstanden 2-Ketocarboxy-1-naphthyl-p-toluolsulfonimidosulfim-p-toluolsulfonylimin, Äthylester, $C_{28}H_{26}O_7N_2S_3$, F. 213—214°, u. der Diäthylester von 2,2'-Diketocarboxy-1,1'-dinaphthyl-disulfid, $C_{28}H_{22}O_6S_2$, gelbe Platten, F. 162—163°, nebeneinander. Ebenso bildet II mit äquimol. II den Diäthylester von 1,1'-Diketocarboxy-2,2'-dinaphthyl-disulfid, $C_{28}H_{22}O_6S_2$, gelbe Nadeln, F. 103—105°, u. den Äthylester von 1-Ketocarboxy-2-naphthyl-p-toluolsulfonimidosulfim-p-toluolsulfonylimin, $C_{28}H_{28}O_7N_2S_3$, F. 197—198°, zugleich. Mit überschüssigem II entstand nur die letzte Verbindung. (J. chem. Soc. [London] 1945. 913—17. Dez.)

KRESSE. 3071

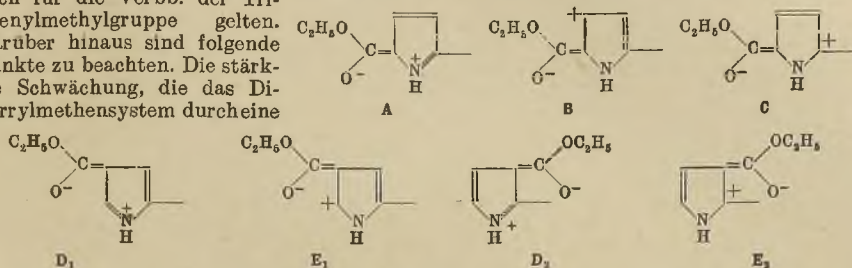
Karl J. Brunings und Alsoph H. Corwin, Die Wirkung der Substituenten auf die Struktur der Dipyrrylmethene. Einige Beziehungen zwischen den Dipyrryl- und den Triphenylmethanfarbstoffen. Zwischen den Triphenylmethanfarbstoffen u. den Dipyrrylmethensalzen bestand bisher der grundlegende Unterschied, daß bei der Behandlung mit Alkali die ersteren farblose Carbinolbasen, die letzteren dagegen beständige farbige Basen von gleicher Struktur wie die Salze geben, was gegen das Vorliegen einer Resonanzstruktur im Sinne untenst. Schemas sprach. Nur in einem Falle konnte ein Dipyrrylcarbinolmethyläther



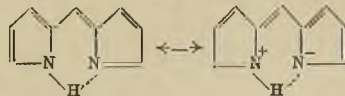
durch Behandlung eines Dipyrrylmethensalzes mit alkoh. KOH (CORWIN u. ANDREWS C. 1938. I. 311) u. aus dem Perchlorat I ($X = ClO_4$) das Carbinol II ($X = OH$) erhalten werden (BRUNINGS u. CORWIN, C. 1943. I. 1983). Die Isolierung von Verb. des Typs II mit $X = \text{Halogen}$ war bisher noch nicht geglückt. Dies ist Vff. nunmehr in 2 Fällen (XV u. XVIII) gelungen, so daß die folgende Übergangsreihe aufgestellt werden kann, die den Einfl. der Substitution auf die Isomerie $I \rightleftharpoons II$ erkennen läßt:



Alle Verb. wurden durch Einw. von Br₂ auf die entsprechenden Dipyrromethane in CCl₄-Lsg. dargestellt. Aus diesen Tatsachen ziehen Vff. folgende Schlüsse: 1. Die Struktur der Dipyrromethane wird weitgehend durch die Substituenten an den Benzolringen beeinflusst. 2. Die Stellung der Substituenten ist von großer Bedeutung. 3. Die Substitution durch Carbäthoxygruppen erhöht die Stabilität der farblosen Kovalenzform (II) der Methene, während Substitution durch Alkylgruppen die Methensalzstruktur I begünstigt. 4. Alkylsubstitution an den Pyrrol-N-Atomen bewirkt infolge ster. Hinderung durch die Raumerfüllung dieser Gruppen eine Herabsetzung der Stabilität der Salzform II u. wirkt daher dem elektr. Effekt der Methylgruppen entgegen. Das sind die gleichen Regeln, die auch für die Verb. der Triphenylmethylgruppe gelten. Darüber hinaus sind folgende Punkte zu beachten. Die stärkste Schwächung, die das Dipyrromethansystem durch eine



α-ständige Carbäthoxygruppe erleidet, erklären Vff. dadurch, daß Verb. dieser Art außer der n. Formel noch 3 andere mögliche Grenzzustände (A, B, C) besitzen, während für die in β-Stellung mit Carbäthoxygruppen substituierten Dipyrromethane nur noch 2 mesomere Formeln (D₁, E₁ bzw. D₂, E₂) möglich sind. Die große Stabilität der Anhydrobasen von Dipyrromethansalzen, deren N-Atome keine Substituenten tragen, findet eine zwanglose Erklärung in der Ausbildung einer H-Brückenmesomerie im Sinne des obenst. Schemas.



Versuche: 3.5.3'.5'-Tetramethyl-4.4'-dicarbäthoxydipyrromethenhydrobromid (V), feine rote Nadeln; (Ausbeute) 92%. Anhydrobase VI, aus Bzl. + Hexan lange rote Nadeln, F. 189–190° (Zers.). — 3.3'-Dicarbäthoxy-4.5.4'.5'-tetramethyldipyrromethenhydrobromid (VII), tiefrote Kristalle; 87%. Anhydrobase VIII, aus Bzl. + Hexan orangefarbene Kristalle, F. 164–165° (Zers.). — 3.4.3'.4'-Tetramethyl-5.5'-dicarbäthoxydipyrromethenhydrobromid (IX), C₁₄H₂₅O₄N₂Br, feine rote Nadeln, Zers. bei 160–165°. — 3.4.3'.4'-Tetramethyl-5.5'-dicarbäthoxydipyrrolylcarbinol (X), C₁₉H₂₆O₅N₂, aus IX mit W.; aus Bzl. weiße Kristalle, F. 185–186° (Zers.). — 3.4.3'.4'-Tetramethyl-5.5'-dicarbäthoxydipyrrolylcarbinolmethyläther (XI), C₂₀H₂₈O₅N₂, aus IX mit sd. Methanol, Kristalle, F. 169–170° (Zers.); 85%; X u. XI geben beim Behandeln mit HBr in CCl₄ IX zurück. — 3.5.4'-Trimethyl-4.3'.5'-tricarbäthoxydipyrromethenhydrobromid (XII), orangefarbene Nadeln; 83%. Anhydrobase XIII, F. 125 bis 126° (Zers.). — 3.3'.5.5'-Tetracarbäthoxy-4.4'-dimethyldipyrromethylbromid (XV), C₂₃H₂₉O₈N₂Br, aus Bzl. + Hexan Kristalle, F. 132–133°; 90%. Die Verb. färbt sich beim Kochen mit Bzl. rot, wird aber beim Abkühlen wieder farblos; färbt Filterpapier u. bes. Wolle orangefarb. Die Lsg. in Chlf. färbt sich auf Zusatz von SnCl₄ intensiv. — 1.3.5.1'.4'-Pentamethyl-4.3'.5'-tricarbäthoxydipyrromethylbromid (XVIII), C₂₃H₃₁O₈N₂Br, aus Bzl. + Hexan fast farblose Kristalle, F. 135–136°, unter intensiver Rotfärbung. (Alle Operationen müssen unter sorgfältigstem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit ausgeführt werden.) Die Lsgg. in H₂SO₄, HClO₄ oder in Chlf. + SnCl₄ sind stark farbige. — 1.3.5.1'.4'-Pentamethyl-4.3'.5'-tricarbäthoxydipyrrolylcarbinolmethyläther (XIX), C₂₄H₃₄O₇N₂, aus XVIII mit heißem Methanol, Kristalle, F. 93–94°. (J. Amer. chem. Soc. 66, 337–42, März 1944. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ.)

OHLE. 3081

Francis E. Reinhart, Mitteilungen der biochemischen Forschungsvereinigung. Da das N-2-Pyridylderiv. des Pyridin-3-sulfonamids keine gesteigerte bakteriostat. Wrkg. gegenüber der Muttersubstanz besitzt, wurden ähnliche N-substituierte Pyridin-3-sulfonamide dargestellt. Die als Ausgangsmaterial benötigte Pyridin-3-sulfonsäure (I) wurde über das Hg-Salz gereinigt u. dann mit 2 Mol PCl₅ umgesetzt. Das als Hydrochlorid anfallende Pyridin-3-sulfonylchlorid (II) lieferte dann nach Behandlung mit überschüssigen Amino-verb. die gesuchten Sulfonamide.

Versuche: Pyridin-3-sulfonsäure (I)-Hg-Salz, C₁₀H₈O₆N₂S₂Hg, durch 12std. Behandlung von Pyridin mit rauchender H₂SO₄ bei 230° in Ggw. von wenig I-Hg, Eingießen in W., Zugabe von wss. NaOH u. von H₂SO₄, Isolierung des Nd.; nach Reinigen Sättigung per wss. Hg-Salz-Suspension mit H₂S u. Eindampfen der Lsg. nach Zentrifugieren; 43%

(Ausbeute); lösl. in stark schwefelsauren u. wss. Cl-Ionen-haltigen Lösungen. — *Pyridin-3-sulfonylchlorid* (II)-*Hydrochlorid*, $C_6H_4O_2NCl_2S$, durch 90 Min. langes Erhitzen von I mit PCl_5 auf 120° , Behandlung mit Chlf. u. trockenem HCl u. Abtrennen des Reaktionsprod.; F. $141-144^\circ$ (Zers.); 86%; wenig lösl. in A., unlösl. in organ. Lösungsmitteln. — *Pyridin-3-sulfonanilid*, $C_{11}H_{10}O_2N_2S$, durch 70 Min. langes Erhitzen von II-Hydrochlorid u. Anilin auf 100° , Zugabe von W. u. 6n NaOH, Extraktion mit Ae. u. Neutralisation der wss. Schicht, Platten aus W., F. 145° ; 91%; unlösl. in kaltem W. u. PAe., lösl. in A., Ae., Bzl., Dioxan, Säuren u. Alkali. — *4'-Carbäthoxy-pyridin-3-sulfonanilid*, $C_{14}H_{14}O_4N_2S$, durch Rühren von II-Hydrochlorid u. Äthyl-p-aminobenzoat in Ae., Filtration nach 12std. Stehen u. Eindampfen der äther. Lsg.; irreguläre Platten aus 50%ig. A., F. 156° ; 86%; lösl. in A., Ae., Bzl., Säuren u. Alkali; unlösl. in Wasser. — *4'-Carboxy-pyridin-3-sulfonanilid*, $C_{12}H_{10}O_4N_2S$, durch 35 Min. langes Erhitzen der vorst. Verb. mit 6n HCl auf 100° , Kühlen auf 5° , Abtrennen des Nd., Lösen in W. + 2n NaOH u. Zugabe von 2n HCl, Mikroprismen, F. 241° (95%ig. A.); 85%; lösl. in Aceton, heißem A. u. verd. Alkali; unlösl. in Wasser. — *N-[Pyridyl-(3)]-pyridin-3-sulfonamid*, $C_{10}H_8O_2N_3S$, durch Zugabe von II-Hydrochlorid unter Rühren zu 3-Aminopyridin in Ae., 5std. Stehen, Isolierung des Nd. u. Behandlung mit Wasser. Eine weitere Fraktion wurde durch Neutralisation der wss. Lsg. mit verd. NaOH gewonnen, Mikroprismen, F. 182° (W.); 61%; lösl. in A., verd. Säuren u. verd. Alkalien; unlösl. in kaltem Wasser. (J. Franklin Inst. 236. 316—20. Sept. 1943.)

HILDEGARD BAGANZ. 3231

William S. Johnson und Frederick J. Mathews, Ringschlussuche in der Benzochinolinreihe. Durch Behandeln von *4-[Naphthyl-(2)-imino]-pentaanon-(2)* (I) mit H_2SO_4 oder besser mit H_2F_2 erhalten Vff. *2,4-Dimethylbenzo-[g]-chinolin* (II) vom F. $93-93,8^\circ$, während von REED (J. prakt. Chem. [2] 35. [1887.] 298) aus β -Naphthylamin, Paraldehyd u. Aceton die [f]-anguläre Verb. vom F. $126-127^\circ$ (III) erhalten wurde. Erwärmen von I mit konz. H_2SO_4 führt zur α -Sulfonsäure von II, deren Hydrolyse II liefert. Um die linear anellierte Struktur von II zu beweisen, wird *1-Methyl-2-naphthylamin* in *4-[1-Methylnaphthyl-(2)-imino]-pentaanon-(2)* (VII) u. dieses durch Ringschluß mit H_2F_2 in *2,4,10-Trimethylbenzo-[g]-chinolin* (IV) übergeführt. Die lineare Struktur von IV erscheint durch die Besetzung der α -Stellung des Naphthalinrestes gesichert. Dessen Oxydation liefert *2,4-Dimethylbenzo-[g]-chinolin-5,10-chinon* (V), das sich mit dem Oxydationsprod. von II als ident. erweist. Für die lineare Struktur von II spricht auch dessen Absorptionsspektr. sowie die Bldg. eines Maleinsäureanhydrid-Adduktes. Im Gegensatz zu I hydrolysiert H_2F_2 *4-[Naphthyl-(1)-imino]-pentaanon-(2)* zu α -Naphthylamin, während H_2SO_4 Ringschluß zum *2,4-Dimethylbenzo-[h]-chinolin* bewirkt.

Versuche: *4-[Naphthyl-(2)-imino]-pentaanon-(2)* (I), $C_{15}H_{15}ON$, nach COMBES (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 106. [1888.] 1536), jedoch unter Zugabe von „Drierite“ zum Reaktionsgemisch, Nadeln aus Ligroin, F. $98,5-99^\circ$; 83% (Ausbeute). — *2,4-Dimethylbenzo-[g]-chinolin- α -sulfonsäure*, $C_{15}H_{13}O_3NS$, durch $\frac{1}{2}$ std. Erhitzen von I mit konz. H_2SO_4 neben wenig *2,4-Dimethylbenzo-[f]-chinolin* (aus Ligroin Nadeln, F. $128,5-129^\circ$; keine Depression mit III von REED), Kristalle durch Erwärmen des NH_4 -Salzes in verd. A., Verkohlen ohne zu schm.; 91%. — *2,4-Dimethylbenzo-[g]-chinolin* (II), $C_{15}H_{13}N$, a) aus vorst. Verb. durch Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 (1:10) im Einschlußrohr bei 220° (6 Std.), Kristalle aus PAe., F. $71-72^\circ$ (niedrigschm. Modifikation); 70%; b) durch Behandeln von I mit konz. H_2SO_4 bei 2° , kurzes Erwärmen auf 60° , Gießen auf Eis u. Extrahieren der alkal. gemachten Lsg. mit Ae., Kristalle aus Ligroin, F. $92-93^\circ$ (hochschm. Form); 71,5%; aus dem Filtrat III vom F. $128,5-129^\circ$; c) aus I mit wasserfreiem H_2F_2 , Behandeln des Rückstandes nach Stehen über Nacht mit 10%ig. K_2CO_3 -Lsg., Extrahieren mit Ae. u. Behandeln der äther. Lsg. mit „Norit“ u. gesätt. Salzlsg.; nach Dest. beim Kp., $130-140^\circ$ aus Aceton + Ligroin prismat. Nadeln, F. $93-93,8^\circ$ (hochschm. Form); 96%; fluoresciert in verd. Lsg. stark blau. Der von COMBES (l. c.) gefundene F. $66-67^\circ$ bezieht sich auf die polymorphe niedrigschm. Form. *Hydrochlorid*, $C_{15}H_{14}NCl$, gelbe Kristalle aus A., F. $324-325^\circ$ (Zers.). *Pikrat*, $C_{21}H_{16}O_7N_4$, gelbe Nadeln aus Brombenzol, F. $271-273^\circ$ (Zers.). *Maleinsäureanhydridaddukt*, Reinigungsvers. des roten Reaktionsprod. führten zur Zers., F. $110-130^\circ$ (Zers.). — *2,4-Dimethylbenzo-[g]-chinolin-5,10-chinon* (V), $C_{15}H_{11}O_2N$, durch $1\frac{1}{4}$ std. Erhitzen von II mit $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. u. Eisessig, Aufnehmen in Bzl. u. Sublimieren des Rückstandes bei $180-190^\circ/1$ mm, orange Nadeln aus Bzl., F. $215-216^\circ$ (Zers.). Oxydation mit $KMnO_4$ in saurer Lsg. führte nach Sublimation des Reaktionsprod. (F. $170-175^\circ$) zu Phthalsäureanhydrid. Analoge Oxydation von *Benzo-[g]-chinolin-5,10-chinon* liefert Phthalsäure. — *5,10-Diacetoxy-2,4-dimethylbenzo-[g]-chinolin* (VI), $C_{19}H_{17}O_4N$, durch 1std. Erhitzen von V mit Zinkstaub u. konz. H_2SO_4 in Acetanhydrid, Gießen auf Eis u. Extrahieren der alkal. gemachten Lsg. mit Benzol. Die Benzollsg. wird mit 3%ig. Lsg. von $NaHSO_3$ in 5%ig. NaOH, dann mit „Norit“ behandelt, verdampft u. der Rückstand bei $165-180^\circ/3$ mm sublimiert, gelbe Nadeln aus

Bzl. + Ligroin, F. 198—199°; 37%. Gibt mit verd. Säuren gelbe Lsgg. u. zers. sich beim Aufbewahren. — *1-Methyl-2-naphthylamin*, nach SCHOLL u. NEUBERGER (Mh. Chem. 33. [1912.] 507) unter modifizierten Bedingungen aus 5,8 g 1-Methylnaphthol-(2) (F. 107—109°) 10 g NaHSO₃, 40 cm³ konz. NH₄OH u. 10 cm³ W. durch 24std. Erhitzen im Pyrexrohr auf 200—205°, Alkalisieren mit NaOH u. Äthylätherextraktion u. Trennung desamins von dem aus Amin u. unverändertem Naphthol gebildeten Mol.-Komplex durch Überführung in das *Hydrochlorid* mit trockenem HCl; Kristalle aus PAe., F. 49—50°; 71%. — *4-[1-Methylnaphthyl-(2)-imino]-pentanon-(2)* (VII), C₁₆H₁₇ON, analog I aus vorst. Verb., Prismen aus PAe., F. 93—94,8°; 87%. — *2.4.10-Trimethylbenzo-[g]-chinolin* (IV), C₁₆H₁₅N, durch Behandeln von VII mit konz. H₂SO₄ oder besser mit wasserfreier H₂F₂ analog II. Nach Dest. des Reaktionsprod. bei 130—140°/1 mm Prismen aus Aceton + PAe., F. 126,2 bis 127°; fluoresciert in verd. Lsg.; Oxydation mit K₂C₂O₈ in Propionsäure u. anschließende Red. in Acetanhydrid liefert VI. *Hydrochlorid*, C₁₆H₁₆NCl, orangegelbe Kristalle aus A., F. 295—296° (Zers.). *Pikrat*, C₂₂H₁₈O₈N₄, gelbe Kristalle aus CH₃NO₂ + Tetrachloräthan, F. 253—255° (Zers.). *Maleinsäureanhydridaddukt*, C₂₀H₁₇O₃N, durch 6std. Erhitzen der Komponenten in Bzl., Verdünnen u. Einleiten von HCl. Das *Hydrochlorid* wird 10 Min. mit Na-Acetat u. Aceton erhitzt u. das Filtrat eingedampft, Kristalle aus Ae., F. 203,5 bis 204,5°. Die zweibas. Säure konnte daraus nicht rein erhalten werden. — *2.4.10-Trimethylbenzo-[g]-chinolin-x-sulfosäure*, C₁₆H₁₅O₃NS, aus VII durch Erwärmen mit konz. H₂SO₄, orangegelbe, hygroskop. Kristalle aus dem NH₄-Salz durch Hydrolyse; 92%. — *4-[Naphthyl-(1)-imino]-pentanon-(2)*, nach v. BRAUN, GELIN u. PETZOLD (Ber. dtsh. chem. Ges. 57. [1924.] 382) unter Modifizierung analog I; Einw. von H₂F₂ führt zu α-Naphthylamin, während H₂SO₄ Ringschluß bewirkt unter Bldg. von *2.4-Dimethylbenzo-[h]-chinolin*, Nadeln aus PAe., F. 51,5—53°; 80—90%. Die Darst. vorst. Verb. nach REED (l. c.) ergibt nur 2% Ausbeute. — Absorptionsspektren s. Original. (J. Amer. chem. Soc. 66. 210—15. Febr. 1944. Univ., Wisconsin of Organ. Chem. Labor.)

AROLD. 3231

Francis H. Gerhardt und Cliff S. Hamilton, *Derivate des 10-Chlorbenzo-[g]-chinolins*.

Die folgenden Verbb. wurden auf der Suche nach neuen Antimalariamitteln als Zwischenprod. hergestellt. Durch Chlorierung von 5-, 6- u. 8-Nitro-2-acetamidonaphthalin in Essigsäure nach FRANZEN u. STÄUBLE (C. 1922. III. 504) wurden dargestellt: *1-Chlor-2-acetamido-5-nitronaphthalin* (II), C₁₂H₉O₃N₂Cl, aus A. Nadeln, F. 183—185°; (Ausbeute) 80%. *1-Chlor-2-acetamido-6-nitronaphthalin* (III), aus A. Nadeln, F. 221—223°; 76%. *1-Chlor-2-acetamido-8-nitronaphthalin* (IV), aus A. Nadeln, F. 188—190°; 65%. — *1-Chlor-2-acetamidonaphthalin* (I) gab bei der Nitrierung mit rauchender HNO₃ (D. 1,49) bei —10° ein Gemisch von II u. IV, das durch fraktionierte Kristallisation aus A. getrennt wurde. Aus I u. rauchender HNO₃ (D. 1,49) in Essigsäure bei 20° entstand III. — Durch SKRAUPsche Synth. wurden bereitet: *10-Chlorbenzo-[g]-chinolin* (V), aus I, cremefarbige Kristalle (aus Aceton mit W.), F. 138—140°; 34%. — *6-Nitro-10-chlorbenzo-[g]-chinolin* (VI), C₁₃H₇O₂N₂Cl, aus II; aus A. gelbe Nadeln, F. 211—212°, oder aus V mit rauchender HNO₃ bei —18° neben VIII; 45%. — *7-Nitro-10-chlorbenzo-[g]-chinolin* (VII), aus III; aus A. gelbe Nadeln, F. 243—245°; 4%. — *9-Nitro-10-chlorbenzo-[g]-chinolin* (VIII), aus IV oder durch Nitrierung von V neben VI; aus A. gelbe Nadeln, F. 209—211°; 12%. — *10-Morpholinobenzo-[g]-chinolin*, C₁₇H₁₆ON₂, aus V u. Morpholin (IX) in Ggw. von wenig KJ im Rohr bei 150° (36 Std.); aus A. gelbe Prismen, F. 160—161°; 6%. — *10-Piperidinobenzo-[g]-chinolin*, C₁₈H₁₈N₂, aus V u. Piperidin 36 Std. bei 150°; aus A. gelbe Nadeln, F. 97—99°; 8%. — *5.10-Dichlorbenzo-[g]-chinolin*, C₁₃H₇NCl₂, aus V durch Chlorierung in Chlf., aus A. gelbe Nadeln, F. 213—215°; 71%. Gab bei der Oxydation mit CrO₃ in Essigsäure *Benzo-[g]-chinolindion-(5.10)*, aus Bzl. lederfarbige Nadeln, F. 278—280°. — *6-Nitrobenzo-[g]-chinolindion-(5.10)*, C₁₃H₆O₄N₂, aus VI durch Oxydation mit CrO₃ in Essigsäure; aus A. helllederfarbige Kristalle, F. 243—245°; 42%. — *6-Amino-10-chlorbenzo-[g]-chinolin*, C₁₃H₉N₂Cl, durch Red. von VI mit Fe-Pulver u. Essigsäure; aus A. orangefarbige Nadeln, F. 181—183°; 30%. — *6-Nitro-10-morpholinobenzo-[g]-chinolin*, C₁₇H₁₅O₂N₃, aus VI u. IX durch 5std. Kochen; aus A. rote Nadeln, F. 156—158°; 5%. — *7-Nitro-10-morpholinobenzo-[g]-chinolin*, C₁₇H₁₅O₂N₃, aus VII u. IX wie vorst. Verb.; aus A. lederfarbige Plättchen, F. 202—204°; 3%. — V, VI u. VII ließen sich mit Diäthylamin nicht kondensieren. (J. Amer. chem. Soc. 66. 479—80. März 1944. Lincoln, Neb., Univ.)

OHLE. 3231

Eleanor Mits und R. M. Hixon, *Die Reaktion der Glucose mit einigen Aminen*. Auf der Suche nach einer neuen Meth. zur Charakterisierung der Dextre wurde eine Reihe von Glucosylaminen hergestellt u. katalyt. mit RANEY-Ni zu den Glucaminen reduziert. Ein Teil der Glucosylamine ist bereits bekannt (vgl. VOTOČEK u. VALENTIN, C. 1934. I. 3581). Während *Glucosylamin* selbst in neutraler wss. Lsg. bei ~20° über 73 Std. absol. beständig ist (potentiometr. Titration) — erst bei höherer Temp. oder in Ggw. von Säuren spaltet es NH₃ ab — wird *Glucosyl-n-butylamin* bei ~20° in 22 Std. zu ~40% hydrolysiert, 1-[p-

Toluidino-*d*-glucose dagegen nur zu 8%. *N*-Acetyl-1-aminoglucose war gleichfalls in W. u. sogar in verd. Säuren bei ~20° beständig u. wurde erst beim Kochen mit n HCl hydrolysiert. Das Pentacetylderiv. der 1-Aminoglucose konnte durch Umsetzung von Acetobromglucose mit Acetamid nicht erhalten werden. — Die aliph. substituierten Glucosylamine ließen sich nicht nach der AMADORI-Umlagerung in die entsprechend substituierten Isoglucosamine umlagern, aber auch nicht das *p*-Toluidid der 2-Methylglucose. — Die Glucosylamine mit Alkylgruppen mittleren Mol.-Gew. erniedrigen die Oberflächenspannung des W. beträchtlich u. sind gute Netzmittel.

Versuche: Die Darst. der Glucosylamine erfolgte durch Umsetzung der Glucose mit den Aminen in Ggw. von n/2 HCl (~ 1/100 Äquivalent bezogen auf das Amin) bei 70° u. Abscheidung durch Zusatz von A. + Äther. — *Glucosyl-n-butylamin*, C₁₀H₂₃O₅N, aus A. mit Ae., F. 96–97°; [α]_D²⁵ – 22° (CH₃OH; c = 2) → –7,8° (nach 1 Std.). — *Glucosyl-n-amylamin*, C₁₁H₂₅O₅N, F. 96–97°; [α]_D²⁵ – 22° → –8° (A.; c = 2). — *Glucosyl-n-heptylamin*, C₁₃H₂₉O₅N, F. 97–98°; [α]_D²⁵ – 13° → –7° (A.; c = 2). — *Glucosyl-bis-[cyclohexylamin]*, C₁₈H₃₆O₅N₂, F. 97–98°; [α]_D²⁵ – 23,5 → –11,6° (A.; c = 2; Endwert nach 6 Std.). Die Abspaltung der 2. Cyclohexylaminygruppe durch milde partielle Hydrolyse bei ~60° gelang nicht. — *Diglucoyläthylendiamin*, C₁₄H₂₈O₁₀N₂, aus verd. Methanol, F. 152–154° (Zers.); [α]_D²⁵ – 17° → +14,5° (50% ig. CH₃OH; c = 2; Endwert nach 39 Std.). — *Glucosyl-n-hexadecylamin*, C₂₂H₄₇O₅N, aus A., F. 106–107°, fast unlösl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln bei ~20°. — *Glucosyl-n-octadecylamin*, C₂₄H₅₁O₅N, F. 104–105°. — Mit Isopropylamin, 2-Amino-octan u. Propylendiamin konnten keine krist. Glucosylamine erhalten werden. Die katalyt. Red. der Glucosylamine erfolgte mit RANEY-Ni in Methanol, A. oder verd. A. bei 70–85° u. 800–1300 lb. H₂-Drucken in 7–14 Stunden. *N*-Butylglucamin, C₁₀H₂₃O₅N, aus CH₃OH, F. 127–128°; [α]_D²⁵ – 14° (50% ig. A.; c = 1). — *N*-Amylglucamin, C₁₁H₂₅O₅N, aus Methanol, F. 129–130°; [α]_D²⁵ – 13,8° (50% ig. A.; c = 1). — *N*-Heptylglucamin, C₁₃H₂₉O₅N, aus Methanol, F. 126–127°; [α]_D²⁵ – 14° (50% ig. A.; c = 1). — *N*-Cyclohexylglucamin, C₁₂H₂₅O₅N, aus Methanol, F. 145–146°; [α]_D²⁵ – 11° (50% ig. A.; c = 1). — *N*-*N'*-Äthylendiglucamin, C₁₄H₃₂O₁₀N₂, aus verd. Methanol, F. 136–137°; [α]_D²⁵ – 15,5° (50% ig. A.; c = 1). — *Hexadecylglucamin*, C₂₂H₄₇O₅N, F. 123–124°. — *n*-Octadecylglucamin, C₂₄H₅₁O₅N, F. 118–119°. — *N*-Isopropylglucamin, C₉H₂₁O₅N, aus Methanol mit Essigester, F. 126–127°; [α]_D²⁵ – 13° (50% ig. A.; c = 1). — *N*-2-octylglucamin, C₁₃H₃₁O₅N, aus Essigester, F. 107–108°. — *N*-*N'*-Propylendiglucamin, C₁₅H₃₃O₁₀N₂, aus verd. Methanol, F. 135–137°. — *p*-Toluidid der 2-Methylglucose, C₁₄H₂₁O₅N, Nadeln, F. 150–151°. (J. Amer. chem. Soc. 66. 483–86. März 1944. Ames, Io., Iowa State Coll.)

OHLE. 3400

C. Neuberg, H. Lustig und M. A. Rothenberg, *Fructose-1.6-diphosphorsäure* u. *Fructose-6-phosphorsäure*. Über das krist. Strychninazal gereinigtes neutrales Ba-Salz der Hexose-1.6-diphosphorsäure hat [α]_D¹⁷ + 4,04 bis +4,15° (W.; berechnet auf freie Säure). Löslichkeit in W. 1 : 170. Das Reduktionsvermögen der Hexosediphosphorsäure entspricht 48% derjenigen der Fructose. Sie ist gegen Bromwasser beständig. — Durch Behandlung des neutralen Ba-Salzes mit 2 Äquivalenten HBr bei 0° u. Fällung mit Methanol entsteht das leichtlösl. 2bas. Ba-Salz BaO₄P₂C₆H₁₀O₄PO₄H₂, amorphes Pulver, Löslichkeit in W. 1 : 2. Beim Kochen mit absol. Methanol zerfällt es in das unlösl. neutrale Ba-Salz u. freie Fructose-1.6-diphosphorsäure. Beim Neutralisieren dieser methanol. Lsg. mit Ba(OH)₂ in Methanol gegen Phenolphthalein erhält man das 3bas. Ba-Salz [BaO₄P₂C₆H₁₀O₄PO₄H₂]₃Ba, leichtlösl. in Wasser. — *d*-Fructose-6-phosphat, aus dem Ca-Salz der *d*-Fructose-1.6-diphosphorsäure mit verd. HCl oder aus dem Ba-Salz mit n HBr bei 35°. Ba-Salz, [α]_D¹⁹ + 3,58° (W.); K-Salz, Reduktionsvermögen 82% desjenigen der *d*-Fructose; ist gegen Bromwasser beständig. (Arch. Biochemistry 3. 33–44. Okt./Dez. 1943. New York, Univ.)

OHLE. 3400

C. L. Carter, Karakin, das Glucosid von *Corynocarpus laevigata*, und *Hiptagensäure*. Vf. gibt eine verbesserte Extraktionsmeth. zur Gewinnung von Karakin (I) aus den Früchten von *Corynocarpus laevigata* an. I zeigt ähnliche chem. Eigg. wie das von GORTER (Bull. Jard. bot. Buitenzorg 2. [1920.] 187) erhaltene Hiptagin, jedoch sind beide nicht identisch. I ist ein Glykosid, das durch Hydrolyse in 2 Mol *Hiptagensäure* (II) u. 1 Mol einer Amino-D-glucose oder Amino-D-mannose gespalten wird. Dieser Aminozyucker bildet mit Phenylhydrazin Glucosazon. Auf Grund der chem. Rkk. gibt Vf. der II die Struktur eines Oxims der Glycerinaldehydsäure HO–N=CH–CHOH–COOH.

Versuche: Extraktion von Karakin, C₂₀H₃₀O₁₅N₄. Zerkleinerte Karakakerne werden mit kaltem Aceton in Ggw. von Na₂SO₄ behandelt, wobei das Aceton nach 2–3 Tagen erneuert wird. Nach Einengen der Lsg. wird der ölige Rückstand mit Ae. geschüttelt, wobei sich 3 Schichten bilden; die mittlere enthält I u. Zucker, die untere hauptsächlich I als Öl. I wird durch Umkristallisation aus W. in Nadeln vom F. 122° erhalten. Mol.-Gew.-Best. nach RAST ergibt einen Wert von 570. — *Hiptagensäure*, C₃H₅O₄N, aus I

durch Kochen mit W. (21 Std.) u. Extraktion mit Ae., glänzende Platten aus Bzl. oder Chlf., F. 70°. — „*Nastogels Osazon*“ (Liebig's Ann. Chem. 248, [1888.] 85), aus II mit Phenylhydrazin, F. 222°. — *Hiptagensäureäthylester*, C₈H₉O₃N, aus I durch Hydrolyse in 95% ig. A. mit HCl; nach Verdampfen des A. Aufnehmen in Ae. u. Einengen; wohlriechende Flüssigkeit. — *Hiptagensäureamid*, C₈H₉O₃N₂, aus dem Ester durch Behandeln mit 10% ig. NH₃, glänzende Platten aus A. u. Bzl., F. 98°. — *Hiptagensäureanhydrid*, C₈H₉O₂N₂, aus II durch Kochen mit Acetylchlorid, lange Nadeln aus Bzl., F. 70°; gibt mit II eine F.-Depression von 10°. — Der Zuckerrückstand (III) aus dem hydrolysierten Karakin konnte nicht kristallin erhalten werden. Er gibt mit Phenylhydrazin beim Erwärmen Glucosazon, F. 207°. III dreht nach rechts, zers. sich beim Erwärmen mit Alkalien unter Abgabe von NH₃. (J. Soc. chem. Ind. 62, 238—40. Dez. 1943. New Zealand, Univ. of Otago, Dep. of Chem.)

ZINNER. 3450

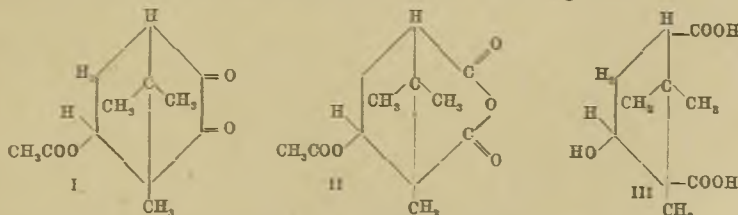
S. Rajagopalan, *Die Suche nach Porphyrizin in indischem Opium*. Nach einer krit. Übersicht über die bisherige Literatur, bes. der Arbeiten von RAKSHIT (vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 59, [1926.] 2473 u. früher) erscheinen die Eigg. des *Porphyritins* (I) u. die von RAKSHIT angegebene Formel von I als eines Deriv. des Tetrahydrokodeins mit einem Brücken-O noch sehr wenig gesichert. Nach neueren Erfahrungen sollte ein Körper der angenommenen Konst. bei Behandlung mit Alkalihydroperoxyd u. a. ein N-Oxyd u. ein dimol. Prod. geben, während aus I hierbei nur Kodein (II) entstehen soll. Eine Nacharbeitung der Aufarbeitungsvorschrift von Opium nach RAKSHIT führte nach einigen Verbesserungen der Meth. lediglich zu einer erhöhten Ausbeute an II, das durch Derivv. identifiziert wurde. I konnte in keiner Weise gefunden werden, wonach es wahrscheinlich ist, daß RAKSHIT nur unreines II für I hielt, u. die Rk. mit Peroxyd zu seiner Reinigung führte. Verbesserte Meth. der Isolierung von Kodein, dad. gek., daß 250 g gepulvertes Opium u. aus 90 g gebranntem hergestellter gelöschter Kalk mit 750 ccm W. nach u. nach versetzt werden; das nach 3—4 Std. gewonnene Filtrat wird erschöpfend mit Chlf. extrahiert, dieses abdest. u. der hinterbleibende rotbraune Sirup in alkoh. Lsg. mit verd. HCl (1:3) behandelt. II-Hydrochlorid, C₁₇H₂₃O₃NCl, scheidet sich nach wenigen Min. in Kristallen ab, die aus A. bei 276—277° schmelzen (Zers.) (im Gegensatz zur Literaturangabe von 264°). (J. org. Chemistry 10, 175—78. Mai 1945. Bangalore, Ind. naturw. Inst.)

GIBIAN. 3500

Robert E. Fugitt und **J. Erskine Hawkins**, *Die thermische Isomerisierung von α-Pinen in flüssiger Phase*. Aus *d-α-Pinen* (I), Kp.₂₀ 52,3°, n_D²⁵ 1,4631—1,4632, [α]_D²⁵ +57,52 bis +58,26° (2 dm), entstehen durch therm. Isomerisierung bei Temp. zwischen 189,5 u. 285° in der Hauptsache *Dipenten* (II), *Alloocimen* (III) u. ein *dimeres Prod.* C₂₀H₃₂ (IV), daneben wenig α- u. β-*Pyronen* (Va u. Vb). II u. III werden in Konkurrenz-Rk. aus I gebildet, II ist unter den Reaktionsbedingungen beständig. III (Kp.₁₀ 77—78°, D.²⁵ 0,8050 bis 0,8056, n_D²⁵ 1,4518—1,5424) dagegen steht im Gleichgewicht mit dem Dimeren IV, das danach also als Gemisch von Dienaddukten aus 2 Moll. III aufzufassen ist. Auch Vb u. wahrscheinlich auch Va werden aus III gebildet. — Die Reaktionsprodd. aus I bzw. III wurden durch fraktionierte Dest. getrennt. (J. Amer. chem. Soc. 67, 242—45. Febr. 1945. Gainsville, Fla., Univ. of Florida.)

KRESSE. 3600

N. J. Toivonen und **Aira Halonen**, *Über die Oxydation des Isobornylacetats*. Vf. oxydieren Isobornylacetat in kalter Eisessig-Acetanhydrid-Lsg. mit CrO₃ u. erhalten wahrscheinlich ein Gemisch aus *m-* u. *p-Ketoisobornylacetat*, das bei Einw. von SeO₂ in *5,6-Diketoisobornylacetat* (I) übergeht. Durch H₂O₂-Oxydation entsteht hieraus *5-Acetoxy-campfersäureanhydrid* (II), das bei alkal. Verseifung in die entsprechende *Campfersäure* (III; ident. mit der höherschm. 5-Oxy-cis-campfersäure) übergeführt wird.

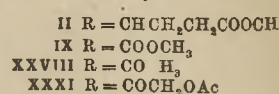
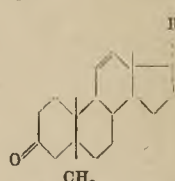
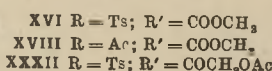
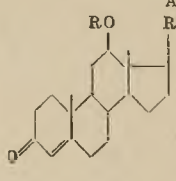
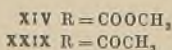
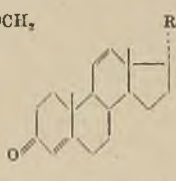
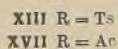
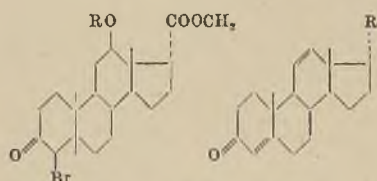
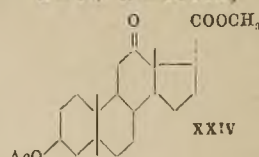
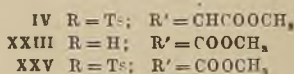
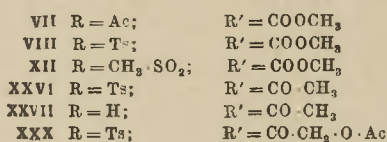
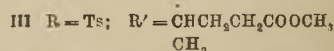
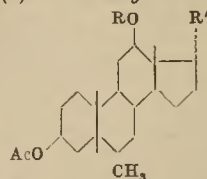
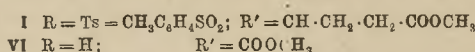
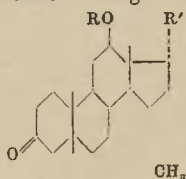


Versuche: *Ketoisobornylacetat*, C₁₂H₁₈O₃, durch 2tägiges Zusetzen von 120 g CrO₃ u. 200 cm³ Acetanhydrid zu einer turbinierten Lsg. von 100 g rac.-Isobornylacetat in 400 cm³ Eisessig u. 200 cm³ Acetanhydrid unter Eiskühlung, weiteres 5tägiges Rühren

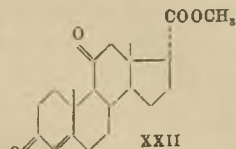
unter langsamem Erwärmen auf Zimmertemp., Abdest. des Lösungsm. im Vakuum, Aufnehmen des Rückstandes mit W., Ausäthern u. Abdampfen des Ae., Vakuumdest. des Rückstandes bei 15 mm u. Redest. der Fraktion zwischen 140 u. 146°, dickliche Fl., Kp.₂₂ 153—155°; 39,2 g (Ausbeute). — 5,6-Diketoisobornylacetat (I), C₁₂H₁₆O₄, durch Oxydation vorst. Verb. mit SeO₂ nach ASAHINA, ISHIDATE u. TUKAMOTO (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. [1936.] 349), aus A. u. Ligroin gelbe, rhomb. Platten, F. 103—104°; 29%. — 5-Acetoxycamphersäureanhydrid (II), C₁₂H₁₆O₅, durch Zutropfen von Perhydrol (30% ig.) zu der gelben Lsg. vorst. Verb. in Eisessig bis zur Entfärbung, Kristallisation durch Zufügen von W., aus Bzl., F. 115—116°; 100%. — 5-Oxy-cis-camphersäure (III), C₁₀H₁₆O₅, durch Verseifung vorst. Verb. mit KOH auf dem Wasserbad, Ansäuern u. Aufnehmen der ausgefallenen Kristalle mit Ae.; aus W., F. 205—207° (Zers.). — Alle angeführten Verbb. der Isoborneolreihe geben mit entsprechenden Verbb. der Borneolreihe starke Mich.-F.-Depressionen. (Suomen Kemistilehti B 19. 1—3. 1946. Helsinki, Univ., Chem. Inst.)

LEHWALD. 3600

J. von Euw und T. Reichstein, *Über Gallensäuren und verwandte Stoffe*. 37. Mitt. *Herstellung von Δ¹¹-ungesättigten Steroiden mit Hilfe von Sulfoestern*. (35. vgl. C. 1946. I. 1410.) Vff. fanden in der Veresterung der 12β-ständigen OH-Gruppe von Steroiden mit Tosylchlorid u. anschließendem Erhitzen mit organ. Basen (z. B. Kollidin, Pyridin) unter Druck eine neue Darstellungsmeth. für Δ¹¹-ungesätt. Verbindungen. Allerdings entstehen auch dabei merkliche Mengen an Nebenprodukten. Die Ausbeuten sinken mit zunehmender Länge der Seitenkette an C₍₁₇₎. Zahlreiche Beispiele für die Anwendung der Tosylatmeth. sind gegeben. Die Verwendung von Mesylaten (Methansulfonsäureester) an Stelle der Tosylate bedingt schlechtere Ausbeuten bei der Spaltung. Bei 3-Keto-12β-tosyloxy-steroiden kann durch Bromierung u. anschließende HBr-Abspaltung mit Pyridin zusätzlich in 4-Stellung eine Doppelbindung eingeführt werden. Die Einführung dieser Δ⁴-Doppelbindung erfolgt bei 3-Keto-12β-tosyloxy-(VIII) u. 3-Keto-12β-acetoxyätiocolansäuremethylester (VII) trotz ähnlichem Bau recht verschieden. VIII wird fast quantitativ zu 4-Brom-3-keto-12β-tosyloxyätiocolansäuremethylester (XIII) bromiert, der eine gute Ausbeute an 3-Ketoätiocoladien-(4.11)-säuremethylester (XIV) neben einem bromhaltigen Prod. (XV) ergibt, wogegen VII das nur wenig krist. Bromketon XVII liefert, aus dem mit Pyridin erheblich weniger 3-Keto-12β-acetoxyätiocolen-(4)-säuremethylester (XVIII)



u. daneben 3 nicht näher untersuchte, zum Teil bromhaltige Prodd. (XIX, XX, XXI) entstehen. Entsprechende Beobachtungen machten Vff. bei 3-Ketoderiv. des Cholantyps. — Die Konst. von XIV konnte durch Überführung in den bekanntesten 3.11-Di-ketoätiocolen-(4)-säuremethylester (XXII) eindeutig bewiesen werden. — Der früher nur amorph erhaltene 3 α -Acetoxy-12 β -oxyätiocolansäuremethylester (XXIII) (vgl. WENNER u. REICHSTEIN, C. 1945. I. 36 ist nunmehr durch katalyt. Hydrierung von 3- α -Acetoxy-12-ketoätiocolansäuremethylester (XXIV) in kristalliner Form zugänglich gemacht worden. — Verbessert wurden die Vorschriften für die Darst. von VII u. dessen des acetylierten Verb. VI.



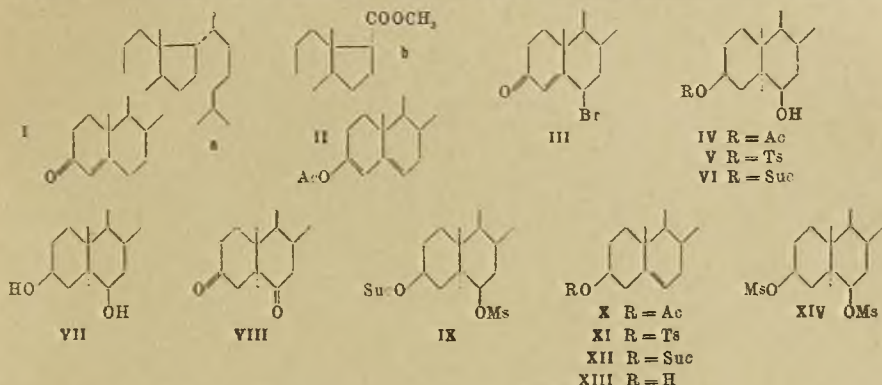
Versuche [FF. auf dem KOFLER-Block bestimmt. Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Lösen in Ae., Waschen mit verd. HCl (für CrO₃-Oxydationen mit H₂SO₄), verd. Na₂CO₃ u. W., Trocknen über Na₂SO₄ u. Eindampfen]. 3-Keto-12 β -tosyloxycholansäuremethylester (I), C₃₃H₄₈O₆S, aus 3-Keto-12 β -oxycholansäuremethylester in Pyridin u. reinem Tosylchlorid bei 4tägigem Stehen bei 30° unter Wasser-ausschluß; nach Zusatz von wenig W. übliche Aufarbeitung; grobe rechteckige Prismen aus Aceton + Ae., F. 154—155°, [α]_D¹⁷ +28,1±2°; [α]_D¹⁷₅₆₁ +33,1±2° (c = 1,1193 in Chlf.). 3-Ketocholen-(11)-säuremethylester (II), aus I mit a) Kollidin (Kp. 166—169°) beim 2 $\frac{3}{4}$ std. Kochen; nach der üblichen Aufarbeitung krist. aus Ae. I; die Mutterlauge liefert nach Chromatographie an Al₂O₃ durch Elution mit Ae.-Bzl. Kristalle vom F. 123—125°; Ausbeute je nach Reinheit des verwendeten Kollidins 24—31%; b) absol. Pyridin bei 145 bzw. 175° (3 Std.), Ausbeute nach Chromatographie an Al₂O₃ 20 bzw. 16%; c) durch 2minütiges Verrühren mit einer K-Na-Ca-Acetatschmelze; nach Aufnehmen der abgekühlten Schmelze in verd. HCl Methylierung des ausgeätherten Prod. mit äther. Diazomethanlg.; Ausbeute nach Chromatographie an Al₂O₃ ca. 10%; d) durch Erhitzen mit CaCO₃ im Vakuum bei langsamer Temperatursteigerung auf 160° u. 10minütiges Erhitzen bei 250°; Ausbeute nach Chromatographie an Al₂O₃ 14%. — 3 α -Acetoxy-12 β -tosyloxycholansäuremethylester (III), aus 3 α -Acetoxy-12 β -oxycholansäuremethylester (vgl. SORKIN u. REICHSTEIN C. 1942. II. 2146) analog I; aus Ae.-PAe. amorph. — 3 α -Acetoxy-12 β -tosyloxybisorcholansäuremethylester (IV), C₃₂H₄₆O₇S, aus 3 α -Acetoxy-12 β -oxybisorcholansäuremethylester (vgl. LARDON u. REICHSTEIN, C. 1945. I. 34) in Pyridin u. Tosylchlorid unter 7tägigem Stehen bei 28°; übliche Aufarbeitung; glänzende Kristalle aus Aceton + Ae. u. Chlf. + Ae. (1 : 5), F. 180—181°; durch Chromatographie der Mutterlauge Erhöhung der Ausbeute. — 3 α -Acetoxybisorchololen-(11)-säuremethylester (V), aus IV durch 3std. Kochen mit Kollidin unter Rückfluß, nach Chromatographie an Al₂O₃ neben etwas Sirup Kristalle, F. 96—99°. — 3 α -12 β -Diacetoxyätiocolansäuremethylester (verbesserte Vorschrift) (vgl. LARDON u. REICHSTEIN, C. 1943. II. 231) aus 3 α -12 β -Dioxyätiocolansäure in wenig Methanol + CH₂N₂ in Ae. bei 0°; der getrocknete Eindampfrückstand wird mit absol. Pyridin u. Acetanhydrid 2 $\frac{1}{2}$ Std. auf 100° erhitzt; übliche Aufarbeitung; Lösen des Rohprod. in Aceton u. Versetzen mit 80% ig. Methanol; Mutterlauge analog behandeln; Kristalle, F. 149°. — 3 α -Oxy-12 β -acetoxyätiocolansäuremethylester (verbesserte Vorschrift): Vorst. Ester in Methanol heiß lösen, auf 25° abkühlen, mit 2% ig. HCl-gashaltigem Methanol versetzen u. 20 Std. bei 16° stehenlassen, dann im Vakuum einengen u. in viel Ae. aufnehmen. Die Äthylätherlg. wird gewaschen, getrocknet u. eingedampft. Kristalle aus Ae.-PAe., F. 138—141°. Die Mutterlauge wird wie oben acetyliert, da sie neben Monoacetat noch Dioxyester enthält. — 3-Keto-12 β -acetoxyätiocolansäuremethylester (VII) (verbesserte Vorschrift): 3 α -Oxy-12 β -acetoxyätiocolansäuremethylester wird bei 15—18° mit CrO₃ in Eisessig oxydiert (3std. Rühren); nach weiteren 2 Std. bei 16° Eindampfen im Vakuum bei maximal 40° Badtemp. u. übliche Aufarbeitung; das Rchprod. wird aus Methanol mit W. gefällt; Kristalle, F. 93—98°. — 3-Keto-12 β -oxyätiocolansäuremethylester (VI) (verbesserte Vorschrift): VII in heißem Methanol lösen, auf 35° abkühlen lassen, dann langsam eine Lsg. von KOH in wss. Methanol zugeben u. 45 Std. bei 35° stehenlassen; nach Zusatz von W. übliche Aufarbeitung; Kristalle aus Aceton-Ae., F. 144—145°. — 3-Keto-12 β -tosyloxyätiocolansäuremethylester (VIII), C₃₂H₃₈O₆S, aus VI u. Tosylchlorid in Pyridin nach 6tägigem Stehen bei 35—40°, dann abkühlen u. nach Zusatz von W. nochmals 2 Std. bei 18° belassen; übliche Aufarbeitung; Prismen aus Ae. oder Chlf. + Ae., F. 186—187°; [α]_D¹⁷ +96,3±2°; [α]_D¹⁷₅₆₁ +111,3±2° (c = 1,2036 in Chlf.); Ausbeute 90%. — 3-Ketoätiocolen-(11)-säuremethylester (IX), aus VIII durch 2std. Kochen in gereinigtem Kollidin (Ausbeute 30,5%) oder mit Pyridin im Bcmenrohr (20 Std. bei 135°; Ausbeute 40%) oder durch 1 $\frac{1}{2}$ std. Kochen mit Dimethylanilin (Ausbeute 35%) oder durch 5 Min. langes Kochen in Chinolin (Ausbeute 15%). Die Reaktionsprodd. wurden alle an Al₂O₃ chromatographiert. Das reine Prod. schm. bei 136—137°; als Nebenprodd. die

Verb. $C_{21}H_{30}O_3$ (X), sechseckige Plättchen aus Aceton + Ae. (1:3), F. 158–159°, im Hochvakuum sublimierbar, u. die Verb. $C_{21}H_{30}O_3$ (XI), langgestreckte sechseckige Plättchen aus Aceton + Ae. (1:5), F. 136–137°; Tetranitromethanprobe bei X u. XI in Chlf. positiv. — 3-Keto-12 β -mesyloxyätiocolansäuremethylester (XII), $C_{22}H_{30}O_6S$, aus VI in Pyridin u. Methansulfonsäurechlorid bei 20 Std. Stehen bei 18° unter Wasserausfluß; übliche Aufarbeitung; sechskantige Prismen aus Aceton + Ae. (1:10), F. 162–163°; liefert mit Kollidin (1/2 Std. unter Rückfluß) kein IX, mit Dimethylanilin (45 Min. unter Rückfluß) nur wenig; Umsetzung mit NaJ in Aceton im Bombenrohr (8 Std. bei 100°, 10 Std. auf 120–135°) ergab nach Chromatographie an Al_2O_3 ein jodfreies Prod. vom F. 149–151° u. außerdem quadrat. Plättchen vom F. 197–199° (jodfrei). — 4-Brom-3-keto-12 β -tosyloxyätiocolansäuremethylester (XIII), $C_{28}H_{37}O_6BrS$, aus VIII in Eisessig u. Br₂ (15–18° unter Rühren); übliche Aufarbeitung; Prismen aus Chlf. + Ae., F. 170 bis 171°; aus den Bromidmutterlaugen läßt sich durch Entbromung mit Zn VIII zurückgewinnen. — 3-Ketoätiocoladien-(4.11)-säuremethylester (XIV), $C_{21}H_{26}O_3$, a) aus XIII mit Pyridin im Bombenrohr (14–15 Std. bei 135°); nach üblicher Aufarbeitung aus Aceton + Ae. (1:3) Prismen oder Rhomboeder, F. 144–145°, $[\alpha]_D^{25} +173 \pm 2$, $[\alpha]_{546}^{25} +208 \pm 2$ ($c = 1,8797$ in Chlf.); Ausbeute 30,7%; die wasserlös. Anteile liefern nach Chromatographie an Al_2O_3 Verb. $C_{21}H_{26}O_3Br$ (XV), Nadeln aus Ae. bzw. glänzende, rhombbedr. begrenzte Blöckchen aus Aceton + Ae., F. 202–203°; UV-Maximum bei 238 μ , $\log \epsilon = 4,22$; b) aus 3-Keto-12 β -tosyloxyätiocolen-(4)-säuremethylester (XVI) mit Pyridin im Bombenrohr (23 Std. bei 135°). — 4-Brom-3-keto-12 β -acetoxyätiocolansäuremethylester (XVII), aus VII in Eisessig u. Br₂ (18°, Rühren), Würfel aus Chlf., F. 219–221°. — 3-Keto-12 β -acetoxyätiocolen-(4)-säuremethylester (XVIII), $C_{23}H_{32}O_5$, aus Krist. XVII u. Pyridin im Bombenrohr (15 Min. bei 135°); nach üblicher Aufarbeitung aus Methanol + Ae. + PAe. Rhomboeder, F. 205–207°; als Nebenprod. Verb. XIX, F. 179°; die Mutterlaugen von XVII liefern bei der gleichen Behandlung ebenfalls XVIII, als Nebenprod. hierbei Verb. $C_{23}H_{32}O_5Br$ (XX), Prismen aus Aceton + Ae., F. 178–179° u. Verb. $C_{23}H_{32}O_5$ oder $C_{23}H_{24}O_5$ (XXI), Prismen aus Aceton + Ae., F. 145–147°. — 3-Keto-12 β -oxyätiocolen-(4)-säuremethylester, aus XVIII durch Kochen mit wss.-methanol. KOH u. anschließender Veresterung mit CH_2N_2 in Ae., Prismen aus Methanol-Ae. (1:10), F. 153–154°. — 3-Keto-12 β -tosyloxyätiocolen-(4)-säuremethylester (XVI), $C_{25}H_{36}O_6S$, aus vorst. Prod. u. Tosylchlorid in Pyridin im Bombenrohr (6 Tage bei 35°), langgestreckte, rechteckige Plättchen aus Chlf. + Ae., F. 206–207°. — 3.11-Diketoätiocolen-(4)-säuremethylester (XXII), aus XIV in Aceton oder tert.-Butanol mit N-Bromacetamid, Na-Acetat $\cdot 3 H_2O$ u. Essigsäure (3 Std. bei 18°); übliche Aufarbeitung; das erhaltene Rohprod. wird dann in Eisessig mit CrO_3 oxydiert; nach üblicher Aufarbeitung wird das erhaltene Prod. mit Zn-Staub u. Na-Acetat $\cdot 3 H_2O$ 10 Min. bei 60° geschüttelt; Prismen aus Aceton-Ae. (1:5), F. 177–178°, $[\alpha]_D^{21} +238,2 \pm 2$, $[\alpha]_{546}^{21} +288,2 \pm 2$ ($c = 1,2627$ in Chlf.). — 3a-Acetoxy-12 β -oxyätiocolansäuremethylester (XXIII), $C_{22}H_{36}O_6$, aus XXIV durch katalyt. Hydrierung mit $PtO_2 \cdot H_2O$ in Eisessig, Plättchen aus Aceton + Ae. (1:10), F. 137–138°, $[\alpha]_D^{17} +72,9 \pm 2$, $[\alpha]_{541}^{17} +83,6 \pm 2$ ($c = 0,9326$ in Aceton). — 3a-Acetoxy-12 β -tosyloxyätiocolansäuremethylester (XXV), $C_{30}H_{42}O_7S$, aus XXIII mit Tosylchlorid in Pyridin (4 Tage bei 30°); nach üblicher Aufarbeitung u. Chromatographie an Al_2O_3 Nadeln aus Aceton + Ae. (1:10), F. 144,5 bis 146°; liefert mit Kollidin nur Sirup. — 12 β -Tosyloxypregnandion-(3.20) (XXVI), $C_{22}H_{32}O_5S$, aus 12 β -Oxypregnandion-(3.20) (XXVII) u. Tosylchlorid in Pyridin (4 Tage bei 30°); nach üblicher Aufarbeitung u. chromatograph. Reinigung Prismen aus Ae. + PAe., F. 131–132°. — Pregnen-(11)-dion-(3.20) (XXVIII), aus XXVI u. Kollidin (3 Std. unter Rückfluß); nach üblicher Aufarbeitung u. chromatograph. Reinigung Blättchen aus Ae. + PAe., F. 134–135°. — Pregnadien-(4.11)-dion-(3.20) (XXIX), aus XXVI in Eisessig u. Br₂ + Eisessig; das nach üblicher Aufarbeitung erhaltene Rohprod. wird mit Kollidin 3 Std. am Rückfluß gekocht; übliche Aufarbeitung liefert hellbraunen Rückstand, der chromatograph. gereinigt wird; Prismen, F. 175–177°. — 12 β -Tosyloxy-21-acetoxypregnandion-(3.20) (XXX), aus Pregnandiol-(12 β :21)-dion-(3.20)-monoacetat-(21) (vgl. FUCHS u. REICHSTEIN, C. 1943. I. 2400) u. Tosylchlorid in Pyridin (4 Tage bei 30°); nach Aufarbeitung nicht krist. erhalten. — 21-Acetoxypregnen-(11)-dion-(3.20) (XXXI), $C_{22}H_{32}O_5$, aus XXX durch 5std. Kochen in Kollidin; nach Aufarbeitung u. chromatograph. Reinigung an Al_2O_3 Prismen aus Ae. + PAe., F. 151–152°, $[\alpha]_D^{14} +100 \pm 4$ ($c = 0,550$ in Aceton); gibt mit Tetranitromethan in Chlf. starke Gelbfärbung. — 12 β -Tosyloxy-21-acetoxypregnen-(4)-dion-(3.20) (XXXII), $C_{30}H_{38}O_7S$, aus Pregnen-(4)-diol-(12 β :21)-dion-(3.20)-monoacetat-(21) u. Tosylchlorid in Pyridin (5 Tage bei 30°), aus Ae. Kristalle, F. 180–184°. (Helv. chim. Acta 29. 654–70. 30/4. 1946. Basel, Univ., Pharmazent. Anst.)

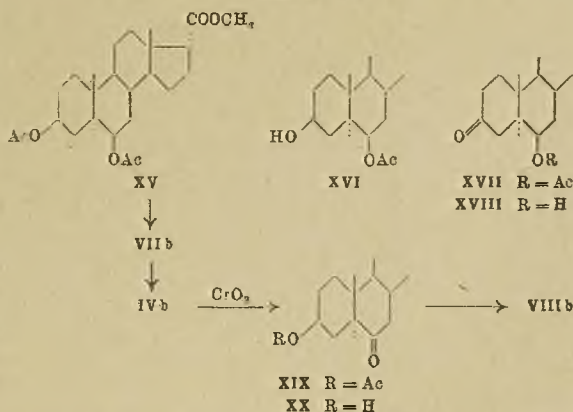
MOHR. 3700

H. Reich und A. Lardon, Über Gallensäuren und verwandte Stoffe. 38. Mitt. Rückverwandlung von Cholesten-(4)-on-(3) in Cholesterin und analoge Reaktionen. (37. vgl. vorst.

Ref.) Für den Übergang von *Cholesten-(4)-on-(3)* (Ia) in *Cholesterin* (XIIIa) geben Vff. eine Reaktionsreihe bekannt, die zwar mehrere Stufen umfaßt, im ganzen aber mit guter Ausbeute verläuft. Dazu wird Ia durch Acetylierung nach WESTPHAL (Ber. dtsh. chem. Ges. 70. [1937.] 2126) in das Enolacetat IIa übergeführt. Mit N-Bromacetamid wird die entsprechende 6-Brom-3-ketoverb. IIIa erhalten, die mit HCl in Methanol beim Erhitzen das 3,6-Diketon VIIIa liefert. Die katalyt. Hydrierung mit PtO₂ in Eisessig läßt daraus *Cholestandiol-(3β,6β)* (VIIa) neben *Cholestanol-(6)* u. anderen isomeren Cholestandiolen-(3,6) entstehen. Das Diol VIIa ist nun auf verschied. Wegen in XIIIa zu überführen: Am vorteilhaftesten ist es, das 3-Monoacetyl- (IVa) oder 3-Monosuccinyl-deriv. (VIa) mit POCl₃ in Pyridin bei 18° zu behandeln, wobei Cholesterylacetat (Xa) bzw. der Methylster des Cholesterylsuccinats (XIIa) entstehen. Auch die Umsetzung von VIIa mit Mesylchlorid u. Erhitzen des ent. tandenen 6-Mesylats (IX a) mit Pyridin liefert XII a. Bequem ist ferner die Überführung von VIIa ins Dimesylat XIV a, das dann mit Metallace-



taten in Eisessig erhitzt wird, wobei die 3ständige Mesylgruppe gegen den Acetylrest ausgetauscht u. gleichzeitig die 6ständige unter Bldg. der 5,6-Doppelbindung abgespalten wird. Umsetzung von VIIa mit Tosylchlorid in Pyridin führt fast quantitativ zum 3-Monotosylat Va, das mit POCl₃ u. Pyridin glatt *Cholesterylsylat* (XIa) liefert. Letzteres läßt sich mit Ag- oder K-Acetat in Xa überführen. Analog ließ sich 3-Ketoätiocolen-(4)-säuremethyl-ester (Ib) in 3β-Oxyätiocolen-(5)-säuremethyl-ester (XIIIb) verwandeln. Lediglich bei den 3β-Monoacetyloxy-6-oxyätiocolensäuremethyl-estern (IVb, Vb, VIb) mit POCl₃ u. Pyridin wurden P-haltige Prodd. gebildet, die aber durch Erhitzen in die ungesätt. Verb. übergeführt werden konnten. Vom 3β,6β-Dioxyätiocolensäuremethyl-ester (VIIb) wurden verschied. Deriv. hergestellt.



Versuche: 6-Bromcholesten-(4)-on-(3) (IIIa), aus Cholestenonenolacetat (IIa) in tert.-Butanol oder Aceton u. N-Bromacetamid, F. 127–132°. — *Cholestandion-(3,6)* (VIIIa), aus IIIa durch Verkochen mit 0,1n methylalkoh. HCl, aus Aceton oder A., F. ~170°. — *Cholestandiol-(3β,6β)-diacetat*, aus VIIIa durch katalyt. Hydrierung mit PtO₂·H₂O in Eisessig u. anschließender Acetylierung des Reaktionsprod. mit Acetanhydrid in Pyridin, aus A., F. 134–135°; aus den Mutterlaugen läßt sich durch Chromatographie an Al₂O₃ die Verb. C₂₉S₃₀O₂, F. 75–76° [*Cholestanol-(6)-acetat* ?], *Cholestandiol-(3β,6x)-diacetat*, F. 107–108°, *Cholestanol-(3β)-on-(6)-acetat*, F. 127–128° u. eine Verb. vom F. 106–107° erhalten. — *Cholestandiol-(3β,6β)* (VIIa), aus dem vorst. Diacetat durch 2std. Verseifen mit 10% ig. methylalkoh. KOH, Blättchen aus Methanol oder Ae.,

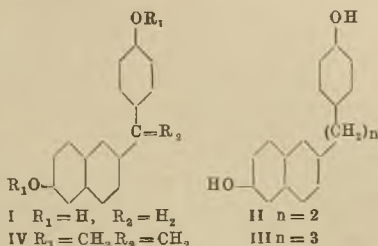
F. 190—191°; Ausbeute 88%. — *Cholestadiol-(3β,6β)-monoacetat-(3)* (IVa), aus VIIa in Pyridin u. Acetanhydrid nach 6½ std. Schütteln, Reinigung durch Chromatographie an Al₂O₃, F. 142—143°. — *Cholestadiol-(3β,6β)-monotosylat-(3)* (Va), C₃₄H₅₄O₄S, aus VIIa u. Tosylchlorid in Pyridin (41 Std. bei Zimmertemp.), Reinigung durch Chromatographie an Al₂O₃, Blättchen aus Ae.-PAe., F. 139—140°, Zers. 149—150°. — *Cholesteryltosylat* (XIa), aus Va u. POCl₃ in Pyridin (18 Std. bei Zimmertemp.), F. 131—132°. — *Cholestadiol-(3β,6β)-dimesylat* (XIVa), aus VIIa u. Mesylchlorid in Pyridin (12 Std. bei 0°), F. 130—131°. — *Cholesterylnacetat* (Xa), entweder aus VIa u. POCl₃ in Pyridin (22 Std. bei Zimmertemp.) oder aus XIa durch 20 Min. langes Kochen mit Ag-Acetat in Eisessig oder aus XIVa durch 30 Min. langes Kochen mit Ag-Acetat in Eisessig oder aus VIIa direkt durch Wasserabspaltung mit konz. HCl in A. (3std. Kochen) u. anschließender Acetylierung mit Acetanhydrid u. Pyridin. — *Cholestadiol-(3β,6β)-monobernsteinsäuremethylester-(3)* (VIa), aus VIIa u. Bernsteinsäureanhydrid in Pyridin (2½ Std., Wasserbad) u. anschließender Veresterung mit Diazomethan, aus Methanol, F. 127—128°. — *Cholestanol-(3β)-on-(6)-bernsteinsäuremethylester*, aus VIa in Eisessig mit CrO₃, F. 96—97°; gibt beim Verseifen mit K₂CO₃ in Methanol *Cholestanol-(3β)-on-(6)*, F. 140—142°. — *Cholestadiol-(3β,6β)-bernsteinsäuremethylester-(3)-mesylat-(6)* (IXa), aus VIa u. Mesylchlorid in Pyridin (12 Std. bei 0°), aus Methanol, F. 75—76°. — *Cholesterylbernsteinsäuremethylester* (XIIa), entweder aus VIa u. POCl₃ in Pyridin oder aus IXa u. Pyridin im Bombenrohr (20 Std. bei 134°). — *3-Acetoxyätiolcholan-(3,5)-säuremethylester* (IIb), C₂₃H₃₂O₄, aus 3-Ketoätiolcholan-(4)-säuremethylester (Ib), Acetanhydrid u. Acetylchlorid unter N₂ (4 Std. im Ölbad bei 100—110°), Nadeln aus Chlf. + Ae., F. 142—145°, [α]_D¹⁸ -78,7° ± 1° (c = 2,069, Chlf.). — *3-Keto-6-bromätiolcholan-(4)-säuremethylester* (IIIb), C₂₁H₂₉O₃Br, aus IIb in Aceton mit N-Bromacetamid u. Na-Acetattrihydrat (5 Std. bei Zimmertemp.), Nadeln aus Ae. + PAe., F. 139—140°. — *3,6-Diketötiolcholan-säuremethylester* (VIIIb), C₂₁H₃₀O₄, aus IIIb in Methanol u. konz. HCl (3 Std. auf dem Wasserbad), Reinigung durch Chromatographie an Al₂O₃ u. Sublimation im Hochvakuum, Nadeln aus Chlf. + Ae., F. 251—253°; [α]_D¹⁴ +25,7 ± 1° (c = 1,551, Chlf.). — *3β,6β-Diacetoxyätiolcholan-säuremethylester* (XV), C₂₅H₃₆O₆, aus VIIIb durch katalyt. Hydrierung mit PtO₂ in Eisessig u. Acetylierung in Pyridin, aus Ae. + PAe., F. 120—121°. — *6-Acetoxyätiolcholan-säuremethylester*, C₂₃H₃₆O₄, aus den Mutterlaugen der vorst. Verb. durch chromatograph. Reinigung an Al₂O₃, aus Ae. + PAe., F. 145—147°. — *3β-Oxy-6β-acetoxyätiolcholan-säuremethylester* (XVI), C₂₃H₃₆O₅, aus XV durch Stehenlassen über Nacht in K₂CO₃-Lsg., dicke Körner aus Ae. + PAe., F. 160—162°; [α]_D¹⁹ +2,3 ± 1° (c = 1,268, Chlf.). — *3-Keto-6β-acetoxyätiolcholan-säuremethylester* (XVII), aus XVI in Eisessig u. CrO₃ (5 Std. bei Zimmertemp.), Öl. — *3-Keto-6β-oxyätiolcholan-säuremethylester* (XVIII), aus XVII durch 2std. Kochen mit 10% ig. methylalkoh. KOH u. anschließender Methylierung mit CH₂N₂, Kristalle aus Ae. + PAe., F. 196—198°; entsteht auch aus XVII durch 2std. Kochen mit konz. HCl/Methanol. — *6β-Oxyätiolcholan-säuremethylester*, aus 6β-Acetoxyätiolcholan-säuremethylester, durch 2std. Kochen mit methanol. KOH u. anschließender Methylierung mit CH₂N₂, Kristalle aus Ae. + PAe., F. 135 bis 138°. — *6-Ketoätiolcholan-säuremethylester*, C₂₁H₃₂O₃, aus vorst. Verb. mit CrO₃ in Eisessig, aus Ae. + PAe. feine Nadeln, die sich bei 158—160° in Körner umwandeln, letztere vom F. 167—169°. — *3β,6β-Dioxyätiolcholan-säuremethylester* (VIIb), C₂₁H₃₄O₄, aus XV durch 2½ std. Kochen mit methylalkoh. KOH u. anschließender Veresterung mit CH₂N₂, Körner aus Chlf. + Ae., F. 227—231°; [α]_D¹² +31,4 ± 1° (c = 1,842, Chlf.). — *3β-Acetoxy-6β-oxyätiolcholan-säuremethylester* (IVb), C₂₃H₃₆O₅, aus VIIb in absol. Bzl. u. Acetanhydrid, Reinigung durch Chromatographie an Al₂O₃, Körner aus Bzl. + Ae., F. 161—162°; [α]_D²¹ +9,6 ± 1° (c = 1,554, Chlf.). — *3β-Acetoxy-6-ketoätiolcholan-säuremethylester* (XIX), aus IVb in Eisessig u. CrO₃, Prismen aus Chlf. + Ae., F. 212—215°. — *3β-Oxy-6-ketoätiolcholan-säuremethylester* (XX), C₂₁H₃₂O₄, aus XIX durch Stehenlassen über Nacht in K₂CO₃-Lsg., Reinigung des Rohprod. durch Chromatographie, Körner aus Chlf. + Ae., F. 234—236°; gibt bei der Oxydation mit CrO₃ in Eisessig VIIIb. — *3β,6β-Dioxyätiolcholan-säuremethylestermonotosylat* (3) (Vb), C₂₃H₄₀O₆S, aus VIIb u. Tosylchlorid in Pyridin, lange Nadeln aus Ae. + PAe., F. 163—164°. — *3β-Oxyätiolcholan-(5)-säuremethylestertosylat* (XIb), aus XIIIb u. Tosylchlorid in Pyridin, Kristalle vom F. 156°. — *3β,6β-Dioxyätiolcholan-säuremethylesterdimesylat* (XIVb), aus VIIb u. Mesylchlorid in Pyridin (12 Std. bei 0°), Kristalle aus Aceton + Methanol, F. 110—120°. — *3β-Acetoxyätiolcholan-(5)-säuremethylester* (Xb), entweder aus XIVb durch 1std. Kochen mit Ag-Acetat in Eisessig u. anschließender chromatograph. Reinigung an Al₂O₃ oder aus IVb u. POCl₃ in Pyridin. Dabei entsteht die Verb. C₁₆H₂₁O₁₂P, die durch Sublimation bei 190—200° im Hochvakuum in Xb u. Phosphorsäure zerlegt wird. — *3β,6β-Dioxyätiolcholan-säuremethylestermonobernsteinsäuremethylester-(3)* (VIb), C₂₆H₄₀O₇, aus VIIb u. Bernsteinsäureanhydrid in Pyridin (2 Std., Wasserbad) u. anschließender Veresterung

mit CH₂N₂, Blättchen aus Chlf. + Methanol, F. 202–205°. — 3β,6β-Dioxyäthylallocholan-säuremethylesterbernsteinsäuremethylester-(3)-mesylat-(6) (IXb), aus VIb mit Mesylchlorid in Pyridin, F. 140–142°. — 3β-Oxyäthylcholeol-(5)-säuremethylesterbernsteinsäuremethylester (XIb), C₂₆H₃₈O₆, entweder aus Oxy u. POCl₃ in Pyridin oder aus XIb u. Bernstein-säureanhydrid in Pyridin oder aus IXb u. Pyridin im Bombenrohr (20 Std. bei 134°) u. anschließender Veresterung mit Diazomethan. (Helv. chim. Acta 29. 671–84. 30/4. 1946.)

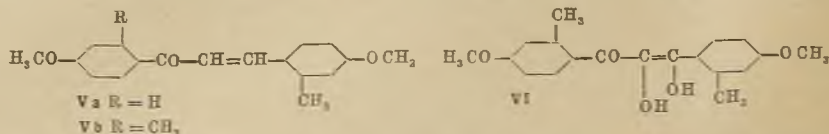
MOHR. 3700

B. J. F. Hudson, *Neue Naphthalinderivate mit struktureller Beziehung zum Stilböstrol*. Das nach FRIEDEL-CRAFTS aus 2-Methoxy-6-naphthoylchlorid u. Anisol erhaltene 2-Methoxy-6-anisoylnaphthalin (Ia) wurde nach CLEMMENSEN zu I red. u. nach GRIGNARD in das Äthylenderiv. IV übergeführt; aus 2-Methoxy-naphthalin (V) u. p-Methoxyphenylacetylchlorid bzw. β-[p-Methoxyphenyl]-propionylchlorid wurden über die entsprechenden Ketone die Verbb. II u. III erhalten. III konnte außerdem durch den aus 2-Methoxy-6-naphthyl-MgBr u. Orthoameisen-säureester dargestellten Aldehyd durch Kondensation mit p-Methoxyacetophenon u. anschließender Red. gewonnen werden. Die biol. Wirksamkeit war ca. $\frac{1}{1000}$ geringer als die des Stilböstrols.

Versuche: 2-Methoxy-6-anisoylnaphthalin (Ia) C₁₉H₁₆O₃, aus 2-Methoxy-6-naphthoylchlorid u. Anisol in CS₂ nach FRIEDEL-CRAFTS, aus Bzl. Prismen, F. 146–147°; (81%). — 2-Methoxy-1-anisoylnaphthalin, C₁₉H₁₆O₃, aus 2-Methoxy-1-naphthoylchlorid wie vorst., (48%), oder aus Anisoylchlorid u. V in CS₂ mit AlCl₃, F. 159–160°; (40%). — p-Methoxyphenyl-[2-methoxynaphthyl-(6)]-methan, C₁₉H₁₈O₂, aus Ia in Anisol u. konz. HCl mit amalgamiertem Zn; aus Methanol Prismen, F. 103–104°. — p-Oxyphenyl-[2-oxynaphthyl-(6)]-methan (I), C₁₇H₁₄O₂, aus vorst. Dimethyläther mit Essigsäure u. HJ (D. 1.7); aus Bzl., F. 159–160°; (70%). Diacetat, C₂₁H₁₈O₄, aus Methanol Prismen, F. 89–90°. — α-[p-Methoxyphenyl]-α-[2-methoxynaphthyl-(6)]-äthylen (IV), C₂₀H₁₈O₂, aus Methyl-MgJ u. 2-Methoxy-6-anisoylnaphthalin in Bzl.; aus A. oder Essigester, F. 124 bis 125°; (75%). — α-[p-Methoxyphenyl]-α-[2-methoxynaphthyl-(6)]-äthan, C₂₀H₂₀O₂, IV in Dioxan wurde mit Pd-Kohle hydriert; aus Methanol, F. 109–110°; (88%). Demethylierungsvers. mit Essigsäure u. HJ, mit Methyl-MgJ bei 160–170° sowie mit KOH in Glykol bei 225–235° schlugen fehl. — 6-Brom-2-äthoxynaphthalin, C₁₂H₁₁OBr, nach FRIEDEL u. SCHIMMELSCHMIDT (Ber. dtsh. chem. Ges. 58. [1925.] 2840), aus Methanol oder A., F. 81–82°. — 2-Äthoxy-6-naphthoesäure, C₁₃H₁₂O₃, aus vorst. Verb. nach GRIGNARD mit festem CO₂; aus Methanol oder A. Prismen, F. 204–205°. — 6-Anisoyl-2-äthoxynaphthalin, C₂₀H₁₉O₃, analog Ia, aus Bzl. oder A. Prismen, F. 128–129°. — α-[p-Methoxyphenyl]-α-[2-äthoxynaphthyl-(6)]-äthylen, C₂₁H₂₀O₂, aus vorst. Keton in Bzl. mit Methyl-MgJ; aus A. u. Essigester, F. 120–122°. — α-[p-Methoxyphenyl]-α-[2-äthoxynaphthyl-(6)]-äthan, C₂₁H₂₂O₂, durch Hydrierung voriger Verb. in Dioxan in Ggw. von Pd-Kohle, aus A. u. Essigester, F. 96–97°. — p-Methoxybenzyl-2-methoxynaphthyl-(6)-keton, C₂₀H₁₈O₃, aus V u. p-Methoxyphenylacetylchlorid in Nitrobenzol mit AlCl₃; aus Bzl. Nadeln, F. 167–169°; (36%). — α-[p-Methoxyphenyl]-β-[2-methoxynaphthyl-(6)]-äthan, C₂₀H₂₀O₂, aus obigem Keton in konz. HCl mit amalgamiertem Zn; aus Essigester Platten, F. 140–141°; (40%). — α-[p-Oxyphenyl]-β-[2-oxynaphthyl-(6)]-äthan (II), C₁₈H₁₆O₂, aus vorst. Dimethyläther mit Essigsäure u. HJ, aus Bzl., F. 201–202°; (60%); Diacetat, C₂₂H₂₀O₄, aus Methanol Nadeln, F. 138°. — β-[p-Methoxyphenyl]-äthyl-2-methoxynaphthyl-(6)-keton, C₂₁H₂₀O₃, aus V u. β-[p-Methoxyphenyl]-propionylchlorid nach FRIEDEL-CRAFTS; aus Methanol Prismen, F. 100–101°. — α-[p-Methoxyphenyl]-γ-[2-methoxynaphthyl-(6)]-propan, C₂₁H₂₂O₂, aus vorst. Keton in konz. HCl u. p-Methylanisol mit amalgamiertem Zn; aus A. Prismen, F. 97–99°. — α-[p-Oxyphenyl]-γ-[2-oxynaphthyl-(6)]-propan (III), C₁₉H₁₈O₂, aus dem Dimethyläther mit Eisessig u. HJ; aus Bzl. Prismen, F. 126–128°; Diacetat, C₂₃H₂₂O₄, aus Methanol Platten, F. 96°. — 2-Methoxy-6-naphthylaldehyd, aus der GRIGNARD-Verb. von 6-Brom-2-methoxynaphthalin u. Orthoameisen-säureäthylester; aus Methanol, F. 80–81°; Semicarbazon, C₁₃H₁₃O₂N₂, aus Essigsäure F. 277–280°. — α-Benzoyl-β-[6-methoxynaphthyl-(2)]-äthylen, C₂₀H₁₈O₂, aus vorst. Aldehyd u. Acetophenon in Methanol mit Na; aus Methanol Platten, F. 144–145°. — α-Anisoyl-β-[6-methoxynaphthyl-(2)]-äthylen, C₂₁H₁₈O₃, aus 2-Methoxy-6-naphthylaldehyd u. p-Methoxyacetophenon; aus Essigester gelbe Nadeln, F. 166–167°. — p-Methoxyphenyl-β-[6-methoxynaphthyl-(2)]-äthylketon, C₂₁H₂₀O₃, durch Hydrierung vorst. Chalkons in Essigester in Ggw. von Pt-Oxyd; aus Methanol, F. 104–105°. (J. chem. Soc. [London] 1946. 76–78. Febr. Dartford, Kent., Dev. Labor., Wellcome Chem. Works.) SCHORRE. 3750



B. J. F. Hudson und E. Walton, *Neue synthetische Östrogene*. 1. Mitt. Die Synthese von 4,4'-Dioxy- $\alpha,\beta,2,2'$ -tetramethylstilben und 4,4'-Dioxy- $\alpha,\beta,2,2'$ -tetramethyldibenzyl. Die aus 4-Methoxy-2-methylbenzaldehyd (I) über das Azlacton dargestellte 4-Methoxy-2-methylphenyllessigsäure (II) wurde nach FRIEDEL-CRAFTS mit m-Methylanisol zum 2,2'-



Dimethyldesoxyanisoin (IV) kondensiert, das alkyliert, grignardiert u. in das 4,4'-Dioxy- $\alpha,\beta,2,2'$ -tetramethylstilben (III) übergeführt wurde. Aus dem aus I u. 4-Methoxy-2-methylacetophenon dargestellten Propen Vb wurde mit H₂O₂ nicht das erwartete Epoxyd erhalten, sondern das instabile Propendiol VI, das sofort zu 4-Methoxy-2-methylbenzoesäure oxydiert wurde. III u. die Dibenzylverb. zeigen beträchtliche östrogene Wirksamkeit.

Versuche: α -[4-Methoxyphenyl]- γ -[4'-methoxy-2'-methylphenyl]-propen- α -on (Va), C₁₉H₁₈O₃, aus p-Methoxyacetophenon u. I in Methanol mit Na; aus Methanol-W., F. 126 bis 127°. — α,γ -Bis-[4-methoxy-2-methylphenyl]-propen- α -on (Vb), C₁₉H₂₀O₃, aus 4-Methoxy-2-methylacetophenon wie vorst.; F. 74—76°. — α,γ -Bis-[4-methoxy-3-methylphenyl]-propen-diolon (VI), C₁₉H₂₀O₆, aus Vb u. 15%ig. NaOH-Lsg., anschließende Behandlung mit 28%ig. H₂O₂ u. Veresterung; Kp.₁₀ 147—149°, neben Benzoesäuremethylester. — 4-Methoxy-2-methylphenyllessigsäure (II), C₁₀H₁₂O₃, aus vorst. Ester mit methanol. KOH, aus W., F. 104 bis 106°. Amid, C₁₀H₁₃O₂N, aus W., F. 162—163°. — 2,2'-Dimethyldesoxyanisoin (IV), C₁₈H₂₀O₂, aus m-Methylanisol in CS₂ u. dem Säurechlorid von II nach FRIEDEL-CRAFTS, aus Methanol Prismen, F. 93—94°. — α,β -Bis-[4-methoxy-2-methylphenyl]-propen- α -on, aus der Na-Verb. von IV mit CH₃J; Kp.₁₀ 202—203°. — 4,4'-Dimethoxy- $\alpha,\beta,2,2'$ -tetramethylstilben (IIIa), C₂₀H₂₄O₂. Das aus vorst. Keton u. Methyl-MgJ erhaltene Carbinol wurde in einer gesätt. Lsg. von HCl in Eisessig 24 Std. stehen gelassen, in W. gegossen u. mit Ae. extrahiert; aus Methanol Prismen, F. 97—98°. — 4,4'-Dimethoxy- $\alpha,\beta,2,2'$ -tetramethyldibenzyl, C₂₀H₂₆O₂. Das aus den Mutterlaugen von IIIa isolierte ölige, isomere Prod. wurde in Essigsäure gelöst u. in Ggw. von ADAMS Katalysator hydriert (2 at); aus Methanol Prismen, F. 138—139°. — 4,4'-Dioxy- $\alpha,\beta,2,2'$ -tetramethyldibenzyl, aus vorst. Prod. in Eisessig mit HJ; aus Bzl. Nadeln, F. 189—190°. — 4,4'-Dioxy- $\alpha,\beta,2,2'$ -tetramethylstilben (III), C₁₈H₂₀O₂, aus IIIa u. Methyl-MgJ durch Erhitzen auf 170° ($\frac{2}{3}$ Std.), aus Bzl. Nadeln, F. 208 bis 210°. (J. chem. Soc. [London] 1946. 85—87. Febr. Dartford, Dev., Labor. Wellcome Chem. Works.)

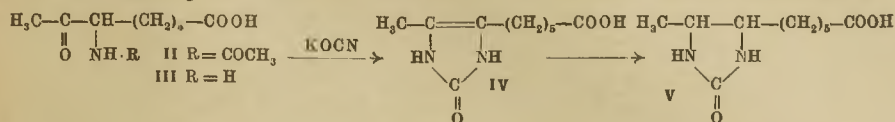
SCHORRE. 3750

Douglas V. Frost, *Der wasserlösliche Riboflavin-Borsäure-Komplex*. Durch Zusatz von Borsäure kann die Löslichkeit von Riboflavin (I) in W. maximal auf den 25fachen Betrag erhöht werden. In diesem Falle enthält die Lsg. 5% Borsäure (Mol.-Verhältnis I:Borsäure = 1:100). Diese Lsgg. sind jedoch nur dann stabil, wenn sie mindestens 3 Std. auf 100° erhitzt worden sind. Eine Erklärung für die stabilisierende Wrkg. des Erhitzens konnte nicht gefunden werden. Die Lsgg. verhalten sich vor u. nach dem Erhitzen in chem. u. biol. Hinsicht gleich. Die Wrkg. der Borsäure beruht auf ihrer Komplexbildg. mit den OH-Gruppen der Riboseitenkette, denn die Benzoylierung des I nach SCHOTTEN-BAUMANN wird durch Borat vollständig verhindert. Riboflavintetrazenolat, C₄₅H₄₆O₁₀N₄, aus I nach SCHOTTEN-BAUMANN; aus A. orangefarbene Kristalle, F. 131—136°, wenig lösl. in Aceton, Ae., Alkohol. — Riboflavinmonoborat, C₁₇H₂₁O₈N₂B, aus I u. H₂O₂ (Mol.-Verhältnis 1:2) in Essigsäure, Kristalle, F. 290—292°, [α]_D + 62,5° bei p_H 7,7, + 120° bei p_H 11. Durch weiteren Zusatz von Borsäure zur wss. alkoh. Lsg. bei p_H 11 stieg [α]_D auf +275°. Löslichkeit in W. bei ~20° 0,1%. Die Lsg. ist aber nicht stabil. Die Darst. eines I-Diborats nach dem gleichen Verf. gelang nicht. (J. biol. Chemistry 145. 693—700. Okt. 1942. North Chicago, Abbott Labors.)

OHLE. 3800

John L. Wood und Vincent du Vigneaud, *Die Synthese von optisch inaktivem Desthiobiotin*. α -Aminosuberinsäure (I) wurde mit Acetanhydrid + Pyridin nach DAKIN u. WEST (1928) in η -Keto- ζ -acetamidopelargonsäure (II) übergeführt. Das daraus durch Hydrolyse erhaltene Aminoketonderiv. III gab mit KOCN ϵ -[4-Methyl-5-imidazol-(2)-capronsäure

(IV), die katalyt. zu einem Gemisch (V) von *dl*-Desthiobiotin u. *dl*-Allodesthiobiotin red. wurde. Die beiden Verbb. unterscheiden sich nur durch die Konfiguration am C₍₄₎ u. C₍₅₎ des Imidazolringes.



Versuche (Ausbeuten in []; FF. korrr.): α -Carbäthoxysuberinsäurediäthylester, aus ϵ -Bromcapronsäureäthylester durch Umsetzen mit Na-Malonester in sd. absol. A. (24 Std.), Kp₁₋₂ 167–170°; [76%]. — α -Aminosuberinsäure (I), C₈H₁₅O₄N, aus vorst. Verb. durch Hydrolyse mit alkoh. KOH zu α -Carboxysuberinsäure (C₈H₁₃O₆, F. 95–98°), Bromieren in Ae. unter Belichten, Eingießen in konz. NH₃ u. 48std. Stehenlassen, Kristalle aus W., F. 231–233°; [57%]. — ϵ -[4-Methyl-5-imidazoln-(2)]-capronsäure (IV), C₁₀H₁₆O₃N₂, aus I durch Erhitzen mit Pyridin + Acetanhydrid auf 80–90° (4 Std.), Eindampfen im Vakuum, Koehen mit 2nHCl (4 Std.), Eindampfen, Einstellen auf p_H 4,5–5 mit Na-Acetat + Na₂CO₃, Zugabe von KOCN u. Einstellen auf p_H 6–6,5 mit 5nNaOH, Erwärmen auf 40° u. Zugabe von HCl nach 1std. Stehen bis p_H 4, Reinigung durch Auflösen in absol. A. u. Eingießen in W., F. 168° (Zers.); [50–56%]. — Desthiobiotinisomere, C₁₀H₁₈O₃N₂, aus IV mit RANEY-Ni/H₂ in bicarbonatalkal. Lsg. bei p_H 7,5 (36 Std., 100°, 2300 lbs.), nach Filtration u. Stellen auf p_H 8,5 mit 10nH₂SO₄ Kristalle, F. 135–139°. Dieses Präp. zeigt 30–35% der Aktivität von Biotin an Hefe. Bei Kristallisation aus W. sind Anzeichen für teilweise Fraktionierung der beiden geometr. Isomeren vorhanden. (J. Amer. chem. Soc. 67. 210–12. Febr. 1945. New York, N. Y., Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Biochem.) K. FABER. 3900

D₃. Makromolekulare Chemie.

G. V. Schulz, *Molekulargewichtsbestimmungen an makromolekularen Stoffen*. 21. Mitt. *Absolute Molekülgrößenbestimmungen an makromolekularen Stoffen durch Messung der Intensität des Streulichts*. (19. vgl. HUSEMANN, C. 1944. II. 1044). Das Mol.-Gew. M eines gelösten Makromol. läßt sich auf Grund der Intensität des Streulichtes berechnen aus: $M = 1,345 N_L h \rho^2 \lambda^4 / c \cdot a \cdot C$. Darin bedeuten: h = gesamte von 1 cm³ gestreute Lichtintensität/Intensität des Primärlichts, ρ = D. des gelösten Stoffes, λ = Lichtwellenlänge, c = Konz. in g/Liter, $a = (n^2 - n_0^2)^2 / (n^2 + 2n_0^2)^2$, n bzw. n₀ = Brechungsindex des gelösten Stoffes bzw. des Lösungsm., C = CABANNESCHER Faktor = $(1 + \Delta) / (1 - 7 \Delta / 6)$, Δ = Depolarisationsgrad. Die Form der gelösten Moll. u. deren Quellungsgrad ist von untergeordneter Bedeutung für h. Anwendung obiger Beziehung auf h-Messungen an Lsgg. von Polystyrol (I) in Abhängigkeit von λ (4680, 5330 u. 6150 Å), von n des Lösungsm. (n = 1,375–1,515, 8 verschied. Lösungsmittel), von c (0,5–100 g/Liter) u. vom osmot. bestimmten M von I (35000–638000) ergibt: Die Abhängigkeit der Größe h von λ u. n gehorcht der RAYLEIGHschen Gleichung. Bei wachsendem c strebt h einem Sättigungswert zu, der annähernd unabhängig von M ist. Bei unverzweigten Moll. von I stimmen die aus h u. die osmot. bestimmten M-Werte ungefähr miteinander überein. Bei Glykogen (M = 450000–2200000, Messungen des Vi. u. Literaturdaten) ist die Übereinstimmung zwischen Lichtzerstreuungs- u. osmot. Messungen sehr gut. Daraus folgt, daß eine absol. M-Best. durch Messung der Intensität des Streulichtes prinzipiell möglich ist, trotz einiger noch bestehender Schwierigkeiten. Schließlich wird gezeigt, daß aus der Abhängigkeit von h von c u. λ wesentliche Aufschlüsse über die Gestalt der Moll. u. deren Platzbedarf in der Lsg. erhalten werden können. (Z. physik. Chem. 194. 1–27. Dez. 1944. Rostock, Univ., Inst. für physikal. Chem.) FUCHS. 4000

J. Duclaux, *Der osmotische Druck der Makromoleküle*. 1. Mitt. Die zur Best. des Mol.-Gew. ausgeführte Messung der osmot. Drucke von Makromoll. liefert nur eine mittelmäßige Genauigkeit, bes., wenn das Mol.-Gew. hoch ist. Ferner zieht sich die Ausführung einer Best. in die Länge, weil die Messungen in Lsgg. verschied. Konz. erfolgen müssen, u. es wäre gerade wünschenswert, das Mol.-Gew. durch eine einzige Messung zu bestimmen. Das von SCHULZ (C. 1943. I. 938) vorgeschlagene Verf. ist auf ungenauen Grundlagen aufgebaut u. kann nur irrige Ergebnisse liefern. (J. Chim. physique Physico-Chim. b. ol. 41. 209–17. 1944.) WESLY. 4000

Werner Kuhn und Franz Grün, *Statistisches Verhalten des einzelnen Kettenmoleküls und dessen Beziehung zum statistischen Verhalten einer Anhäufung von mehreren Molekülen*. Theoret. Arbeit, in der die verschied. Möglichkeiten der statist. Beschreibung des Verh. von langkettigen Moll., wie sie z. B. im Kautschuk vorliegen, behandelt werden. Je nach der Wahl der charakterist. Parameter (z. B. Entropie, freie Energie, statist. Kettenlänge

u. a.) ist die gleiche Mol.-Kette einmal als ein kompliziertes Syst., ein andermal als ein elementares Teilchen zu behandeln; auf die gleiche Weise lassen sich auch die makroskop. Erscheinungen der Kettenmoll. darstellen. Die Entropie einer Anhäufung von Moll. ist nicht gleich der Summe der Entropien der Einzelmoleküle. Dies zeigt sich bes. bei der Best. der Verteilungsfunktion. Die Beziehungen zwischen der Entropie u. der freien Energie einerseits u. dem Wahrscheinlichkeitszustand werden abgeleitet. Auf den Zusammenhang mit dem elast. Verh. u. der Spannungs-doppelbrechung wird hingewiesen. (J. Polymer Sci. 1. 183—99. Mai 1946. Basel, Univ., Inst. of Phys. Chem.) FUCHS. 4000

G. Gavoret und J. Duclaux, *Makromoleküle und Koazervation*. Der Vorgang der Koazervation (vgl. DOBRY, C. 1942. I. 466) ist bisher nur an Verb. mit großem Mol.-Gew. oder an makromol. Verb. beobachtet worden; jedoch ist die Neigung dieser Verb. zur Koazervation verschieden groß. Polystyrol kann durch jedes Fällmittel u. in jeder Lsg. gefällt werden, wenn es in den koazervierten Zustand übergeführt wird, wogegen zur Fällung des Celluloseacetats Lösungsm. u. Fällmittel allein genügen. Dieses verschied. Verh. zeigt auch eine Anzahl von synthet. Makromoll. (Polyvinylacetat, acetal, alkohol-, -chlorid; Polystyrol, Din'trocellulose, Celluloseacetat, Benzylcellulose, Kautschuk) u. kann zu ihrer Fraktionierung verwendet werden. Die größten Moll. sammeln sich in der koazervierten M., die kleineren im überschüssigen Lösungsmittel. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 41 45—48. 1944.) WESLY. 4000

L Vanhaeren und J. C. Jungers, *Die mit Quecksilberdampf photosensibilisierte Hydrierung und Polymerisation des Äthylens, Propylens und Acetylens*. In Fortführung der Arbeiten von JUNGERS u. TAYLOR (C. 1938. II. 1928) untersuchten Vff. die in Ggw. von Hg-Dampf photosensibilisierte Hydrierung u. Polymerisation von Äthylen (I), Propylen (II) u. Acetylen (III). — Die Geschwindigkeit der Hydrierung von I nimmt bei H₂-Drucksteigerung (15—30 cm Hg) bis zu einem Grenzwert zu, ist aber bei den untersuchten Bedingungen vom I-Druck (1,25—10 cm Hg) unabhängig. Es handelt sich also in bezug auf I um eine Rk. nullter Ordnung. Hg hat einen bemerkenswerten Einfl. auf diese Rk. u. die Reaktionsprodukte. I/H₂-Mischungen mit einem Überschuß an Hg haben einen kleinen Temperaturkoeff. (Temp. 20—140°) u. ergeben hauptsächlich Butan (C-Zahl maximal 3,92; die Ggw. organometall. Verb. wurde am Geruch erkannt); nicht mit Hg gesätt. Mischungen haben einen wesentlich deutlicheren Temperaturkoeff. u. liefern eine komplex zusammengesetzte Mischung (C-Zahl ca. 2,47). Verss., bei denen dem I geringe Mengen von H₂, III oder einer H₂/III-Mischung beigemischt wurden, bestätigen nicht die Hypothese, nach welcher die I-Polymerisation über intermediär entstehendes III abläuft. — Die Hydrierung von II ist der von I ähnlich, jedoch wird immer ein sehr komplexes Reaktionsgemisch gebildet. Die C-Zahl des Endprod. beträgt 3,37—5,08; sie steigt mit dem Geh. an II in der Ausgangsmischung. Im Gegensatz zu I findet bei II am Anfang der Bestrahlung keine geringe Druckerhöhung statt, sondern nur eine permanente Druckabnahme. Die Temperaturkoeffizienten (Temp. 20—150°) der mit Hg gesätt. Mischung u. der ohne Hg sind sehr klein. — Die Geschwindigkeit der Hydrierung von III nimmt mit dem II-Druck (im Gegensatz zu den I- u. II-Verss.) u. mit dem H₂-Druck zu, weist aber keinen Temperaturkoeff. (Temp. 20—110°) auf. Auch bei einem H₂-Überschuß (20:1) tritt keine vollständige Sättigung ein. Bei der Rk., welche wenig flüchtige Verb. liefert, findet gleichzeitig eine deutliche Polymerisation statt. Die Polymerisationsgeschwindigkeit wächst linear mit der III-Konz. bis zu einem Grenzwert. Die Menge der gasförmigen KW-Stoffe (C-Zahl ca. 1,4) nimmt mit dem Verhältnis H₂-Druck/III-Druck zu (unter bestimmten Bedingungen wurde bis zu ca. 50% CH₄ gefunden). — Um die relativen Quantenausbeuten dieser Rkk. zu bestimmen, wurde unter gleichen Reaktionsbedingungen die Reaktionsgeschwindigkeit von Knallgasmischungen mit verschied. H₂/O₂-Verhältnis gemessen. Die Geschwindigkeit ist am größten bei einem Mischungsverhältnis von 4:1 bis 3:1. Wenn die Quantenausbeute der H₂/O₂-Mischung γ ist, erhält man für die Hydrierung von I 1,2 γ , für die Hydrierung von II 0,11 γ u. für die Polymerisation von III 1,7 γ . (Bull. Soc. chim. Belgique 54 236—64. April/Aug. 1945. Louvain, Univ., Physik.-chem. Labor.)

SCHÄFF. 4010

Aaron Katchalsky und Harry Wechsler, *Bestimmung von Katalysatorbruchstücken in Polymeren durch Ultraviolettabsorption*. Methylmethacrylat wurde in 50%ig. CH₃OH-Lsg. bei 60° 1. therm.. 2. unter Verwendung von 1% Benzoylperoxyd (I) u. 3. unter Verwendung von 1% Acetylperoxyd (II) polymerisiert. Zur Entfernung von nichtumgesetzten Anteilen wurden die Polymerisate mit Ae. extrahiert u. sodann in Chlf. (1- u. 5%ig. Lsgg.) gelöst. Die Unters. der UV-Absorption ergab: Chlf. ist durchlässig bei 2300 Å, Probe 1 u. Probe 3 bis 2500 Å u. Probe 2 bis 3000 Å. Daraus folgt, daß eingebautes I so nicht zu erkennen ist, wohl aber einpolymerisierte Bruchstücke von II. Durch Messung der Intensität kann auch die Menge an eingebautem II bestimmt werden. (J. Polymer Sci. 1. 229—30. Mai 1946. Jerusalem, Hebrew Univ., Dep. of High-Mol. Chem.) FUCHS. 4010

J. E. Field, D. E. Woodford und S. D. Gehman, *Anwendungen der Infrarotmethoden bei der Strukturuntersuchung von synthetischem Kautschuk*. Die physikal. Eig. eines synthet. Polymeren sind bekanntlich verknüpft mit den Änderungen in der Molekularstruktur, welche von der Polymerisations-Rk. u. den benutzten Monomeren abhängig sind. In einigen Fällen können strukturelle Unterschiede, welche von Bedeutung für die physikal. Eig. sind, nicht mit Hilfe von Infrarotmethoden entdeckt werden, da die relative Anzahl chem. Bindungen, die in Betracht kämen, zu klein ist. Dagegen kann man mit Infrarotmethoden leicht den Anteil von 1,2- bis 1,4-Polymerisaten festlegen, die bei den Polymerisations-Rkk. von Butadien auftreten. Es werden Absorptionskurven mitgeteilt, aus denen ersichtlich ist, in welchen Grenzen die relativen Mengen dieser beiden Strukturen nachweisbar sind. Ein quantitatives Maß des Verhältnisses dieser beiden Strukturen läßt sich aus einer Kalibrierungskurve ablesen, die von bekannten Gemischen von Octen-(1) u. Octen-(2) hergestellt worden war. Für Polyisopren treten auch Änderungen in den Anteilen der 1,4- u. 1,2- oder 3,4-Struktur auf, die von dem Typ der Polymerisation abhängen. Ein Vgl. von Heveakautschuk mit Balata ergab keinen definitiven Beweis für Transisomerie in synthet. Polyisopren. Strukturelle Unterschiede, die von der Oxydation von Polymeren herühren, sind in den Infrarotspektren leicht nachweisbar. Die Fähigkeit von Antioxydationsmitteln zur Verhütung von strukturellen Änderungen, welche durch Oxydation verursacht werden, wird an einer Reihe von Absorptionskurven von GR-S mit u. ohne Antioxydationsmittel gezeigt. Wurden die Proben in Luft wärmebehandelt, so traten ausgesprochene Änderungen für Proben ohne Antioxydationsmittel auf, dagegen konnten keine Änderungen bei Ggw. von Antioxydationsmitteln beobachtet werden. Andererseits war das benutzte Antioxydationsmittel (Phenyl- β -naphthylamin) unwirksam zur Stabilisierung der Struktur gegenüber UV-Licht. (J. appl. Physics 17. 386—92. Mai 1946. Akron, O., Goodyear Tire & Rubber Co., Res. Labor.)

GOTTFRIED. 4030

Robert D. Rands jr., W. Julian Ferguson und John L. Prather, *Die spezifische Wärme und die Zunahme der Entropie und Enthalpie von synthetischem Kautschuk GR-S von 0—330° K.* An GR-S (7) (Buna S) wurden Messungen der spezif. Wärme in einem Temperaturbereich von 12—330° K mit einem adiab. Vakuumcalorimeter durchgeführt. Mittels der DEBYE-Funktion wurden die spezif. Wärmen unterhalb 15° K berechnet. Bei ca. -61° C zeigt I einen Übergang zweiter Ordnung, wobei die spezif. Wärme schnell um ca. 40% zunimmt. Von -50° bis +60° gilt die Gleichung $C_p = 0,4346 + 7,029 \cdot 10^{-4} t + 1,156 \cdot 10^{-6} t^2$ (cal/g/Grad K) innerhalb einer Genauigkeit von 0,1%. Bei 25° ist die spezif. Wärme 1,894 Joule/g/Grad K (0,4528 cal/g/Grad K). Die Entropiezunahme von 0—298,16° K beträgt 1,824 Joule/g/Grad K (0,4359 cal/g/Grad K). Die spezif. Wärmen u. die Zunahme der Entropie, Enthalpie u. freien Energie werden in 5°-Intervallen angegeben. Die Daten zeigen, daß die Werte unterhalb des Übergangs 2. Ordnung von der therm. Vorbehandlung der Probe abhängen. Dieses Verh. u. die beobachteten Temperaturverschiebungen lassen sich durch die Theorie erklären, daß der Übergang von einer immer lang-sameren Annäherung an den Gleichgewichtszustand bei Temp. im Übergangsbereich u. unterhalb herrührt. (J. Res. nat. Bur. Standards 33. 63—70. Juli 1944. Washington, D. C., Nat. Bur. Stand.)

SCHÄFF. 4030

Aaron Bunsen Lerner und Cyrus P. Barnum, *Die UV-Absorption von Plasmaproteinen*. Die UV-Absorptionskurven von Plasma-Protein-Fractionen bekannter Zus. werden bei p_H 2 u. 12 mit einem BECKMANN-Quarz-Spektrophotometer zwischen 2400 u. 3300 Å aufgenommen. Die Globulinfraktionen zeigen relativ ähnliche Spektren, die der Albuminfraktionen erhebliche Unterschiede. Es wird versucht, rechner. die Albumin- u. γ -Globulinabsorption zu eliminieren, um Kurven für die Mischungen von Fibrinogen u. α - u. β -Globulin zu erhalten. Die UV-Spektren von Tryptophan, Dopa, Tyrosin, Phenylalanin werden gemessen. Die Absorptionsmaxima von Albumin, γ -Globulin u. Fibrinogen werden aus ihrem Tyrosin- u. Tryptophangeh. berechnet; die berechneten Werte stimmen gut mit den gemessenen überein. Die mol. Extinktionskoeffizienten werden für Albumin u. γ -Globulin berechnet. (Arch. Biochemistry 10. 417—25. 1946. Minneapolis, Minn., Univ. of Minnesota, Dep. of Physiol. and Physiolog. Chem.)

A. REUTER. 4070

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E.. Allgemeine Biologie und Biochemie.

Addison Gulick, *Chemische Formulierung von Gen-Struktur und Gen-Wirkung*. Übersichtsbericht (225 Literaturzitate). (Advances in Enzymol. 4. 1—39 1944. Columbia, Mo., Univ. of Missouri, Dep. of Biochem.)

HESSE. 4130

R. Bauch, *Die Erblichkeit der durch Radiumbestrahlung bei der Hefe ausgelösten Riesenzellbildung*. Die in gewöhnlichen Hefen gelegentlich auftretenden sogenannten Riesenzellen

mit weit über der Durchschnittsgröße liegendem Vol. werden an Hand der Fachliteratur krit. diskutiert. Ferner wird über Verss. berichtet, die Anzahl dieser Zellen in einem Hefepräp. durch die Strahlung eines Radium-Präp. von 10 mg zu beeinflussen. Die Bestrahlungsdauer lag zwischen 1 u. 9 Tagen. Es kommt in der Tat zu einer gewissen Anreicherung von „Riesenzellen“, die jedoch weniger lebensfähig sind. Schon nach wenigen Generationen geht die Nachkommenschaft zugrunde u. demonstriert damit, daß die Entstehung der Riesenzellen als ein Strahlenschaden anzusehen ist (Cheredocelluläre Schädigung nach HOLTHUSEN.) (Arch. Mikrobiol. 13. 352—64. 1943. Rostock, Inst. für Mikrobiol.)

REUSSE. 4130

A. E. Mirsky, *Chromosomen und Nucleoproteine*. Übersichtsbericht (91 Literaturzitate) über den Stand der biochem. Unters. von Chromosomen u. Nucleoproteinen. (Advances in Enzymol. 3. 1—34. 1943. New York, N. Y., Rockefeller Inst. for Med. Res.)

HESSE. 4150

H. Langendorff, *Die Bedeutung von Zellreaktionen für die Analyse der biologischen Strahlenwirkung*. Es wird versucht, die Strahlenwrkg. auf das morpholog. Verh. des Zellkerns physikal.-chem. zu deuten. Aus der eingehenden Diskussion aller bekannten Einzelheiten ergeben sich mehrere Deutungsmöglichkeiten: prim. Entstehung tox. Stoffe durch die Strahlenwrkg. auf gewisse Zellbestandteile oder sek. Entstehung solcher Prodd. infolge der durch die prim. durch die Strahlen bedingten Ionisation veränderten Funktionen von Zellkatalysatoren oder ausschließlich kolloidchem. Veränderungen als Folge der Ionisation. Vf. neigt bes. der letzten Annahme zu. (Strahlentherapie 73. 181—95. 1/7. 1943. Freiburg/Br., Univ., Radiolog. Inst.)

JUNKMANN. 4150

V. R. Potter, *Biologische Energiewandlungen und das Krebsproblem*. Übersichtsbericht (231 Literaturzitate) über die Energiewandlungen, welche mit den phosphorylat., glycolyt. u. respirator. Enzymsystemen verbunden sind. (Advances in Enzymol. 4. 201—56. 1944. Madison, Wis., Univ. of Wisconsin, McArdle Mem. Labor.)

HESSE. 4160

H. S. Penn, *Spektren der Lipoidextrakte von menschlichen cancerogenen und nicht-cancerogenen Geweben*. Abb. von 4 Fluoreszenzspektren, sonst inhaltlich ident. mit der C. 1942. II. 667 referierten Arbeit. (J. chem. Physics 10. 145—46. Febr. 1942. Los Angeles, Calif.)

A. REUTER. 4160

Marcel Florkin, *Aperçus sur les progrès de la biochimie dans les pays anglo-saxons depuis 1940*. Paris: Masson. 1945. (77 S.) fr. 200.—

Spratt, *Chemistry and Physics for Biology and Botany Students*. 2nd ed. London: Un. Tutorial Pr. 1946. s. 4 d. 6.

—, *Les Progrès dans les Sciences biologiques en U. R. S. S. au cours des dernières vingt-cinq années*. (1917—1942). Publié par l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S. 1945. (355 S.)

E₂. Enzymologie. Gärung.

A. E. Axelrod, Karl F. Swingle und C. A. Elvehjem, *Untersuchungen des Bernsteinsäureoxydasesystems der Rattenleber bei Mangel an Riboflavin*. (Vgl. C. 1942. II. 2812; 2377.) Es werden weitere Beweise beigebracht für die Annahme, daß eine oder mehrere Komponenten des Bernsteinsäureoxydase (I)-Syst. (bestehend aus Succinat + Bernsteinsäuredehydrogenase + Cytochrom c + Cytochromoxydase + O₂ als obligator. Komponenten) Flavoproteine sind. Die Funktion von Ca (C. 1942. II. 2377) scheint in einer Förderung der Zerstörung von Coenzym I zu bestehen. Al wirkt als Mittel zur Aufhebung der hemmenden Wrkg. von Cu. Cytochromoxydase sowie Al werden entfernt bei diesen Verss., da sie möglicherweise störend wirken. — Bei Mangel an Riboflavin in den Ratten wurden Cytochrom c sowie die Enzymsysteme, welche zur Zerstörung von Coenzym I befähigt sind, nicht vermindert gefunden. — Die Aktivität von I der Rattenleber wird bei chron. Hunger erhöht. — Bei Mangel an Biotin u. Pantothensäure wird die Wrkg. von I nicht vermindert gefunden. (J. biol. Chemistry 145. 297—307. Sept. 1942. Madison, Univ. of Wisconsin.)

HESSE. 4210

Karl F. Swingle, A. E. Axelrod und C. A. Elvehjem, *Der Mechanismus der Wirkung von Calciumsalzen auf das Bernsteinsäureoxydasesystem*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Wrkg. der Bernsteinsäureoxydase (I) verschied. zerkleinerter bzw. homogenisierter Gewebe wird durch Zusatz von CaCl₂ erhöht. Die endogene Atmung sowie die Atmung in Ggw. von Lactat, Pyruvat u. Glucose wird dagegen durch die gleiche Konz. an CaCl₂ gehemmt. — Lactat fördert in Abwesenheit von Ca die Atmung der Gewebe stärker, als durch Veratmen des Lactats erklärt ist. Lactat wirkt auf I ähnlich wie CaCl₂. Die Hemmung, welche I durch Oxalacetat erfährt, wird durch CaCl₂ nicht aufgehoben. Setzt man das CaCl₂ erst einige Min. nach Zugabe des Bernsteinsäuresalzes zum Reaktionsgemisch hinzu, so erfolgt keine Förderung. Maximale Förderung beobachtet man, wenn der Zusatz einige Min. vor dem Zusatz des Succinates erfolgt. Durch Stehenlassen erfahren die Extrakte eine ähnliche

Aktivierung u. reagieren dann nicht mehr auf CaCl_2 . — *Nicotinamid* hemmt, wenn es einige Min. vor dem CaCl_2 zugesetzt wird, die Wrkg. von I u. verhindert die Wrkg. des CaCl_2 . — Setzt man aber das CaCl_2 zuerst zu, so wird die übliche Förderung beobachtet, u. die Hemmung durch *Nicotinamid* tritt nicht auf. — *Cozymase* wird in Ggw. von CaCl_2 rascher zerstört als in dessen Abwesenheit. — *Glutaminat* hebt die Hemmung von I durch *Oxalacetat* auf u. hat etwa die gleiche Wrkg. wie CaCl_2 . — Vf. nehmen an, daß das CaCl_2 die I stimuliert durch Aktivieren von *Cozymase* + *Nucleotidase*, welche im Gewebe vorhanden ist. So wird die *Cozymase* zerstört u. kann nicht bei der Dehydrierung von Malat unter Bldg. von *Oxalacetat* wirken, welches die I stark hemmt. (J. biol. Chemistry 145. 581—91. Okt. 1942. Madison, Univ. of Wisconsin.) HESSE. 4210

Stanley R. Ames und **C. A. Elvehjem**, *Hemmung des Systems der Bernsteinsäureoxydase durch Cystein und Cystin*. Das Ausmaß der Hemmung der *Bernsteinsäureoxydase* (I) durch *Cystein* hängt ab vom Alter u. von der Dauer der vorangehenden Inkubation der Gewebeschnitte. Vorheriger Zusatz von *Äpfelsäure* oder *Fumarsäure* scheint die I gegen *Cystein* zu schützen. Dagegen wird durch vorherigen Zusatz von *Cozymase* die Hemmung durch *Cystein* verstärkt. — Durch Zusatz von Ca^{++} werden reproduzierbare Werte erhalten. — Mit diesen Befunden wird die Hypothese gestützt, daß das Ausmaß der Hemmung von der Konz. an C_4 -Dicarbonsäuren, namentlich *Äpfelsäure* u. *Fumarsäure*, in dem Gewebehomogenat abhängt. Diese Verbb. werden bei Inkubation zerstört durch Wrkg. eines *Cozymase* bedürftigen Enzyms, welches seinerseits durch Inkubation mit Ca^{++} zersört wird; die Inkubation mit Ca^{++} führt also zu einer konstanten Konz. an Malat bzw. Fumarat, so daß reproduzierbare Werte erhalten werden. (Arch. Biochemistry 5. 191—205. Sept./Dez. 1944. Madison, Wis., Univ. of Wisconsin, Dep. of Biochem.) HESSE. 4210

Walter C. Schneider, *Die Einwirkung der Ribonuclease auf das System der Bernsteinsäureoxydase*. Nach früheren Befunden (POTTER u. ALBAUM, J. gen. Physiol. 26. [1943.] 443) vermag krist. *Ribonuclease* die Wrkg. von *Bernsteinsäuredehydrase* (I) zu hemmen. Es wurde früher angenommen, daß dies auf irgendeine Bindung der *Ribonucleinsäure* an das Protein der I zurückzuführen ist. Demgegenüber zeigt Vf., daß das aus Mitochondrien der Rattenleber isolierte Nucleoprotein seine I-Wrkg. nicht verliert, wenn durch *Ribonuclease* 85—90% der *Pentosenucleinsäure* abgespalten sind. Bei weiter verlängerter Einw. wird zwar keine *Nucleinsäure* mehr abgespalten, aber es tritt ein Verlust an I ein, der bei verschied. Mustern *Ribonuclease* verschied. ist. Demnach hängt die Schädigung der I nicht mit der Abspaltung von *Nucleinsäure* zusammen. Sie beruht nach weiteren Unters., in denen die früheren Befunde über Schädigung bestätigt wurden, auf Ggw. einer Verunreinigung. Diese kann proteolyt. Natur sein, da sich durch krist. *Chymotrypsin* eine gleich große Schädigung erzielen ließ. (J. biol. Chemistry 164. 241—47. Juli 1946. Madison, Univ. of Wisconsin.) HESSE. 4210

Charles A. Zittle, *Einfluß der Ribonucleinsäure und ihrer hydrolytischen Produkte sowie von Desoxyribonucleinsäure auf Bernsteinsäuredehydrase und Cytochromoxydase*. Vf. bestätigt die Befunde von ADLER, v. EULER u. SKARZYNSKI (C. 1944. I. 768) über die Hemmung der *Bernsteinsäuredehydrase* durch *Hefeadenylsäure* u. durch *Adenosin*. *Ribonucleinsäure* (I) u. hydrolysierte *Nucleinsäuren* (Mononucleotide) (II) hemmen etwa gleich stark; außer *Adenylsäure* hemmte auch *Guanylensäure*. Die Hemmung erfolgt nicht sofort; es scheint sich mehr um eine langsame chem. Rk. als um Mitwrkg. eines Enzyms zu handeln. — *Desoxyribonucleinsäure* hemmt viel stärker als die vorgenannten Substanzen. *Adenosin* hemmt im Gegensatz zu den anderen Substanzen nur bei Unters. mit der manomet. Meth., nicht aber bei Verfolgung der Entfärbung von *Methylenblau*. Die Hemmung beruht sicher auf den II u. nicht auf irgendwelchen Verunreinigungen. — Es ist möglich, daß *Nucleinsäure* u. ihre hydrolyt. Prodd. eine wichtige Rolle gegenüber den Oxydationsreduktionsenzymen haben. — I u. II zeigen eine zu vernachlässigende Wrkg. gegen *Cytochromoxydase*. Ein mit II beobachteter geringfügiger Effekt scheint auf vorhandenes NaCl zurückzuführen zu sein. (J. biol. Chemistry 162. 287—95. Febr. 1946. Newark, Del., Biochem. Res. Found.) HESSE. 4210

Ralph T. Holman, *Spektrophotometrische Untersuchungen über die Oxydation von Fetten*. 7. Mitt. *Sauerstoffaufnahme und Chromophorbildung bei durch Lipoxydase oxydierten Fettsäureestern*. (5. vgl. C. 1947. 182.) Mit dem Ziele, die Sauerstoffaufnahme eines durch *Lipoxydase* oxydierten Fettes mit der sich dabei vollziehenden spektralen Änderung in Beziehung zu setzen u. damit Schlußfolgerungen auf den Reaktionsverlauf ziehen zu können, werden die in üblicher Weise aus den Polybromverbb. hergestellten *Methylester der Linol- u. Arachidonsäure* u. die *Äthylester der Linol- u. Linolensäure* untersucht. Die Oxydation erfolgt im emulgierten Zustand unter Messung der Sauerstoffaufnahme in der *WARBURG-App.*, die absorptiometr. Messung der abgetrennten u. geklärten Fett-

phase in methylalkoh. Lsg. mittels BECKMAN-Spektrophotometer; es wird ferner der Einfl. einer Alkalinew. auf das oxydierte Reaktionsprod. studiert. Unter Erörterung der vorhandenen Literaturangaben wird aus dem Verlauf der Absorptionskurven u. ihren Absorptionsmaxima sowie der graph. Darst. des Absorptionskoeff. gegen das Verhältnis aufgenommene Mol O₂/Mol Ester geschlossen, daß prim. Monohydroperoxyde unter Bldg. von konjugiert ungesätt. Verbb. entstehen. Die Absorptionsbande bei 2775 Å ist beim Linolsäureester relativ stabil gegen Alkali, aber empfindlich bei den Estern von Linolen- u. Arachidonsäure, was andeutet, daß in den letzteren Fällen sek. Umsetzungen (Instabilität der Monohydroperoxyde, Polymerisationserscheinungen, Bldg. von Polyhydroperoxyden) ablaufen. Die Beobachtungen lehren zusammenfassend, daß der Chemismus der Autoxydation derselbe ist wie derjenige der durch Lipoxydase ausgelöste Oxydation. Es werden die Molekularextinktionen der *Monohydroperoxyde von Linol-, Linolen- u. Arachidonsäure* berechnet (s. Original). (Arch. Biochemistry 10, 519—29. 1946. Minneapolis, Univ. of Minnesota, Div. of Physiol. Chem.) TÄUFEL. 4210

M. Blanchard, D. E. Green, V. Nocito und S. Ratner, *Isolierung der l-Aminosäureoxydase*. Die bereits früher (C. 1947. 62) aus Rattenniere isolierte *Aminosäureoxydase* (I) bewirkt die oxydative Desaminierung von etwa der Hälfte der natürlich vorkommenden Aminosäuren. Das Enzym wurde weitgehend gereinigt, wobei ca. 50 kg Rattenniere verarbeitet wurden. I ist ein *Flavoprotein* mit *Riboflavin* als prosthet. Gruppe. Durch zahlreiche Fraktionierungen mit Salzen wurde ein elektrophoret. einheitliches Präp. erhalten. In der Ultrazentrifuge ließ sich dieses in zwei Komponenten teilen, welche hinsichtlich der Wrkg. ident. waren, so daß angenommen wird, daß die schwerere Komponente ein Aggregat von 4 Moll. der leichteren Komponente ist. Die leichtere Komponente enthält 2 Mol Flavin. — Aus der Parallelität der Wrkg. auf *l-Aminosäuren* u. auf *l-α-Oxysäuren* wird geschlossen, daß dem isolierten Flavoprotein beide Wirkungen zukommen. (J. biol. Chemistry 161. 583—97. Dez. 1945. New York, Columbia Univ.) HESSE. 4210

E. A. Zeller und A. Maritz, *Über eine neue l-Aminosäureoxydase*. I. Mitt. Im Gift von *Vipera aspis* findet sich ein in W. leicht lösl. Ferment, das alle untersuchten *l-Formen* der opt. akt. Monoaminomonocarbonsäuren mit freier NH₂-Gruppe (mit Ausnahme von d.l-Serin) u. außerdem die Diaminomonocarbonsäuren *l-Histidin* u. *l-Arginin* (diese allerdings sehr langsam) oxydativ desaminiert. Dabei wird zur Ablösung von 1 Mol NH₃ 1 Atom O benötigt; es entstehen weiterhin Ketosäuren u. CO₂ unter weiterem Verbrauch an O etwa nach folgender Gleichung: RCHNH₂·COOH + O₂ + H₂O → RCO·COOH + NH₃ + H₂O₂. Ist *Katalase* zugegen, so wird das H₂O₂ zerstört, u. der Verlauf wird etwa durch folgende Gleichung wiedergegeben: R·CH·NH₂·COOH + ½ O₂ → RCO·COOH + NH₃. Wird H₂O₂ nicht zerstört, so wirkt es auf die Ketosäuren: RCO·COOH + H₂O₂ → RCOOH + CO₂ + H₂O. Durch Kombination der ersten u. der dritten Gleichung ergibt sich: R·CH·NH₂·COOH + O₂ → R·COOH + NH₃ + CO₂, welche Gleichung ebenso wie die dritte Gleichung (da noch andere Wirkungen von H₂O₂ wahrscheinlich sind) nur beschränkte Gültigkeit besitzt. — Gespalten werden: *l-Alanin* (sehr langsam), *l-Valin*, *l-Isoleucin*, *l-Leucin*, *l-Cystein*, *l-Methionin*, *l-Phenylalanin*, *l-Tyrosin*, *l-Nitrotyrosin*, *l-Dijodtyrosin*, *l-Dibromtyrosin*, *l-Dioxyphenylalanin*, *l-Tryptophan* sowie *l-Arginin* u. *l-Histidin*, welche als einzige spaltbare Aminosäuren, die keine Monoaminomonocarbonsäuren sind, eine Sonderstellung einnehmen. Bisher konnte eine Oxydation oder Desaminierung folgender Aminosäuren u. Derivv. nicht gefunden werden: *l-Ornithin*, *l-Lysin*, *l-Prolin*, *l-Oxyprolin*, *l-Glutaminsäure*, *l-Asparaginsäure*, *l-Asparagin*, *d.l-Serin*, *d.l-Thyroxin*, *Glykokoll*, *Sarkosin*, *Hippursäure*, *β-Alanin*, *Kynurensäure*, *Glycyl-l-leucin*, *Glycyl-l-tyrosin*, *l-Leucylglycin*, *Glycylglycin*. — Oxydative Desaminierung von d-Aminosäuren (d-Leucin, d-Histidin, d-Phenylalanin, d-Valin) konnte auch mit der zehnfach erhöhten Enzymmenge nicht erreicht werden. — Die Oxydation von *l-Leucin* zeigt ein ziemlich flaches Optimum etwa um p_H 7,2; oberhalb von p_H 8 u. unterhalb von p_H 6 erfolgt steiler Abfall der Wirksamkeit. — Die Abbaugeschwindigkeit ist (untersucht bei *l-Leucin*, *l-Phenylalanin*, *l-Tryptophan*, *l-Histidin*) von der Konz. des Substrates abhängig; sie steigt mit zunehmender Konz. an, bis sie nach Überschreiten einer optimalen Konz. wieder stark abfällt. — Mehrere arom. Sulfonsäuren (*2,5-Dibrombenzolsulfonsäure*; *Azobenzolsulfonsäure*; *p-Oxyazobenzolsulfonsäure*; *2,5-Dichlorbenzolsulfonsäure*; *α-Chlortoluol-4-sulfonsäure*) hemmen den Abbau der *l-Aminosäuren* stark. Da bei Steigerung der Konz. des Substrates die Hemmung abnimmt, beruht die Wrkg. der Inhibitoren auf einer Konkurrenz mit dem Substrat um das Enzym. — Aus Vers. der gleichzeitigen Spaltung von zwei spaltbaren Substraten ergibt sich, daß ein wohl charakterisiertes, einheitliches Enzym vorliegt, das nach spätern Arbeiten (C. 1945. II. 1499; 1946. I. 504) auch in anderen Schlangengiften vorkommt. Es wird die vorläufige Bezeichnung *Ophio-l-aminosäureoxydase* vorgeschlagen. (Helv. chim. Acta 27. 1888—1902. 1944. Basel, Aligena A. G.) HESSE. 4210

Sigmund Schwimmer, *Regenerierung von Hitze-inaktivierter Peroxydase*. Bei der Anwendung des Kriteriums der Empfindlichkeit gegen Erhitzen als Nachw. der Ggw. eines Fermentes sollte nicht vergessen werden, daß bei manchen Enzymen eine Reaktivierung bei niedrigeren Tempp. erfolgt. Nach eingehender Besprechung der in dieser Hinsicht bekannten Tatsachen für Peroxydase (I) wird die I in Pflanzensäften untersucht, wobei die Wrkg. gegen *Pyrogallol* u. gegen *HJ* bestimmt wird. Die verschied. Enzymquellen (Kohl, Meerrettich, Steckrübe, Weizen, Gerste) zeigen ein verschied. Verhältnis dieser beiden Wirkungen; dieses ändert sich beim Reinigen, ist aber charakterist. für das ungereinigte Enzym einer bestimmten Enzymquelle. Wenn beim Stehenlassen einer hitzeinaktivierten Lsg. die Wrkg. wiederkehrt, wird das Verhältnis der Wirkungen nicht wesentlich geändert. Wird der in einer solchen durch Hitze inaktivierten Lsg. entstandene Nd. abzentrifugiert, so bleibt er beim Stehenlassen inakt., wenn er nicht mit der überstehenden Fl. vermischt wird; nach Vermischen kann Reaktivierung bis zu 35% beobachtet werden. Mischt man den Nd. aus Kohl mit der Fl. aus Steckrübe u. umgekehrt, so wird festgestellt, daß das Prinzip, welches für das Verhältnis der beiden Wirkungen bestimmend ist, mit dem Nd. u. nicht mit der Lsg. verbunden ist. Offenbar wird die I durch Hitze aufgeteilt in ein unlösl. Protein, welches für die Spezifität verantwortlich ist, u. in eine lösl., nicht-spezif. Gruppe; diese vereinigen sich beim Abkühlen wieder zu I. — Die Regeneration ist weitgehend eine Funktion der Geschwindigkeit des Erhitzens; sie hat einen positiven Temperaturkoeff. u. ist eine Zeitreaktion. (J. biol. Chemistry 154. 487—95. Juli 1944. Albany, Calif., U. S. Dep. of Agricult., Enzyme Res. Labor.) HESSE, 4210

W. W. Westerfeld und Charles Lowe, *Die Oxydation von p-Kresol durch Peroxydase*. Bei Oxydation von *p-Kresol* durch Meerrettich-Peroxydase bei pH 6,5 entsteht ein weißer Niederschlag. Aus ihm wurden 3 Bestandteile isoliert, die sich als ident. erwiesen mit den von PUMMERER, PUTTFARCKEN u. SCHOPFLOCHER (Ber. dtsh. chem. Ges. 58. [1925.] 1808) bei Oxydation von *p-Kresol* mit Kaliumferrieyand erhaltenen Verbindungen. (J. biol. Chemistry 145. 463—70. Okt. 1942. Boston, Harvard Med. School.) HESSE, 4210

Gerhard Schmidt und S. J. Thannhauser, *Intestinale Phosphatase*. Die untersuchte alkal. Phosphatase (I) wurde aus Schleimhaut des Dünndarms von Kälbern bei pH 9 extrahiert. Nach Behandeln mit Trypsin u. Filtration wurde mit gesätt. Lsg. von Ammoniumsulfat mehrfach fraktioniert gefällt, dann dialysiert, worauf Verunreinigungen mit kleinen Mengen von Aluminiumhydroxyd entfernt wurden. (Größere Mengen der Adsorbentien adsorbieren auch die I.) Nachdem die störenden Reste von Trypsin durch Adsorption an Kaolin entfernt waren, wurde mittels Aceton gefällt u. der Nd. gegen Ammoniacetatt-puffer von pH 8,9 dialysiert. Die Ausbeute betrug 30% der in der Darmschleimhaut sich findenden Menge von I. Die Präpp. geben Rk. nach MOLISCH sowie Biuret-Rk.; sie red. FEHLINGsche Lsg. nach Hydrolyse mit HCl; das Präp. enthielt 10,1% N u. 21,3% Polysaccharid. — Bei Unters. der Kinetik der Wrkg. gegen *Phenylphosphat*, β -*Glycerophosphat* sowie anorgan. *Pyrophosphat* wird nur mit dem erstgenannten Substrat eine monomol. Rk. beobachtet. Von den Spaltprodd. sind die Alkohole ohne Einfl., wogegen die *Phosphate* stark hemmen. — I wird stark gehemmt durch kleine Mengen von *Cystein* u. *Cyanid*, nicht aber durch Fluorid. Mg wirkt geringfügig aktivierend. Zn, Alanin u. Gallensalze sind ohne Einfluß. — Über die Spezifität der I wurden folgende Befunde erhalten. Gespalten werden: *Phosphobrenztraubensäure*, *Pyrophosphorsäure*, *Adenylpyrophosphorsäure*, *Diphenylphosphorsäure*; Phosphatide werden nicht angegriffen. Die Phosphorsäureradikale der *Hefenucleinsäure* werden vollständig als anorgan. Phosphat abgespalten; dagegen bleibt hochpolymerisierte *Thymonucleinsäure* ungespalten. Casein u. Phosphovittelin werden nicht gespalten; jedoch werden nach vorangehender Behandlung mit Trypsin die Phosphorsäurereste als anorgan. Phosphat abgespalten. (J. biol. Chemistry 149. 369—85. Aug. 1943. Boston, Joseph H. Prets Diagnostic Hosp., u. Tufts Coll., Med. School.) HESSE, 4210

Irwin W. Sizer, *Wirkung gewisser Oxydations- und Reduktionsmittel auf die Wirksamkeit der Rinderphosphatase*. Die Wirksamkeit von alkal. Phosphatase des Rindes wird durch die meisten Reduktionsmittel (I) sowie durch schwache Oxydationsmittel (II) nicht beeinflusst, wird aber durch starke II stark vermindert. Die Aktivität beginnt abzunehmen, wenn das Oxydations-Reduktions-Potential den Wert $E_h = +400$ Millivolt erreicht u. geht auf Null bei $E_h = +650$ Millivolt. Dies ist unabhängig sowohl vom Gewebe, aus dem das Enzym stammt, als auch vom Substrat. Ähnliche Ergebnisse werden mit saurer Phosphatase erhalten. — Die Inaktivierung, welche durch starke II erzielt wird, ist reversibel, die Aktivität kann mindestens teilweise durch Zusatz von Reduktionsmittel oder durch Entfernung der II mittels Dialyse wiederhergestellt werden. — Die Wrkg. der starken II kann eher durch Oxydation von Aminosäuren im Mol. des Enzyms als durch Oxydation von SH-Gruppen oder durch Denaturieren von Protein erklärt

werden. Unter den oxydierten Aminosäuren befindet sich *Tyrosin*, nicht aber *Tryptophan*. (J. biol. Chemistry 145. 405—14. Okt. 1942. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.)

HESSE. 4210

Morris Ziff, *Reversible Inaktivierung der Adenosintri-phosphatase*. Bei Unters. der *Adenosintri-phosphatase* (I) aus nativem *Myosin* wurde eine mit der Zeit zunehmende Abnahme der Wirksamkeit beobachtet. Diese konnte durch *Cystein* (II) oder *Glutathion* (III) teilweise wiederhergestellt werden. Diese Inaktivierung scheint auf Oxydation zu beruhen, da bei Zusatz von verd. H₂O₂ eine erhebliche Herabsetzung der I-Wirksamkeit erfolgt, welche ebenfalls durch II oder III sowie auch durch *Ascorbinsäure* (allerdings in geringerem Umfang) wiederhergestellt werden konnte. Dies erinnert an entsprechende Befunde von BARBON u. SINGER (Science [New York] 97. [1943.] 356) über Reaktivierung der I aus mit *chlorquecksilberbenzoesaurem Kalium* behandeltem *Myosin* mittels III. — *Guanidin*-Salze in einer 0,15 mol. Konz. hemmen die I. (J. biol. Chemistry 153. 25—29. April 1944. New York, Columbia Univ., Coll. of Phys. and Surgeons.)

HESSE. 4210

Carl F. Cori, *Die Wirksamkeit der Adenosintri-phosphatase in Gegenwart von Kreatin*. Vf. kann die Angaben von PRICE u. CORI (J. biol. Chemistry 162. [1946.] 393) bei nochmaliger Überprüfung nicht bestätigen. Es wird die Bldg. von anorgan. Phosphat aus Adenosintri-phosphat in Abwesenheit von Phosphokreatin durch Kreatin nicht beschleunigt. Auch die Angabe, daß die Wrkg. der nach Behandeln von *Myosin* (I) mit Aceton verbleibenden Menge *Adenosintri-phosphatase* durch *Kreatin* verstärkt wird, konnte nicht bestätigt werden. Wird nämlich I nicht vorher sorgfältig gereinigt, so bleibt ein aus I auch durch Aceton nicht entfernbare Enzym, welches Phosphat von Adenosintri-phosphat (II) auf Kreatin überträgt, wodurch bei der verwendeten Meth. eine Beschleunigung der Spaltung von II vorgetäuscht wird. — Mg kann in seiner aktivierenden Wrkg. beim Übertragen von Phosphat aus II auf Kreatin durch Ca ersetzt werden. (J. biol. Chemistry 165. 395—96. Sept. 1946. St. Louis, Washington Univ., School of Med.)

HESSE. 4210

Gunnar Steensholt, *Über die Verteilung der Asparaginase*. *Asparaginase* (I) wurde in den Lebern einiger Kaltblüter (Frosch, Forelle, Scholle) nachgewiesen. Die Präpp. der I wurden erhalten durch Extraktion mit wss. Lsgg. von Glycerin oder von Saccharose (10% ig). Die Behauptung von CLEMENTI (Bull. Soc. ital. Biol. Sper. 5. [1930.] 956), daß I bei Kaltblütern nicht vorkommt, ist damit widerlegt. (Acta physiol. scand. 8. 342—47. 30/12. 1944. Kopenhagen, Univ., Biochem. Inst.)

HESSE. 4230

F. Caridroit, A. Kaswin und A. Serfaty, *Die Cholinesteraseaktivität des Blutplasmas von Haushahn und Haushuhn*. Nach ZELLER (C. 1944. I. 765) besteht ein Zusammenhang zwischen dem Sexualzustand der Säugetiere u. dem Geh. an *Cholinesterase* (I) in Leber oder Serum. Vf. finden beim Haushahn ebenfalls eine stärkere Aktivität der I des Blutplasmas gegenüber dem Haushuhn. Die Aktivität scheint im Sommer, d. h. zur Zeit verringerter sexueller Aktivität der Vögel u. der Zeit der Mauser, abzunehmen, u. zwar von 2 (beim Hahn) bzw. 1,3 (beim Huhn) auf 1,3 bzw. 1. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 139. 1028—30. Dez. 1945.)

HESSE. 4230

A. Kaswin und A. Serfaty, *Die Cholinesteraseaktivität der Gewebe bei Batrachiern (Froschlurchen) und Reptilien*. (Vgl. vorst. Ref.) Untersucht wurde an 8 Fröschen (*Rana esculenta*), 8 Kröten (*Bufo vulgaris* Laur.), 3 Vipern (*Vipera aspis* L.) u. 3 Nattern (*Tropidonotus natrix* L.) im nüchternen Zustand der Geh. an *Cholinesterase* (Acetylcholin; 20—22%) von Serum (a), Nervensyst. (b), Magen u. Darm (c), Leber (d), Muskel (e), Testikel (f), Ovarium (g), Giftdrüse u. Urin. In absteigender Reihe der Wirksamkeit ergab sich folgende Gruppierung: bei Fröschen b, c, d, e, a u. f bzw. g; bei Kröten b, d, e (aber wesentlich geringer als b u. d), f, e, g; bei Vipern u. Nattern ist e weitaus größer als b; auffallend ist bei den Vipern der hohe Geh. der Giftdrüsen an *Cholinesterase*. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 139. 1070—72. Dez. 1945.)

HESSE. 4230

Christian B. Anfinsen, *Die Verteilung der Cholinesterase in der Retina des Rindes*. Es wurden horizontale Schnitte durch die Retina zur quantitativen histolog. u. chem. Unters. verwendet. Es ergab sich eine vorwiegend synapt. Lokalisierung der *Cholinesterase*. Dies unterstützt die herrschende Theorie der chem. Vermittlung des Nervenimpulses. (J. biol. Chemistry 152. 267—78. Febr. 1944. Boston, Harvard Med. School.)

HESSE. 4230

Christian B. Anfinsen, *Die Verteilung von Diphosphopyridinnucleotid in der Retina des Rindes*. (Vgl. vorst. Ref.) Der Geh. an *Diphosphopyridinnucleotid* (I) wechselt von Schnitt zu Schnitt durch die Retina. Die höchsten Konz. wurden in zwei synapt. Regionen gefunden. Auch die Schicht der Ganglionzellen enthält beträchtliche Mengen des Coenzym. — Möglicherweise spielt I eine Rolle bei der Leitung eines visuellen Reizes durch Vermittlung von *Acetylcholin*. (J. biol. Chemistry 152. 279—84. Febr. 1944.)

HESSE. 4230

Gertrude E. Perlmann und Fritz Lipmann, *Katalase in Serum und Plasma*. Im Verlauf der Unters. über Isolierung u. Kennzeichnung der Proteine aus Lymphe u. Serum von Tieren mit Brandwunden (J. clin. Invest. 22. [1943.] 627) war auch der Befund von JAQUES (C. 1944. I. 761) über Zers. von H_2O_2 durch Präpp. von *Fibrinogen* bedeutungsvoll. Es konnte nun das Vork. von *Katalase* (I) in Serum sichergestellt werden: In n. Serum wird eine Zers. von H_2O_2 beobachtet, welche durch KCN sowie durch *Hydroxylamin* vollständig gehemmt wird; dabei sind die gebildeten Mengen O_2 dem verschwundenen H_2O_2 äquivalent. — Bei Fraktionierung der Plasmaproteine findet man die Wrkg. der I mit der Globulinfraktion vergesellschaftet. — Die I dürfte nicht allein aus beschädigten Erythrocyten stammen, da I in allen Körperzellen vorkommt. (Arch. Biochemistry 7. 159—66. Juni/Aug. 1945. Boston, Mass., General Hosp.) HESSE. 4230

M. Rocha e Silva und Sylvia O. Andrade, *Histamin und proteolytische Enzyme. Freisetzen von Histamin durch Papain*. Nach früheren Befunden (C. 1941. I. 785; 1943. I. 418; 1944. I. 562) vermag *Trypsin*, aus lebenden Geweben *Histamin* (I) in Freiheit zu setzen. Chymotrypsin ist in dieser Hinsicht unwirksam. Es muß also eine Spezifität gegenüber den proteolyt. Fermenten in den Bindungen des I mit den Zellproteinen bestehen. Aus Befunden von BERGMANN kann vermutet werden, daß diese Bindung vom Amidtypus ist, wobei der nächste Aminosäurerest entweder Arginin oder Lysin ist. Diese Vermutung wird jetzt dadurch bestätigt, daß die Fähigkeit von *Papain* zum Freisetzen von I parallel geht mit der Fähigkeit zur Spaltung von *Benzoyl-l-argininamid* (II). Die Unters. erfolgt mit der Arbeitsweise von IRVING, FRUTON u. BERGMANN (C. 1941. II. 2958; 1943. II. 128) bzw. mit mikrobiol. Best. von I. Dabei wird auf die Schwierigkeiten des Vgl. der nach diesen grundsätzlich verschied. Methoden erhaltenen Ergebnisse hingewiesen. — Gegenüber II u. gegenüber *Carbobenzoylisoglutamin* hat *Papain* + *Cystein* 2 Optima: p_H 5 u. p_H 6,8—7. Außer diesen Substraten werden gespalten: *Hippurylamid*, *l-Leucinamid* u. in geringem Maße *Glycylglycin*. Nicht gespalten werden in diesen p_H -Gebieten: *Carbobenzoyl-l-glutaminyll-tyrosin*, *Glycyl-l-leucin*, *Carbobenzoyl-l-leucylglycin* u. *Chloracetyl-l-tyrosin*. — *Papain* setzt I aus Blutzellen des Kaninchens frei. Dialyse bei 52° (15 Min.) ändert diese Wrkg. nicht. Dagegen wird die Wrkg. durch NaOH aufgehoben. Mehrfache Fällung mit Isopropylalkohol verringert die Wrkg. deutlich. — Die Wrkg. gegen II wird durch diese Behandlung in gleicher Weise beeinflusst. (J. biol. Chemistry 149. 9—17. Juli 1943. São Paulo, Brasilien, Inst. Biol.) HESSE. 4230

Carl C. Lindegren, *Zusätzliche und korrigierte Daten über die respiratorische und fermentative Wirkung von Hefen, welche aufgespeicherte Reserven enthalten*. Vff. gibt Korrekturen für die in einer früheren Arbeit (Arch. Biochemistry 8. [1945.] 119) mitgeteilten Daten. — Die Differenzen, welche beim Züchten einer Hefe im Labor. hinsichtlich des Respirationsquotienten gefunden werden, können auf Ggw. der Reservestoffe zurückgeführt werden. (Arch. Biochemistry 9. 353—59. Jan./März 1946. St. Louis, Mo., Washington Univ., Henry School of Bot.) HESSE. 4270

Richard J. Block und Diana Bolling, *Die von verschiedenen Hefen nach Hydrolyse des fettfreien Materials gelieferten Aminosäuren. Eine vergleichende Untersuchung*. Der biol. Wert eines Proteins beruht auf seiner Zus. hinsichtlich Aminosäuren sowie auf seiner Abbaufähigkeit u. der Assimilierbarkeit der Abbauprodukte. Die gegenseitige Abhängigkeit dieser Faktoren wurde kürzlich von MITCHELL (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. [1944.] 696) erörtert. Vff. geben hierfür weiteres Material bzgl. der essentiellen Aminosäuren. — Bei 8 Hefen des Handels, die unter verschied. Bedingungen gewachsen waren, sowie zwei Hefeautolysaten wurde der Geh. an Aminosäuren bestimmt. Es ergab sich große Ähnlichkeit, wobei geringe Unterschiede auf Varietät sowie Nährmedium beruhen. Die Best. erfolgte mit chem. Methoden, für einzelne Aminosäuren auch mikrobiologisch. Hinsichtlich der Bewertung der einzelnen Methoden wird auf ein Buch der Vff. (*Amino Acid Composition of Proteins and Foods*, Springfield, Ill., C. C. Thomas [1945]) verwiesen. Jedenfalls liefert der Abbau der Proteine durch Kochen mit starken Säuren oder Alkalien zwar vergleichbare Werte, jedoch entsprechen diese häufig nicht dem wahren Geh. an Aminosäuren. — Berechnet wurde auf 100 g entfettete Hefe bzw. auf 16 g Hefe-N (durch welche Berechnung die bis zu 20% betragende Menge von Nicht-Protein-N für die Beurteilung irrelevant wird). Die verschied. Hefen zeigen sehr ähnliche Verteilung der Aminosäuren. Auf 16 g N wurden im Durchschnitt (Minimal- u. Maximalwerte in Klammern) in % gefunden: *Arginin* 4,3 (3,1—5,3); *Histidin* 2,8 (2,3—3,1); *Lysin* 7,5 (6,7—8,1); *Tyrosin* 3,6 (3,4—3,7); *Tryptophan* 1,3 (1,2—1,5); *Phenylalanin* 4,1 (2,9—4,6); *Cystin* 1,0 (0,9 bis 1,1); *Methionin* 2,7 (2,6—2,8); *Theonin* 5,5 (5,1—6,0); *Leucin* 7,4 (6,1—8,5); *Isoleucin* 5,9 (5,5—6,2); *Valin* 5,0 (4,6—5,9). — Die für *Cystin* erhaltenen Werte liegen höher als die von FINK u. JUST (C. 1939. I. 3001) erhaltenen Werte. Im Anschluß daran wird den Angaben von HOCK u. FINK (C. 1943. II. 242; s. auch C. 1946. I. 230) über die Not-

wendigkeit der Erhöhung des Nährwertes von Hefe durch Zusatz von Cystin die gegen-
teilige Angabe von KLOSE u. FEVOLD (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 56. [1944.] 98) entgegen-
gehalten; die letztgenannten Autoren halten dagegen den Zusatz von *Methionin* für wichtig.
Im übrigen wird betont, daß Hefe niemals als alleinige Eiweißquelle verwendet wird,
sondern nur als Ergänzung. Demnach haben Fütterungsverss. mit Hefe allein nur geringe
Bedeutung. Jedoch kann man den Nährwert der Cerealien hinsichtlich des Proteins durch
Hefe auf den von Casein bringen. (Arch. Biochemistry 7. 313—21. Juni/Aug. 1945.
New York, Med. Coll., Flower and Fifth Avenue Hosp.) HESSE. 4270

J. Bonner, A. Sandoval, Y. W. Tang und L. Zechmeister, *Änderungen in der Poly-
synthese, bewirkt durch eine Mutation bei einer roten Hefe (Rhodotorula rubra)*. Die Behand-
lung von *Rhodotorula rubra* mit UV führte zu Mutanten, welche sich in der sichtbaren
Farbe zwischen tiefrot u. farblos u. im chromatograph. ermittelten Geh. an Pigmenten
unterschieden. Die gefärbten Mutanten enthielten: *Torulin*, γ -*Carotin*, β -*Carotin* sowie
ein nichtidentifiziertes Pigment. Alle pigmentierten Mutanten enthielten *Phytofluven*, ein
farbloses, stark fluoreszierendes Polyen, möglicherweise eine Vorstufe der Carotinoide.
(Arch. Biochemistry 10. 113—23. 1946. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol.)
HESSE. 4270

Paul R. Burkholder, *Einfluß einiger Umweltfaktoren auf die Bildung von Riboflavin
durch eine Hefe*. Untersucht wurde *Candida guilliermondii* auf ihre Fähigkeit zur Bldg.
von Vitamin B₂ (I) (vgl. Proc. nat. Acad. Sci. USA 29. [1943.] 166) in synthet. Nährmedien.
Die Ausbeute an Hefe war unabhängig von der verwendeten Menge Impfmateriale, aber
die Ausbeute an I sank, wenn Mengen von mehr als 12 mg feuchte Hefe je 100 ml ein-
geimpft wurden. Röhren fördert Wachstum der Hefe u. Synth. von I sehr. In Medien mit
Arabinose, Galaktose, Inulin, Maltose, Sorbose oder Xylose wächst die Hefe gut; aber die
Ausbeuten an I sind schlecht. Wachstum wie Ausbeute an I sind befriedigend bei Ggw.
von *Glucose*, *Mannose*, *Fructose* bzw. *Saccharose*. Zusatz von Galaktose zu Medien mit
Glucose fördert etwas das Wachstum, verringert aber die Ausbeute an I. Von den unter-
suchten N-Verbb. gibt eine Kombination von *Asparagin* + *Glykokoll* zusammen mit
Ammoniumsulfat die besten Ausbeuten an I auf billige Weise. Noch ein wenig höhere Aus-
beuten werden mit *Asparagin* + *dl-Methionin* erhalten. (Arch. Biochemistry 3. 121—23.
Okt./Dez. 1943. New Haven, Conn., Yale Univ.) HESSE. 4270

Karl Dittmer, Vincent du Vigneaud, Paul György und Catharine S. Rose, *Unter-
suchung über Biotinsulfon*. *Biotinsulfon* (I), erhalten durch Oxydation des S im Biotin
(HOFMANN, MELVILLE u. DU VIGNEAUD, C. 1942. II. 1698), fördert zwar das Wachstum
von *Saccharomyces cerevisiae*, jedoch nur bis zu einem Punkt, der nur $\frac{1}{3}$ des mit *Biotin* (II)
erreichten Maximums darstellt. — I ist überhaupt unwirksam, wenn *Asparaginsäure* fehlt.
Diese kann nicht durch *Asparagin* ersetzt werden. — *Avidin* (III) (EAKIN, SNELL u.
WILLIAMS, C. 1942. I. 2407) verhindert die Wrkg. von I. Überschuß von I macht II frei
aus dem III-II-Komplex in III-Präpp. aus getrocknetem u. aus frischem Eiweiß. — Eine
Meth. zur Best. von III wird beschrieben. (Arch. Biochemistry 4. 229—42. 1944. New York
City, Cornell Univ., u. Cleveland, Western Reserve Univ.) HESSE. 4270

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

Sigrid Hansen und Wilhelm Schwartz, *Untersuchungen über die Einwirkung von ultra-
kurzen Wellen auf Mikroorganismen*. 2. Mitt. (Vgl. C. 1946. I. 985.) Verss. mit der Beein-
flussung von Bakterien im Kondensatorfeld gedämpfter u. ungedämpfter elektr. Wellen
im Metergebiet ergaben keine eindeutigen quantitativen Befunde. Bes. wird der Einfl.
meteorolog. Bedingungen festgestellt, ohne daß dabei bestimmte Gesetzmäßigkeiten zu
ermitteln waren. (Arch. Mikrobiol. 13. 219—49. 1943. Karlsruhe, TH, Botan.-Mikrobiol.
Inst.) REUSSE. 4300

Horst Bartel, *Verfahren zur Rückgewinnung des Agar-Agar aus gebrauchten Nährböden*.
Gebrauchte Agarnährböden werden in 1% *Rohchloramin* (HEYDEN) verbracht. Die Keim-
tötung ist nach 2—3 Tagen erreicht. Bei gefärbten Nährböden ist u. U. Erneuerung der
Desinfektionslg. erforderlich, um die gleichzeitig stattfindende Bleichung zu Ende zu
führen. Nach Waschen in fließendem W. wird unter Gewichtskontrolle oder durch Trocken-
best. in freihängenden Säcken getrocknet. Der Gewichtsverlust muß bei gewöhnlichen
Nährböden 25%, bei DRIGALSKI- oder GASSNER-Nährböden 40% betragen. (Zbl.
Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 150. 336—44. 8/9. 1943.)
LOCH. 4310

Elisabeth Galle, *Kriegswirtschaftlich bedingte Änderungen in der Herstellung unserer
Bakteriennährböden*. Das bei der Herst. von CLAUBERG-Nährböden verwendete Glycerolat
(1 Teil Glycerin, 2 Teile Blut) wird bei Verwendung von unsterilem Blut durch 1 Teil
Chlf. + 10 Teile Blut, bei sterilem Blut durch 0,5 Teile Ae. + 10 Teile Blut ersetzt. Das

Verf. zur Rückgewinnung von Agar ist mit dem von BARTEL (s. vorst. Ref.) identisch. (Zbl. Bakteriöl., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 150. 345—48. 8/9. 1943. Breslau, Staatl. Med.-Unters.-Amt.) LOCH. 4310

M. Seelemann und A. Meyer, *Zur Frage des Ersatzes von Nähragar durch Hefeextrakt-agar und zur Eignung des sogenannten rückgewonnenen Agars zur Bakterienzüchtung*. Hefeextraktagar eignet sich nur für weniger anspruchsvolle Bakterien (Coli, Paratyphus, Enterokokken, einige Milchsäurestreptokokken u. Staphylokokken). Für empfindlichere Keime ist Fleischbouillonagar notwendig. (Zbl. Bakteriöl., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 150. 349—52. 8/9. 1943. Kiel, Inst. für Milchhygiene.) LOCH. 4310

M. Philippe und P. Bosq, *Bemerkungen über die Denaturierung der Proteine*. Die Denaturierung der Proteine spielt für die Qualität der Diphtherieantitoxine eine große Rolle. Bei der Herst. der Nährböden (Fleischbrühe) dürfen bestimmte Temp. nicht überschritten werden, um therm. Schädigungen auf ein Mindestmaß zu beschränken. Die Sterilisation soll bei 105—108°, die pept. Hydrolyse bei 47—48° u. die Klärung des Hydrolysates bei 90° vorgenommen werden. Das verwendete Fleisch soll höchstens 48—72 Std. abgehangen sein. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 290—92. Mai 1943. Inst. Pasteur.) LOCH. 4310

J. Kofinek, *Über die biotisierten Ersatzmedien zur Pneumokokkenkultur*. Gewöhnliche Rindfleischbrühe, auf der Pneumokokken schlecht oder gar nicht wachsen, wird für die Kultur geeignet, wenn man ihr Mohrrüben oder Hefe oder noch besser beide zusetzt. Auf einem festen Nährboden aus Mohrrüben, Hefe u. einem neutralisierten Extrakt aus Kartoffeln mit 1½% Agar sowie Spuren Dextrose u. Saccharose wachsen Pneumokokken deutlich; durch Zusatz von 10% Blut wird er dem üblichen Peptonfleischwassermedium gleichwertig. (Zbl. Bakteriöl. Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. II. 104. 19—22. 28/7. 1941. Prag.) RUELIUS. 4310

S. Orla-Jensen und M. Mogensen, *Über das Vergärungsvermögen einiger pathogener Streptokokken*. Einleitend wird festgestellt, daß keine scharfe Grenze zwischen pathogenen u. nichtpathogenen Streptokokken (I) besteht. Vff. haben zur Unterscheidung zwischen pathogenen u. nichtpathogenen I ein von der Virulenz der Bakterien unabhängiges Merkmal gefunden, nämlich das Wachstum auf Hefeautolysat mit 1% N u. 1% Traubenzucker, auf dem nur die saprophyt. Milchsäurebakterien u. *Sc. mastaditis* wachsen. Da die typenspezif. Antigene der I bei der Züchtung im künstlichen Substrat ganz oder teilweise verloren gehen können, sind die serolog. Rkk. kein Haupteinteilungsmittel für pathogene I. Da Vff. bei der Aufstellung der Systematik der saprophyt. I gute Resultate mittels des Gärungsvermögens u. anderer Eigg. erzielt haben, sollen zur Systematik der pathogenen I die gleichen Eigg. herangezogen werden. Das Vergärungsvermögen für eine große Anzahl Kohlenhydrate sowie die aus diesen u. einigen anderen Substraten gebildete Säuremenge von vielen I der serolog. A-, C-, E- u. G-Gruppe u. von 63 Pneumokokkenstämmen wird in Tabellen angegeben. (Zbl. Bakteriöl., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. II. 106. 145—67. 28/12. 1943. Kopenhagen, TH, Biotechn.-Chem. Labor.) RUELIUS. 4320

Wilhelm Bucksteeg, *Über den Einfluß und die Wirkungsweise von Toluol auf Bakterienzellen*. Die Giftwrg. des Toluols (I) auf *Cytophaga globulosa*, *Cytophaga rosea* u. *Cellovibrio fulva* wurde untersucht bei ständiger Durchlüftung u. ohne Lüftererneuerung während der I-Einwirkung. In letzterem Falle waren die Einwirkungszeiten, die zu einer Hemmung bzw. Abtötung der Bakterien führten, bedeutend kürzer. *Azotobacter chroococcum* erwies sich gegen I resistenter als die genannten Cellulosezersetzer. (Zbl. Bakteriöl., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. II. 105. 209—13. 1/10. 1942. Ruhrverband Essen.) RUELIUS. 4330

Otto Schales und Anne M. Suthon, *Die Hemmung des Bakterienwachstums durch Dibromsalicyl*. Die Befunde von KUHN u. Mitarbeitern (vgl. KUHN, BIRKOFER u. MÖLLER, C. 1944. I. 928) wurden bestätigt. Für die vollständige Hemmung in vitro waren an *Dibromsalicyl* (I) erforderlich: bei *Staphylococcus aureus* 0,15 mg/100 cm, bei *B. mycoides* (resistent gegen Penicillin) u. *B. subtilis* 0,2 mg/100 cm, bei einem Stamm von *Strept. viridans* (resistent gegen 50 mg/100 cm Sulfadiazin u. 5 E Penicillin/100 cm) 1 mg/100 cm, bei *E. coli* 11,6 mg/100 cm. Die bakteriostatische Wirksamkeit wird durch Albumin aufgehoben. I versagte daher bei intravenöser Injektion. Es ist in vivo nur lokal in Substanz mit Erfolg anwendbar. Die Toxizität ist gering. Weiße Ratten vertrugen 200 mg/kg intravenös ohne tox. Symptome. (Arch. Biochemistry 11. 397—404. Nov. 1946. New Orleans, Alton Ochsner Med. Found.) OHLE. 4330

M. Hansens, *Die antiseptische Aktivität von Hopfen*. Es wurde die Hemmwrg. von 1%ig. Abkochungen verschied. Hopfensorten (*Fuggles Kent*, *Hallertau A u. B*, *Tettwang*, *Goldings Poperinghe*) in W. u. in Phosphatpufferlg. (I) (pH 6,7—6,8) auf die Keimung von *B. subtilis*-Sporen in gepuffertem Glucosebouillon im Vgl. zu Phenolverdünnungen unter-

sucht. Der p_H -Wert beeinflusst die Herauslösung der Hopfenbittersäuren. Die wss. Infuse zeigten bei höheren Werten ($p_H = 6,4$) größere antisept. Wrkg. als bei niederen u. die mit I hergestellten die höchste Aktivität. (Fermentatio [Gand] 1946. 99—106. Juli/Sept. Gand, Univ., u. Inst. Sup. des Fermentations.) K. MAIER. 4330

E. Lasfargues, A. Delaunay und R. Vendrely, *Eine in Gewebekultur beobachtete Chemotaxis von Makrophagen*. In einer Makrophagenkultur (aus Meerschweinchenleber), die zufällig durch ein kokkenähnliches, unbewegliches Bakterium (I) verunreinigt war, wurde eine Phagenwanderung zu I u. anschließend Phagocytose beobachtet. I verflüssigt Gelatine, vergärt Glucose, Saccharose u. Lactose, ist völlig apathogen (Maus, Meerschweinchen) u. bildet kein Nekrose erzeugendes Toxin. Aus einem I-Autolysat wurden die Nucleoproteine isoliert u. die niedermol. Verbb. abgetrennt. Diese Substanzen, an Gipsstückchen oder Papier adsorbiert, lösen wie I selbst bei den Phagocyten die Erscheinung der Chemotaxis aus. Diese Befunde können vielleicht zum Verständnis der Genese der Entzündungs-Rkk. beitragen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 139. 1059—60. Dez. 1945. Inst. Pasteur, Annexe de Garches.) K. MAIER. 4350

H. C. R. Simons, *Kritische Beiträge zur parasitologischen Feindiagnostik von Blutparasiten unter Berücksichtigung der neuen Thedanblau-Methoden*. Vf. berichtet über weitere Verbesserungen der Saponin (I)-Methylenblau (II)-Meth. zur Feindiagnostik von Blutparasiten durch Herst. der Thedanblau-Lsgg. T. 3 u. T. 5. Diese stellen nochakt., stabilisierte, tropfenfeste Additionsprodd. aus bes. wirksamen I + II dar. T. 3 u. T. 5 bewirken nahezu momentan Hämolyse unter gleichzeitiger postvitaler Blaufärbung der Parasiten, Leuko- u. Retikuloeyten. Beschreibung der Herst. gefärbter Natiopräp. von Trypanosomen, Spirochäten (A), Leptospiren (B) u. Plasmodien, bes. Halbmonden; native Leuchtbilder von A u. B; Fehlerquellen durch Pseudospiochäten. (Schweiz. med. Wschr. 76. 992—94. 28/9. 1946. Zürich.) K. MAIER. 4350

E. F. W. Mackenzie und E. Windle Taylor, *Eine Untersuchung des Vi-Agglutinationstestes zur Aufdeckung von Typhusträgern*. (J. of Hyg. 44. 31—36. Jan. 1945. Metropolitan Water Board, Labor.) JUNKMANN. 4370

Kinichiro Sakaguchi, Toshinobu Asai und Hirohisa Munekata, *Über die Chemie der Säurebildung durch Rhizopusarten*. Bei der Vergärung von Glucose (I) bildet der Rhizopus-Stamm G 34 Fumarsäure (II), während der Stamm G 36 l-Milchsäure (III) produziert. Auf Nährböden, die Äthanol oder Natriumacetat als einzige C-Quelle enthalten, bilden jedoch beide Stämme II u. keine III. Bei der Vergärung von Natriumacetat sowie von I durch beide Stämme entstehen außerdem größere Mengen Äthanol. (Zbl. Bakteriöl., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. II 105. 161—65. 10/9. 1942. Tokio, Univ., Agriculturnchem. Labor.) RUELIIUS. 4380

Robert F. Witter und Elmer Stotz, *Fettbildung in Fungus Lycopersici*. Die Unters. werden unter dem Gesichtspunkt ausgeführt, den Vorgang der Fettbldg., wie er sich beim Wachstum in unübersichtlicher Weise vollzieht, von demjenigen der Umwandlung von Glucose in Fett zu unterscheiden. Zu diesem Zweck wird von *F. Lycopersici* zunächst im Nährsubstrat ein fettarmes Mycel herangezogen (Wachstumsphase), das anschließend nach gründlichem Auswaschen in eine gepufferte N-freie Glucoselsg. (16%ig; $p_H = 2-9$) übertragen wird, in der prakt. kein Wachstum (gemessen durch den KJELDAHL-N, bezogen auf Trockenmasse), sondern nur Fettbldg. erfolgt (Umwandlungsphase); die Verss. werden in stehender wie auch in geschüttelter Kultur ausgeführt u. der ursprüngliche Fett- u. N-Geh. des fettarmen Mycels in Rechnung gestellt. Als am günstigsten erweist sich für die Fettbldg. ein anfängliches p_H von 7—8. Die Bldg. von erheblichen Mengen an Fett, ohne daß ein in Betracht kommendes Wachstum stattgefunden hat, zeigt das getrennte Nebeneinander einer Fettbldg. beim Wachstum u. durch biol. Umwandlung von Glucose.—Zur Ermittlung der Gesamtfettsäuren des Mycels wird eine Mikroarbeitsweise entwickelt. (Arch. Biochemistry 9. 331—39. Jan/März 1946. Geneva, N. Y., Cornell Univ., New York State Agric. Exp. Stat., Div. of Food Sci. and Technol.) TÄUFEL. 4380

E₄. Pflanzenchemie. Pflanzenphysiologie. Pflanzenpathologie.

Harold H. Strain und Winston M. Manning, *Vorkommen und gegenseitige Umwandlung verschiedener Fucoxanthine*. Es wird erstmalig über das natürliche Vork. verschied. stereoisomier Carotinoidfarbstoffe berichtet. Durch Extraktion von Braunalgen (Phaeophyceae) u. Diatomeen (*Nitzschia closterium*) u. Adsorption an Puderzucker konnten mindestens 3 raumisomere Fucoxanthine (a, b u. c) nachgewiesen werden. a macht $\frac{9}{10}$ der Gesamtmenge aus. Die gegenseitige Umwandlung erfolgt langsam bei niederen, rasch bei höheren Temp. (in A. bei 20° u. 76°) u. durch Jod u. Dimethylanilin (I) in Petroläther. Säuren oder Jod mit wenig bzw. ohne I führen zur Bldg. weiterer Farbstoffe. Die Absorptionsmaxima der 3 Isomeren wurden bestimmt (a: γ_{max} 452m μ ; b: 445 m μ ; c: 446 m μ

in Alkohol). (J. Amer. chem. Soc. 64. 1235. Mai 1942. Stanford, Univ. of California, u. Carnegie Inst. of Washington, Div. of Plant Biol.) GRALHEER. 4420

R. F. Hunter, A. D. Scott und N. E. Williams, *Palmölarotinoide*. 3. Mitt. *Prüfung der Lipoidpigmente in malayischem und Bissao-Palmöl*. (2. vgl. C. 1943. II. 89.) Das auf den Malaiischen Inseln gewonnene Palmöl ist viel heller gefärbt als das auf der portugies. Insel Bissao gewonnene (Meth. wie in der vorangehenden Mitt.). Das malaiische Palmöl enthielt in 1500 g 2,77 g petrolätherlös. Unverseifbares. 0,516 g waren α - u. β -Carotin, außerdem wurden γ -Carotin, bestimmte Carotinoide mit einem Absorptionsmaximum bei 506 u. 478 μ in CS₂ u. bei 486 u. 456 μ in Chlf. u. Xanthophylle mit einem Lutein u. Neolutein ähnlichen Absorptionsspektrum isoliert. Das Bissao-Öl lieferte neben viel α - u. β -Carotin im Unverseifbaren *Lycopin*, *Neolycopin* u. γ -Carotin. (Biochemie. J. 38. 209—11. 1944. Port Sunlight, Lever Brothers & Unilever Ltd.) JUNKMANN. 4420

R. F. Hunter und A. D. Scott, *Palmölarotinoide*. 4. Mitt. *Das Verhältnis von α - zu β -Carotin in unreifen und reifen Palmölen und ein Versuch der Umwandlung von α - und β -Carotin*. (3. vgl. vorst. Ref.) Das Verhältnis von α - zu β -Carotin war in reifen u. unreifen Früchten derselben Bäume von verschied. Palmenarten prakt. das gleiche. Eine Umlagerung von β - in α -Carotin u. umgekehrt durch Behandlung mit Natriumpropylat in Propanol gelang nicht. (Biochemie. J. 38. 211—13. 1944.) JUNKMANN. 4420

Adolf Wenusch, *Über wasserdampfvlüchtige Stoffe der Tabaksamen*. Bei der Wasserdampfdest. gemahlener, mit dest. W. versetzter Tabaksamen gehen verschied. Stoffe in das Destillat über, die mit Pikrinsäure u. Pikrolonsäure krist. Verb. geben, deren Aussehen u. Verh. im Mikroschmelzpunktsapp. beschrieben werden. Einige dieser Pikrate, die sich wie *Obelin*- u. *Aletonpikrat* verhalten, scheinen ident. zu sein mit Pikraten, die aus Tabakrauch, aus Destillaten niktalkalisierter Preßsäfte frischer Tabakblätter u. aus den beim bakteriellen Abbau des Nicotins entstandenen Bruchstücken isolieren lassen. Aus den gemahlenden Samen lassen sich die Körper jedoch verhältnismäßig einfach in größerer Menge gewinnen. Beim Obelin scheint es sich um keine einheitliche Substanz, sondern um mehrere Stoffe zu handeln, deren Pikrate Mischkristalle bilden. Diese Körper stellen möglicherweise Bausteine beim biol. Aufbau des Nicotins in der Pflanze dar. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 86. 443—49. Nov./Dez. 1943.) REITZ. 4420

Svante Suneson, *Einige Versuche über den Einfluß des Bors auf die Entwicklung und Photosynthese der Meeresalgen*. Bei der Entw. von Keimlingen der Grünalge *Ulva lactuca* zeigte sich eine fördernde Wrkg. von Bor (0,1—10 mg/Liter Nährlsg.). 100 mg B/Liter wirken schädlich. Die an Ulva ausgeführten Assimilationsverss. ergaben eine statist. gesicherte Steigerung bei 10 mg Bor, Hemmung bei 100 mg. Ähnliche Ergebnisse wurden mit der Braunalge *Fucus* erhalten. Auf die Atmung von *Fucus* hat Bor keinen Einfluß. Kungl. fysiogr. Sällsk. Lund Förh. 15. 185—97. 1945.) MOEWUS. 4455

Herbert J. Dutton, Winston M. Manning und B. M. Duggar, *Chlorophyllfluoreszenz und Energieübertragung in der Diatomee Nitzschia closterium*. Bestimmungen der Quantenausbeute an Fluoreszenzlicht an Suspensionen einer an Carotinoidpigmenten (*Fucozanthin*) bes. reichen Diatomee, *Nitzschia closterium* u. einer reinen Grünalge, *Chlorella pyrenoidosa* mit Wellenlängen von 6000, 5780, 4700 u. 4358 Å ergaben weitgehende Unabhängigkeit der Quantenausbeute von der Wellenlänge der erregenden Strahlung. Es wird daher angenommen, daß die von den Carotinoiden aufgenommene Energie auf das Chlorophyll übertragen wird, wobei an direkten Stoß, intramol. Energieübertragung in einem beide Farbstoffe enthaltendem Makromol. oder Strahlung des Carotinoidmol. mit direkter Absorption durch das Chlorophyll als Übertragungsmechanismus gedacht wird. An Lsgg. der Farbstoffgemische war eine derartige Energieübertragung nicht nachweisbar. (J. physic. Chem. 47. 308—13. April 1943. Madison, Wis., Univ., Dep. of Botany and Limnology.) JUNKMANN. 4460

J. Balansard und F. Pellisier, *Wirkung von Saponinen auf die Bildung von Chlorophyllpigment*. In Lsgg. von *Quillaya*- u. *Polygala*-Saponin ($1 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-5}$) bilden *Protococcaceen* viel intensiver gefärbte Kolonien, woraus auf eine Wrkg. auf die Chlorophyllbildg. geschlossen wird. Dieselbe Erscheinung ließ sich an Blättern von Stecklingen von *Hedera helix* var. *aurant.*, *Evonymus japonica* var. *albo-marginat.* u. *E. Japonic.* var. *latifol.* aur. nachweisen. Die optimale Verdünnung beträgt $1 \cdot 10^{-4}$. Es wird eine Beziehung zu einem Fermentmechanismus der Chlorophyllogenese angenommen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 763—76. Dez. 1943. Fac. de Méd. et de Pharmacie, Labor. d'Histoire naturelle.) LANGECKER. 4460

William Leach, *Untersuchungen über den Stoffwechsel von Getreidekörnern*. 1. Mitt. *Die Abgabe von Kohlendioxyd von Weizenkörnern während der Wasseraufnahme und Keimung*. Die Atmungsintensität (I) einzelner Weizenkörner verschied. Varietäten wird von der 6. Std. ab, nachdem sie mit W. versorgt sind, bestimmt. Bis zur 10. Std. ist I gering, dann

folgt bis zur 15. Std. eine schnelle Zunahme, der sich eine geringe Abnahme anschließt. Etwa von der 25. Std. ab ist I gleichförmig hoch. Eine Beziehung zwischen Wasseraufnahme u. den verschied. I ist nicht feststellbar. Auch 6std. Vorquellung bei 0° ändert am I-Verlauf nichts. Weizenkörner, die von Pilzen infiziert sind, haben deutlich geringere I. (Canad. J. Res., Sect. C. 20. 160—68. März 1942. Winnipeg, Univ., Dep. of Bot.)

MOEWUS. 4462

Je. R. Gontscharow, *Die mineralische Ernährung der Holzgewächse*. Die Entw. der Sämlinge von Holzgewächsen erfordert kein hohes K- u. N-, jedoch ein verhältnismäßig hohes P-Niveau, die günstigsten Resultate erhielt Vf. bei den Verhältnissen N:P₂:K u. N/2:P:K. Die Zuführung von N in 2 Portionen (2. Düngung Ende Juli) zeigte keine positive Wrkg. auf das Höhenwachstum, begünstigte jedoch die Entw. des Wurzelsyst. u. das Breitenwachstum der Pflanzen. Bei Ernährung der Sämlinge mit einem N-Überschuß enthielten diese sehr viel Nichtprotein-N im Vgl. zum Protein-N, was sich auch durch einen welken Zustand bemerkbar machte. (Доклады Всесоюзного Собрания по Физиологии Растений [Ber. Allunions-Tag. Pflanzenphysiol.] 4. 68—75. 1946. Kunzewo, Allunions-Wiss. Forschungsinst. für Forstwirtschaft.) V. PEZOLD. 4470

Harald Kylin, *Über den Zuwachs der Keimlinge von Ulva lactuca in verschiedenen Nährflüssigkeiten*. Bei Verwendung von natürlichem Seewasser aus 70 m Tiefe u. Zusatz von Nitrat, Phosphat, Eisencitrat u. Mangansulfat ergibt sich eine fördernde Wrkg. auf das Wachstum von Keimlingen der Grünalge *Ulva lactuca*, wenn außerdem 0,0001% Ascorbinsäure oder 0,0001% Heteroauxin oder 0,0001—0,000001% Aneurin zugefügt werden. (Kungl. fysiogr. Sällsk. Lund Förh. 16. 225—29. 1946.)

MOEWUS. 4480

E₅. Tierchemie. Tierphysiologie. Tierpathologie.

E. F. Scowen, *Der Stoffwechsel und die therapeutische Verwendung von Progesteron*. Etwa die Hälfte des vom Corpus luteum gebildeten Progesterons (I) oder von injiziertem I tritt im Harn als Pregnandiol (II) auf. Da bei Metropathia haemorrhagica II im Harn völlig fehlt, hat Vf. Substitutionstherapie mit I angewandt, zunächst 20 mg jeden 2. Tag, insgesamt 4 mal, bei Rückfall wiederholt, in einem Falle bis zu 7 Jahre lang. Meist tritt nach der 3. Kur viel II im Harn auf, später in n. Menge. Das peroral verwendete Anhydrooxy-I hat nur $\frac{1}{10}$ der Wrkg. gleicher Gewichtsmengen I, selbst bei Zufuhr von 1600 mg je Kur sind Rückfälle häufig, auch wenn gleichzeitig Östrogen verabreicht wird. (Proc. Roy. Soc. Med. 37. 677—79. Okt. 1944.)

R. K. MÜLLER. 4559

Ennice V. Flock und **Jesse L. Bollman**. *Die Wirkung von Diäthylstilböstrol auf die Phosphatide des Plasmas beim Hahn (Gallus domesticus)*. (Vgl. C. 1942. II. 1359.) 15 erwachsene Hähne erhielten täglich 1 mg Diäthylstilböstrol (I) /kg Körpergewicht subcutan 5 Tage lang appliziert. Der Geh. des Plasmas an Phosphatiden (II) stieg dadurch von 312 auf 1952 mg-% (Mittelwerte) 24 Std. nach der letzten Injektion. Nach Aufhören der I-Zufuhr fielen die II-Werte sehr schnell binnen weniger Tage wieder zur Norm ab. Wurde die I-Applikation 33 Tage später (6—7 Tage lang) wiederholt, so traten dieselben Steigerungen von II auf, aber in einem quantitativ noch größerem Maße. (Mittelwert 2663 mg-% 24 Std. nach der letzten Injektion.) Das Ausmaß der II-Steigerung schwankte bei den einzelnen Tieren erheblich. — An der schnellen Zunahme waren cholinhaltige Phosphatide (III) u. Kepheline (IV) gleichermaßen beteiligt, so daß sich das Verhältnis von III:IV nicht wesentlich änderte. — Vf. schließen, daß die starke Vermehrung von II im Blut offenbar einer verstärkten momentanen Synth. zugeschrieben werden muß, deren Sitz wahrscheinlich die Leber ist. (J. biol. Chemistry 144. 571—77. Aug. 1942. Rochester, Minn., Div. of Exp. Med., Mayo Foundation.)

VINCKE. 4559

S. J. Folley, *Untersuchungen über die Resorption von subcutan implantierten Hexöstroletabletten*. Hexöstrolet (I)-Tabletten zu 15, 25 oder 50 mg wurden Ratten, zu 250 mg Ratten, Meerschweinchen, Kaninchen u. Tauben, zu 500 mg Ratten u. Ziegen u. zu 1000 mg Ratten u. Rindern subcutan implantiert. Die Tabletten von 250—1000 mg Gewicht enthielten 1% Stearinsäure als Bindemittel. Wiedergabe der Resorptionskurven in zahlreichen Diagrammen. Für die Tabletten zu 250—1000 mg verliefen die Kurven 2phasig: einer kurzen Anfangsphase mit schneller Resorption folgte eine linear verlaufende Phase von viel geringerer Geschwindigkeit. Die Tabletten zu 15—50 mg ergaben dagegen nur linear verlaufende Kurven. Während der Resorptionsperiode wurden die Tabletten mit unlösl. Protein infiltriert; diese Strukturen bilden sich durch Umsetzung des Östrogens mit in der Gewebsfl. vorhandenem lösl. Protein. — Die linear verlaufenden Kurventeile geben die wahre Resorptionsrate wieder. Sie ist bei Berechnung auf mm² Tablettenoberfläche trotz der verschied. Tablettengewichte bei den verschied. Tieren prakt. konstant, vorausgesetzt, daß die Tabletten im Verhältnis zur Tiergröße nicht zu groß sind. Die Resorptionsgeschwindigkeit ist der Tablettenoberfläche proportional. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B. 132. 142—163. 26. 7. 1944. Reading, Univ., Nat. Inst. for Res. in Dairying.) VINCKE. 4559

Dan H. Moore, Louis Levin und James H. Leatham, *Die α -Globulinfraction des Serums von normalen und hypophysektomierten Ratten*. (Vgl. J. biol. Chemistry 119. [1937.] 15.) Unterr. 3 Wochen nach der an Tieren im Alter von 3 bis 4 Monaten durchgeführten Hypophysektomie. Sowohl elektrophoret. als auch chem. Aufarbeitung des Serums zeigt, daß nach Hypophysektomie bei Ratten der *Albumin-Globulin-Quotient* ansteigt unter Zunahme der Globulin- u. Abnahme der Albuminwerte. Bei n. Tieren fehlt die elektrophoret. nachweisbare α -Globulinfraction, während β - u. γ -Globulin vorhanden sind. Nach Hypophysektomie wird dagegen die α -Globulinfraction nachweisbar. Es wird erörtert, ob das Auftreten des α -Globulins mit Infektionen infolge der Operation oder mit der durch Operation ausgelösten Schilddrüseninsuffizienz zusammenhängt. (J. biol. Chemistry 153. 349—53. Mai 1944. New York, Columbia Univ., u. New Brunswick, Rutgers Univ.)

JUNKMANN. 4560

R. A. Woodbury und Raymond P. Ahlquist, *Die Hautgefäß-erweiternde Wirkung des Pitressins*. Bei Hunden führt *Pitressin* (I) zu einer vorübergehenden Mehrdurchblutung der Haut- u. Minderdurchblutung der Muskelgefäße. Die Mehrdurchblutung der Haut ist teils Folge der Blutdrucksteigerung, teils akt. Hautgefäß-erweiterung. Das Phänomen wird durch Denervierung nicht verändert. Bei Kaninchen ist es nicht nachweisbar. Beim Hund kann es nach Vorinjektion von *Adrenalin* oder nach Nervendegeneration nicht mehr nachgewiesen werden. Die Analyse dieser I-Wrkg. wurde durch Verfolgung der Blutdurchströmung der venösen O₂-Konz. am hautlosen u. n. Bein durchgeführt. Zusätzlich wurde wahrscheinlich, daß I keine Stoffwechselveränderungen bewirkt, sondern die beobachtete Variation des O₂-Verbrauchs lediglich kreislaufdynam. zustandekommt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 86. 14—21. Jan. 1946. Augusta, Geo., Univ. of Georgia, School of Med., Dep. of Pharmacol.)

JUNG. 4560

Erik Jorpes, *Über die angebliche Beziehung zwischen der Erythrocytenmembran und dem Fibrinogen*. Gegenüber der Annahme verschied. Autoren, nach der Hämolyse werde das Stromaprotein der Erythrocyten mehr oder weniger unmittelbar in Fibrinogen verwandelt, betont Vf. folgendes: Da der Aminosäuregeh. der einzelnen Plasmaproteine weitgehend verschieden ist, hat jedes Protein seine eigene spezif. Zusammensetzung. Es kann deshalb keine unmittelbare Umwandlung von Stromaprotein in Fibrinogen vor sich gehen, wenn die Erythrocyten sich auflösen u. die Erythrocytenmembranen aus dem Blut verschwinden. Außerdem übersteigt die Fibrinogenmenge, die sich während weniger Tage unter dem Einfl. der hämolytierten Blutkörperchen bildet, die Menge des bei der Hämolyse freigesetzten Stromaproteins um das sechsfache. (Acta physiol. scand. 7. 51—55. 15/2. 1944. Stockholm, Karolinska Inst., Chem. Dep.)

W. BRANDT. 4573

Marcel Florkin und Chislaine Duchateau, *Über die Aminosäuren des Blutplasmas von Insekten*. Im Blutplasma von *Dytiscus marginalis* wurden 106 mg *Amino-N*/100 cm³ gefunden. Mit den angeführten Nachweismethoden konnten Arginin, Tryptophan, Phenylalanin, Cystin u. Cystein nicht festgestellt werden, wohl aber *Histidin* (31,5 u. 35,5 mg/100 cm³) u. *Tyrosin* (117,5—168 mg/100 cm³). Diese Messungen entsprechen nur einem kleinen Teil ($\geq 8\%$) des *Amino-N*. Die Natur des Hauptteils ist noch ungeklärt. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique [5] 28. 373—76. 1942. Liège, Univ., Fac. des Sci., Labor. de Biochimie comp.)

SCHULENBURG. 4574

J. B. Proost, *Die Phosphatid- und Gesamtcholesterinkapazität des Serums und ihr Einfluß auf den Blutgerinnungsablauf*. Im höheren Alter wurde ein Anstieg der Cholesterinwerte bei einer noch stärkeren Zunahme der *Phosphatide* u. einem dabei festen Verhältnis Cholesterin/Phosphatide festgestellt. Mit steigendem Alter rückten dabei Reaktions- u. Gerinnungszeitwerte näher aneinander. Ähnliche Verhältnisse sowohl hinsichtlich der Cholesterin- u. Phosphatidwerte als auch des Gerinnungsablaufes wurden gegen Ende der Schwangerschaft u. in den ersten Wochenbetttagen beobachtet. (Acta med. scand. 116. 396 bis 407. 17/2. 1944. Utrecht, Holland, Med. Kliniken.)

J. JÜRGENS. 4574

Robert Feissly, *Untersuchungen über Prothrombin*. Nach einer Schilderung der verschied. bekannten Methoden zur Darst. von *Prothrombin* (I) beschreibt Vf. eigene diesbezügliche Verss. an Plasma, die auf der Meth. von *DOLADILHE* (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 125. [1937.] 409) zur Fraktionierung des Serums beruhen. Hierbei wurde gefunden, daß I ausschließlich an die Homoglobulinfraction gebunden ist. Proteasen sind in dieser Fraktion nicht enthalten. Die Eigg. des Homoglobulins werden ausführlich besprochen. (Schweiz. med. Wschr. 75. 696—99. 11/8. 1945. Lausanne.)

VINCKE. 4574

Leo Skurnik, *Über den A-Vitamin-, Carotin- und Riboflavingehalt der Leber*. Menschliche Lebern von Verunglückten enthielten 7000—46100 I.E. *Vitamin A* (I) u. 0,20 bis 0,53 mg *Carotin* (II) pro 100 g. Sehr niedrige I-Werte wurden bei Nierenkrankheiten, Lebercirrhosen, Alkoholvergiftungen u. Magenkrebs mit Lebermetastasen gefunden. Die Lebern von Neugeborenen u. Föten enthielten 4500—66500 I.E. I, in vielen Fällen über-

haupt kein II u. 9—67 γ Riboflavin pro 100 g. Rinderlebern enthielten 25 000—155 000 I.E. I u. 0,8—1,0 mg II, Kalbslebern 3000—15 000 I.E. I u. Spuren von II, Schweineleber ebenfalls nur Spuren von II u. 15 000—20 000 I.E. I. (Z. Vitaminforsch. 15. 68—76. Helsinki, Univ., Med.-Chem. Inst.) LOCH. 4587

Gerhard Jonsson, Anna-Lisa Obel und Knuf Sjöberg, *Skorbut als Sekundärerscheinung bei A-Avitaminose*. Es wurde erneut bewiesen, daß Ratten, die von der 3. Lebenswoche an mit synthet. Futter ernährt werden, die Fähigkeit, Vitamin C (I) zu synthetisieren, nach 7—8 Monaten noch behalten haben. Diese geht jedoch verloren, wenn sie Vitamin-A-frei ernährt werden. In dem Maße, wie sich die A-Avitaminose ausbildet, sinkt der I-Geh. im Blut u. es treten skorbut. Zahnveränderungen auf. Diese Erscheinungen können auch durch I-Verabfolgung (2 mg pro Tag oral) nicht verhindert, wohl aber zeitlich etwas verzögert werden. Bevor die skorbut. Veränderungen in Erscheinung treten, können auch rachit. Zahnveränderungen beobachtet werden, selbst dann, wenn verhältnismäßig große Vitamin-D-Dosen verabfolgt werden. Dabei ist es auch gleichgültig, ob die Ratten I erhalten oder nicht. (Z. Vitaminforsch. 15. 115—40. 1944. Stockholm, Vet.-Hochschule, Abt. für Züchtungsbiol. u. Haustierhyg.) LOCH. 4587

Bernard L. Oser, Daniel Melnick, Morton Pader, Roslyn Roth und Mona Oser, *Die Vitamin-A-Bestimmung. Beziehungen zwischen der verbesserten spektrophotometrischen, colorimetrischen und biologischen Methode*. Aus über 100 Vitamin-A (I)-Unters. wurden die Abweichungen der spektrophotometr. u. colorimetr. (nach Rk. mit SbCl₃) Werte von den biol. ermittelten bestimmt. Über die Hälfte der Proben, deren Extinktionen bei 300 u. 328 μ ein Verhältnis von 0,72 oder mehr aufwiesen, wies vom biol. Wert um über 20% ab. Dabei war es gleichgültig, ob das ganze Öl oder der unverseifbare Anteil spektrophotometriert wurde. Bei einem Verhältnis unter 0,72 war die Abweichung nur bei 4 von 22 Ölen größer als 20%. Die Best. des I-Geh. mit der CARR-PRICE-Rk. wies in allen Fällen gute Übereinstimmung mit dem biol. Test auf. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 559 bis 562. Sept. 1945. Long Island City, N. Y., Food Res. Labors., Inc.) LOCH. 4587

Leo Skurnik und Margit Hellén (Stenberg), *Über die Bestimmung und den Gehalt des A-Vitamins und Carotins in Milch und Blut*. Serum wird mit gleicher Menge 40%ig. KOH verseift, danach A. zugegeben u. mit PAe. statt Ae. ausgeschüttelt, um Carotin (I) u. Vitamin A (II) zu bestimmen. Die Bestimmungen in Milch wurden durch Alkalidigestion mit Alkoholzusatz durchgeführt. Der I- u. II-Geh. von Milch bei verschied. Fütterung wurde untersucht. Blutserum der Kühe enthielt etwas mehr II u. 50—300 mal mehr I als Milch. Längere Zeit post partum entnommene Frauenmilch enthielt 28—236 I.E. II u. 0,002 bis 0,07 mg I in 100 ml. Frühmilch war vitaminreicher. (Z. Vitaminforsch. 15. 52—68. 1944. Helsinki, Univ., Med.-Chem. Inst.) LOCH. 4587

Leonard J. Vinson und Leopold R. Cerecedo, *Wachstum, Fortpflanzung und Lactation bei über 4 Generationen gehaltenen Ratten unter Verwendung von hoch gereinigten Diäten*. Vff. ist es gelungen, 2 Stämme von Ratten bei weitgehend gereinigten Kostsätzen über 4 Generationen zu erhalten. Das Wachstum der Tiere war in jeder Generation ausgezeichnet, doch zeigte sich, daß die Mütter jeweils beträchtliche Gewichtsverluste während der Stillperiode erlitten. Die Kost war zusammengesetzt aus 30 (Teile) gereinigtem Casein, 5 Salzgemisch, 2 Rufex (α -Cellulose-Präp.) u., je nach dem Versuchszweck, in wechselnden Mengen aus Speck, Crisco, Maisöl u. Zucker. Per kg Nahrung wurden als Ergänzung zugegeben 20 mg Vitamin B₁, 20 mg Vitamin B₂, 20 mg Vitamin B₆, 40 mg Ca-Pantothenat, 500 mg Cholinchlorid, 20 mg Vitamin E, 40 mg Vitamin A u. Vitamin D-Konzentrate. Der Gewichtsverlust, welchen die Mütter während der Stillperiode erlitten, wurde nach Absetzen der Jungen rasch wieder aufgeholt. Zur Verhütung erwies sich von verschied. Ergänzungen allein Brauereihefe als erfolgreich. Die Verss. gaben aber keinen Anhaltspunkt für die Existenz eines eigentlichen Lactationsfaktors, denn es war den Müttern möglich, einen gewissen Prozentsatz der Würfe über mehrere Generationen hin zu nähren. Zweifellos zeigten aber die Verss., daß in der verarbeiteten gereinigten Kost eine lactagoge Substanz fehlt. Eine solche Substanz ist in der Hefe enthalten. Fehlt sie in der Kost, so werden zu ihrem Ersatz die Körpergewebe der Mutter herangezogen. Wenn dann der Gewebsabbau soweit fortgeschritten ist, daß ein krit. Stadium eintritt, geht die Mutter entweder zugrunde oder zerstört den Wurf. Die bei einem der beiden Rattenstämme mehrfach beobachtete Koprophagie wird auch als sehr bezeichnend dafür angesehen, daß während der Lactation ein Ernährungs-mangel bestand. (Arch. Biochemistry 3. 389—97. Okt./Dez. 1943) SCHAUBUNERT. 4587

James McGinnis, L. C. Norris und G. F. Heuser, *Unbekannte Faktoren, welche vom Huhn zur Bildung der Federpigmente gebraucht werden*. Bei Rhodeländer-Küken fehlte die n. Federpigmentierung, wenn sie mit einer Ration folgender Zus. gefüttert wurden: 66,75 (Teile) entkeimter gelber Mais, 15 Erdnußmehl, 10 gereinigtes Casein, 3 Sojaöl,

0,25 Lebertran verstärkt, 5 Salzmischung. 100 g dieser Kost enthielten weiter 300 γ Vitamin B₁, 500 γ B₂, 500 γ B₆, 700 γ Ca-Pantothemat u. 0,5 γ Glykokoll. Die Zufütterung von 0,2% Cholinchlorid (I) oder 1 γ Biotin oder beides zusammen behob den Schaden nicht, wohl tat dies aber die Zugabe von 5% getrockneter Bierhefe. Heilverss. bei den weißfedrigen Tieren gelangen mit I nicht, wohl aber mit Trockenhefe, nach welcher neue Federn n. rot gefärbt waren. Ältere Federn färbten sich in den proximalen Teilen rot, während die distalen Teile, die schon gewachsen waren, bevor die Kühen Hefe erhielten, weiß blieben. Die Wrkg. der Hefe beruhte weder auf einem Ausgleich des Mangels an Pantothensäure, die in der Kost genügend vorhanden war, noch des Mangels an Biotin, dessen intramuskuläre Injektion ohne Einfl. war. (J. biol. Chemistry 145. 341—42. Sept. 1942.)

SCHEUNERT. 4587

L. Strauß, *Die Trigemini-Neuralgie und ihre Behandlung*. Ein Patient, der an durch Gicht bedingter Trigemini-Neuralgie litt, wurde nach laufender Zuführung des *Vitamin-B-Komplexes* neben Gichtdiät geheilt. (Schweiz. med. Wschr. 76. 657. 20/7. 1946. New York.)

RUHNKE. 4587

W. F. Quackenbush, H. Steenbock und Blanche R. Platz, *Die Unspezifität von Vitamin B₁ für die Fettsynthese*. Frühere Tierverss. haben zu der Annahme geführt, daß Vitamin B₁ (I) an der Fettsäuresynth. beteiligt ist. Da aber damals nicht festgestellt worden war, ob bei den Versuchstieren Mangel an anderen Faktoren als I bestand, mußte die Frage geprüft werden, ob die festgestellte Zunahme des Fettgeh. tatsächlich als eine spezif. I-Wrkg. aufgefaßt werden darf. Es zeigte sich nun bei neuen Verss. an Ratten, daß I starke Fettverluste bei den Tieren bei Mangel an anderen B-Vitaminen nicht zu verhindern vermag. I erwies sich auch nicht wirksamer als andere B-Vitamine bei der Erzeugung von Fettsatz. Die Wiederherstellung einer n. Fettsynth. durch Vitaminzulagen ist offensichtlich von der Vollständigkeit abhängig, in welcher die fehlenden Faktoren in den Körpergeweben sowohl als in der Kost enthalten sind. (J. biol. Chemistry 145. 163—67. Sept. 1942.)

SCHEUNERT. 4587

Guy M. Everett, *Beobachtungen über das Verhalten und die neurophysiologischen Erscheinungen bei Katzen mit akutem Thiaminmangel*. Durch entsprechende Fütterung wurde bei Katzen ein typ. *Thiamin*-Mangel hervorgerufen. Im ersten Stadium tritt Appetitlosigkeit auf, das zweite Stadium ist durch neurolog. Erscheinungen charakterisiert, im Endstadium stirbt das Tier nach Hinfälligkeit in 1—2 Tagen. Der Ausfall der klin. Reflexe wird beschrieben. (Amer. J. Physiol. 141. 439—48. 1/6. 1944. Baltimore, Univ. of Maryland, Med. School, Dep. of Physiol.)

LOCH. 4587

P. B. Pearson, M. K. Sheybani und H. Schmidt, *Riboflavin in der Ernährung des Pferdes*. An Shetlandponies wurde eine *Vitamin-B₂*(I)-arme Kost verabreicht, welche aus getrockneter Rübenmasse, Mais gemahlen, gereinigtem Casein u. Dicalciumphosphat bestand. NaCl stand zur Verfügung. In wöchentlichen Zwischenräumen wurden *Vitamin-A* u. *-D*-Konzentrate verabreicht, u. wechselnde Mengen von *Ca-Pantothemat* waren in der Ration enthalten. Der I-Geh. dieser Kost betrug 0,08 mg/100 g. Durch Zugabe von Hefe oder reinem I wurden 3 weitere Kostsätze mit I angereichert, so daß sie 0,33 mg, 0,36 mg u. 1,18 mg I in 100 g enthielten. Zur Feststellung des I-Bedarfs wurde die Ausscheidung des I im Harn festgestellt u. der Geh. im Blut ermittelt. Bei einer täglichen Aufnahme von 44 γ I je kg Körpergewicht wurde unter den gewählten Bedingungen der Bedarf der Tiere ausreichend gedeckt. Es ergab sich weiter, daß die I-Ausscheidung im Harn eng mit der I-Aufnahme in Verbindung steht. Bei der niedrigsten I-Zufuhr, welche 9,4 γ /kg Körpergewicht betrug, wurden weniger als 0,03 mg I per Tag ausgeschieden. Mit einer ausreichenden Zufuhr betrug die Ausscheidung durchschnittlich 1,5 mg täglich. Mit höheren Einnahmen stieg sie beträchtlich an. Der I-Geh. des Pferdeblutes stand in keinerlei Beziehungen zur I-Aufnahme. (Arch. Biochemistry 3. 467—74. Okt./Dez. 1943.)

SCHEUNERT. 4587

H. F. Fraser, N. H. Topping und H. Isbell, *Die bakteriologische Bestimmung von Riboflavin in Urin und Geweben von normalen und Mangelhunden und -ratten*. Die von SNELL u. STRONG angegebene mikrobiol. *Riboflavin* (I)-Best. (C. 1939. II. 3137) mittels *Lactobacillus casei* wurde zur I-Best. in Urin u. Organen von n. u. I-Mangelhunden u. -ratten verwendet. Letztere zeigen gegenüber n. oder mit einer durch I ergänzten Grunddiät ernährten Tieren eine deutliche Verminderung des I-Geh. des Urins. Der Rückgang des I-Geh. wird vor dem Auftreten von I-Mangelsymptomen beobachtet. Ebenso ist bei Mangeltieren der I-Geh. verschied. Organe u. Gewebe gegenüber n. ernährten Kontrolltieren verringert. (Publ. Health Rep. 55. 280—89. Febr. 1940. United States Publ. Health Service, National Inst. of Health.)

K. MATER. 4587

W. Neuweiler, *Über die Versorgung des fötalen Organismus mit Nicotinsäure*. Nicotinsäure (I) wird von der Placenta nicht gespeichert, sondern rasch an den fötalen Kreislauf

abgegeben. Das Blut der Mutter enthielt 311 γ -%, das fötale 329 γ -%. Leber u. Herz des Fötus enthielten 780—3560 γ -% I. (Z. Vitaminforsch. 15. 76—82. 1944. Bern, Univ., Frauenkl.) LOCH. 4587

Melvin Hochberg, Daniel Melniek und Bernard L. Oser, *Chemische Bestimmung und Harnausscheidung des Stoffwechselproduktes N¹-Methylnicotinamid*. Es wird eine neue Meth. zur chem. Best. von N¹-Methylnicotinamid (I) beschrieben. Hierbei wird I in einer Säule von aktiviertem Zeolith adsorbiert, mit KCl eluiert, das Eluat mit Alkali behandelt u. nach Eintreten der stärksten Fluorescenz in Butanol die Messung in einem Fluorometer durch Vgl. mit einer gleichbehandelten Standardlg. vorgenommen. 8 n. Versuchspersonen, welche eine vollwertige Kost mit 23 mg Nicotinsäure täglich erhielten, schieden in 24 Std. zwischen 3,1—8 mg I, berechnet als Nicotinsäureamid, aus. Die durchschnittliche Ausscheidung betrug 24% der Einnahme. (J. biol. Chemistry 158. 265—78. 1945.) SCHEUNERT. 4587

E. Glanzmann, *Die frühinfantile diffuse Hirnsklerose (Typus Krabbe) und ihre Behandlung mit Vitamin B₆*. Vt. gibt eine Charakteristik der frühinfantilen diffusen Hirnsklerose u. beschreibt dann 2 Fälle, in denen Vitamin B₆ (I) eine beruhigende Wrkg. auf Psyche u. Decerebrationsstarre ausübte. In einem Falle lag eine schwere Hirnmißbildg. vor. Es scheint, daß I auf den Fettstoffwechsel einwirkt u. die Ernährung der Glia mit Lipiden sichergestellt hat. (Z. Vitaminforsch. 15. 140—68. 1944. Bern, Univ., Kinderkl.) LOCH. 4587

Elmer B. Brown, Albert F. Bina und James M. Thomas, *Die Verwendung von diazotiertem p-Aminoacetophenon bei der Bestimmung von Vitamin B₆ (Pyridoxin)*. Vff. beschreiben eine neue Diazo-Rk. unter Verwendung von p-Aminoacetophenon zur Best. von Vitamin B₆. Ein synthet. Harz (Amberlite IR-4) kann bei dieser neuen Meth. zur Entfernung von störenden Prodd. verwendet werden u. vereinfacht wesentlich die Reinigung von Extrakten. Die benötigten 8 verschied. Reagenzien, das Vorgehen zur Entw. der gelben Farbe, die fluorometr. Messung u. der Aufschluß der zu prüfenden Prodd. werden genau beschrieben. Die Übereinstimmung der Ergebnisse mit denen der älteren Sulfanilsäuremeth. (C. 1940. II. 1522) ist sehr gut. (J. biol. Chemistry 158. 455—61. April 1945.) SCHEUNERT. 4587

L. E. Carpenter und F. M. Strong, *Die Bestimmung von Pyridoxin und Pseudopyridoxin*. Verschied. mikrobiol. Methoden zur Pyridoxin (I)-Best. mit Hilfe von *Neurospora sitophila*, *Lactobacillus casei* u. Hefe werden beschrieben u. ihre Brauchbarkeit untereinander verglichen. Gleichzeitig wurden Methoden zur Best. von Pseudopyridoxin (II) (SNELL u. Mitarbeiter, C. 1943. I. 533) geprüft u. einige Anhaltspunkte für die chem. Konst. dieser Stoffe gewonnen. Die Neurosporameth. gibt ähnliche Werte wie die des biol. Nachw. mit Ratten, weist aber schwankende Ergebnisse auf u. bedarf deshalb noch weiteren Studiums. *L. casei* reagiert sowohl auf I als auf II u. ist vermutlich auch noch von anderen unbekanntem N-Stoffen abhängig. Seine Verwendung ist deshalb für die I-Best. in biol. Material ungeeignet. Der Vgl. zwischen der Hefe- u. der Rattenmeth. ergab gute Übereinstimmung. Die Hefemeth. erscheint als die zur Zeit beste mikrobiol. Nachweismeth. von I. (Arch. Biochemistry 3. 375—88. Okt./Dez. 1943.) SCHEUNERT. 4587

W. A. Krehl und C. A. Elvehjem, *Die Wichtigkeit von Folsäure in Rationen mit geringem Nicotinsäuregehalt*. Junge Bastardhunde wurden im Alter von 6—8 Wochen auf eine Nicotinsäure (I)-arme synthet. Ration gesetzt, u. das Auftreten von schweren I-Mangelsymptomen wurde abgewartet. Solche waren beträchtlicher Gewichtsverlust, Anorexie, Entzündungen der Mundhöhle u. blutiger Durchfall. Diese Erscheinungen traten innerhalb von 32—49 Tagen auf. Wurden dann 25 mg oder (in 2 Fällen) 50 mg I per os verabreicht, so trat nur ein sehr geringer Erfolg ein mit baldiger erneuter Verschlimmerung. Meist trat der Tod trotz der I-Gaben ein. Wenn aber die Grundration mit einem Folsäurekonzentrat, welches aus Leber hergestellt worden war, ergänzt u. im übrigen der Vers. in gleicher Weise durchgeführt wurde, so reagierten die Tiere sofort u. nachhaltig auf die I-Zufuhr u. konnten bei späteren Verss. nochmals verwendet werden. (J. biol. Chemistry 158. 173—79. 1945.) SCHEUNERT. 4587

Keatha Krueger und W. H. Peterson, *Die Reaktion von Lactobacillus casei und Streptococcus faecalis auf Vitamin B₆ und Thymin*. Aus Hefe u. aus Leber isoliertes Vitamin B₆ (I) äußerte auf *Lactobacillus casei* (a) Nr. 7469 u. *Streptococcus faecalis* (b) Nr. 8043 gleiche Wrkg. Zur Ernährung von a) kann Thymin I nicht völlig ersetzen, wohl aber ist es dazu bei b) in der Lage. Schon so geringe Mengen wie 1 γ Thymin vermögen das Wachstumsergebnis zu beeinflussen u. können zu Irrtümern Anlaß geben. Bei Prüfung mit a) in 2 verschied. Nährböden enthielt WILSONS Leberfraktion B 12 γ /g I, bei Prüfung mit b) nur 9,6 γ /g I. In Difco-Hefeextrakt wurden mit a) 1,6 γ /g u. mit b) 1,4 γ /g gefunden. Mit 0,5% hydrolysiertem Casein wurden aber nicht genug Aminosäuren zugeführt, um

optimale Wachstumswrkg. auf a) bei I-Best. zu erzielen. (J. biol. Chemistry 158. 145—56. 1945.)

SCHEUNERT. 4587

Arthur Kornberg, Floyd S. Daft und W. H. Sebrell, *Granulocytopenie und Anämie bei Riboflavinmangelratten und Behandlung mit L. casei-Faktor (Folsäure) und Riboflavin*. Bei Fütterung einer Riboflavin (I)-freien Kost trat bei 80 von 167 Ratten Granulocytopenie auf. Zugabe von krist. L. casei-Faktor (Folsäure) (II) behob diesen Mangel bei 30 von 33 Ratten, während I-Zugabe allein nur bei 6 von 28 Ratten zum Erfolge führte. Die gleiche Mangelerscheinung trat in einem hohen Prozentsatz auch bei mit I gefütterten Ratten auf, wenn diese paarweise mit ihren Wurfgeschwistern, welche I nicht erhielten, gefüttert wurden. Auch hier war II wirksam. Anämie wurde in 47 von 167 Ratten bei der I-Mangelkost beobachtet, aber I heilte hier nur in 10 von 17 Fällen u. war bei dem Rest ohne Wrkg. Auch II versagte bei 7 in dieser Richtung untersuchten Ratten. (Arch. Biochemistry 8 431—37. Okt./Dez. 1945.)

SCHEUNERT. 4587

Edward Nielsen und C. A. Elvehjem, *Die wachstumsfördernde Wirkung von Folsäure und Biotin bei mit Succinylsulfathiazol gefütterten Ratten*. Succinylsulfathiazol (I) hemmt im gleichen Ausmaß wie Sulfaguanidin das Wachstum von Ratten, die bei synthet. Kost gehalten werden. Diese enthielt in %: Zucker 72, Casein 18, Maisöl 5, Salzgemisch 4, I 1; dazu auf 1 kg dieser Kost 1 g Cholinhydrochlorid. Täglich erfolgte individuelle Zufütterung von 20 γ Vitamin B₁, 20 γ B₂, 25 γ B₆, 100 γ Ca-Pantothenat u. wöchentlich 2 Tropfen Lebertran. Diese Kost führte zu Stillstand oder Rückgang des Gewichts u. Erscheinungen an den Augen, die auf einen geringen Biotinmangel hinwiesen. Durch Leberpulver konnte Wachstum hervorgerufen werden. Es gelang dann durch Zugabe von 1 γ Biotin täglich die Augenerkrankungen zu heilen, doch blieb das Wachstum unbefriedigend. Erst weitere Zugabe eines Folsäure-Präp. führte zu n. Wachstum u. kompensierte die I-Wrkg. völlig. (J. biol. Chemistry 145. 713—14. Okt. 1942.)

SCHEUNERT. 4587

K. C. D. Hickman und P. L. Harris, *Über Tocopherol*. Übersichtsbericht (169 Literaturzitate), in dem die Wirksamkeit von Tocopherol (I) beschrieben u. in ausführlichen Tabellen der I-Geh. verschied. Nahrungsmittel zusammengestellt wird. (Advances in Enzymol. 6. 469—524. 1946. Rochester, N. Y., Destillation Products Inc., Res. Labors.)

HEESSE. 4587

W. F. Quackenbush, R. P. Cox und H. Steenbock, *Tocopherol und die Stabilität von Carotin*. 5 γ Carotin (I) in Äthyllinolat vermochten bei jungen Vitamin-A-Mangelratten Wachstum nicht hervorzuführen. Wenn aber ein Destillat von Sojaöl gleichzeitig gegeben wurde, erfolgte Wachstum. Der schützende Faktor im Sojadestillat war offensichtlich Tocopherol (II), weil äquivalente Mengen von synthet. α -II u. Sojabohnen-II die gleichen Erfolge hervorriefen. α -II war bereits wirksam in Konz. von 0,01—0,03% (2—6 γ täglich). 0,02% Vitamin K₁, Pyrogallol, Brenzcatechin oder Hydrochinon (III) waren unwirksam, doch war III in Mengen von 1% wirksam. In vitro waren α -II u. III gleich wirksame Antioxydantien für I in Linolatlösung. Wenn aber die Lsgg. mit W. extrahiert worden waren, so blieb I allein in den Proben mit II-Zusatz stabil. Hieraus ist zu schließen, daß die geringere Schutzwrg. des III im Tiervers. vermutlich auf seine Extraktion aus der Fettphase im Verdauungstrakt zurückzuführen ist. Es scheint danach, daß das Problem des Zersetzungsschutzes für I in öligen Lsgg. bei O₂-Zutritt durch Verwendung lipophiler Antioxydantien wie II gelöst werden kann. (J. biol. Chemistry 145. 169—77. Sept. 1942.)

SCHEUNERT. 4587

E. L. Hove, K. Hickman und Philip L. Harris, *Die Wirkung von Tocopherol und Fett auf die Resistenz von Ratten gegen Sauerstoffmangel*. Erwachsene Ratten, welche natürliche Tocopherol (I)-Gemische per os in physiol. Mengen erhalten hatten, überleben bei niederem Atmosphärendruck (185 mm Hg 26°) länger (+89%) als Kontrollratten bei Vitamin E-freier fettarmer Diät. Die Wirksamkeit des I ist um ca. 31% vermindert, wenn die Kost 12% Fett enthält. Die schutzmindernde Wrkg. des Fettes beruht wahrscheinlich auf einer Herabsetzung des R.Q. Die Injektion großer Einzeldosen von d- α -I-Phosphat verlängert die Überlebensdauer unter gleichen Umständen bei Meerschweinchen, ist aber ohne Erfolg bei Ratten. (Arch. Biochemistry 8. 395—404. Okt./Dez. 1945.)

SCHEUNERT. 4587

O. Boyd Houchin und H. A. Mattill, *Sauerstoffverbrauch, Kreatin- und Chloridgehalt der Muskeln von Vitamin-E-Mangeltieren unter der Beeinflussung von α -Tocopherol-Fütterung*. Dystroph. Muskeln von Vitamin-E-Mangeltieren haben im Vgl. zu n. Muskeln einen viel höheren O₂-Verbrauch, einen etwas niedrigeren Kreatin (I)- u. einen höheren Chlorid (II)-Gehalt. Dystroph. Muskeln vom Syr. Goldhamster zeigten die Zunahme des O₂-Verzehrs am eindrucksvollsten mit 250% der Norm. Bei gelähmten säugenden Ratten lag Q₀ 160% über den n. Werten. Die O₂-Aufnahme schien mit der Schwere der Dystrophie zuzunehmen. Der I-Geh. war wechselnd, aber nicht erheblich vermindert mit Ausnahme von schweren, sich langsam entwickelnden Dystrophiefällen. Bei den dystroph. Hamstern

bewirkte orale Verabreichung von α -Tocopherol (III) innerhalb 27 Std. eine allmähliche Verminderung des O_2 -Verbrauchs zu den n. Werten hin, aber der II-Geh. blieb selbst nach 48 Std. noch hoch. Biopsieexperimente an Kaninchen zeigten ebenfalls, daß orale Gaben von III den hohen anfänglichen O_2 -Verbrauch der Muskeln in der kurzen Zeit von 10 Std. auf die n. Werte senkten. Der I-Geh. war nicht deutlich geändert, u. der II-Geh. blieb gleich hoch. Weder der operative Eingriff noch die Anästhesie waren von Einfl. auf den O_2 -Verbrauch oder den I-Geh. der Muskeln n. Tiere. (J. biol. Chemistry 146. 301—07. Dez. 1942.) SCHEUNERT. 4587

O. Boyd Houchin und H. A. Mattill, *Der Einfluß parenteraler Verabreichung von α -Tocopherolphosphat auf die Stoffwechselvorgänge in dystrophischen Muskeln.* (Vgl. vorst. Ref.) Durch Biopsieverss. an Kaninchen wird gezeigt, daß die parenterale Verabreichung von α -Tocopherolphosphat (I) den hohen O_2 -Verbrauch dystroph. Kaninchenmuskeln in der 1. Std. um 34% zu senken vermochte. Der Abfall setzte sich fort u. führte innerhalb von 4 Std. zu nahezu n. Werten. Die Chloridkonz. der Muskeln blieb dauernd hoch u. wurde nicht von Tocopherol beeinflusst. Die Biopsieoperation hatte ebenfalls keinen Einfluß. Auf n. Muskeln hat I, wenn überhaupt, nur einen geringen Einfluß. Einzig u. allein war ein leichter Anstieg des O_2 -Verbrauchs nach 4—6 Std. zu beobachten. Die Ergebnisse werden dahingehend gedeutet, daß I unmittelbar mit dem komplizierten u. noch unbekanntem Enzymsyst. verbunden ist, welches die physiol. Funktion des Muskelgewebes gewährleistet. (J. biol. Chemistry 146. 309—12. Dez. 1942.) SCHEUNERT. 4587

O. Boyd Houchin, *Der in vitro-Effekt von α -Tocopherol und seines Phosphates auf die Oxydation im Muskelgewebe.* (Vgl. vorst. Ref.) Der hohe O_2 -Verbrauch von dystroph. Kaninchen- u. Hamstermuskelschnitten wurde um 40% gesenkt u. nahezu wieder n. durch die Zugabe von α -Tocopherolphosphat (I). Bei n. Muskelstücken wurde kein Einfl. festgestellt. Der Q_{O_2} -Wert von Muskelstücken, welche 3 Min. in kochendes W. eingetaucht worden waren, konnte vernachlässigt werden, u. er wurde durch I nicht verändert. Verss. mit I in vitro brachten keine Ergebnisse. Zerhacken, Zerkleinern u. feines Verreiben verminderte den Q_{O_2} sowohl von n. wie von dystroph. Muskeln u. führte unter Ausgleich der Unterschiede zu einander ähnlichen Werten. Die Succinoxidaseaktivität der dystroph. Hamstermuskeln war 160% höher als die n. Muskeln u. bis zu einem gewissen Grade proportional der Schwere der Dystrophie. I setzte auch die Succinoxidaseaktivität um 59% herab, doch vermochte es nicht, weder allein noch mit Desoxycholsäure, die O_2 -Aufnahme hierbei zu vermindern. (J. biol. Chemistry 146. 313—21. Dez. 1942.) SCHEUNERT. 4587

T. S. Sutton, *Die Rolle der Ernährung bei der Fortpflanzung.* Der Energiebedarf trächtiger Tiere ist nicht wesentlich erhöht. Eiweiß-Mangel wirkt sich über die Hypophyse auf die Bldg. der Geschlechtshormone aus. Nach Verss. an Schweinen u. Kühen erfordert die Trächtigkeit einen Mehraufwand von 32 bzw. 17% an Eiweiß. Die Fett- u. Fe-Zufuhr ist meist ohnehin ausreichend. Der schädliche Einfl. von Ca- u. P-Mangel auf die Fruchtbarkeit wird teils übertrieben, teils werden dabei Begleitfaktoren unterschätzt; beide Elemente werden für die Milcherzeugung in höherem Maße benötigt. Optimal scheint Ca/P = 1—2/1 zu sein. Für die Erhaltung erforderlich sind 0,34 g P u. 0,27 g Ca je kg Körpergewicht, dazu 25,4 g P u. 32,3 g Ca je kg erzeugter Milch. J wird nur in Kropfigenden zusätzlich benötigt. Mangel an Vitamin A ist vor allem in Dürreperioden merklich u. führt bei Stieren zu Schädigung des Keimepithels, bei weiblichen Tieren zu Brunstunregelmäßigkeiten, allg. zu Absinken des Vitamin-C-Spiegels im Blut. Vitamin D scheint für die Fortpflanzung keine wesentliche Rolle zu spielen. Vitamin-E-Mangel ist bei n. Futter nicht zu erwarten. Bei Stieren ist Vitamin-C-Mangel mit Unfruchtbarkeit beobachtet u. durch künstliche Zufuhr von Ascorbinsäure behoben worden. (J. Amer. veter. med. Assoc. 98. 17—22. Jan. 1941. Columbus, O.) R. K. MÜLLER. 4589

David M. Greenberg und Elizabeth M. Cuthbertson, *Chloridmangel und Alkalosis bei Ratten.* Bei Chlorid (I)-armer Kost über Perioden bis zu 15 Wochen gehaltene Ratten zeigten trotz des extremen I-Mangels (0,012% Cl oder weniger) keine auffälligen äußeren Mangelerscheinungen. Sie nahmen weniger zu u. fraßen mehr Futter pro g Körpergewichtszunahme als die n. Kontrollen. Der I-Geh. des Gesamtblutes betrug 252 mg/100 ml gegenüber 295 mg/100 ml bei den Kontrolltieren. Der Kohlensäuregeh. des Blutes war deutlich höher u. betrug 72,3 Vol.-% gegenüber 57,8 Vol.-% bei den Kontrollen. Die pH-Werte waren nicht unterschiedlich. Die Tiere schonten ihren I-Geh. durch Senkung der Cl-Ausscheidung im Harn, die bei ihnen nur 0,5—1,2 mg Cl/Tag gegenüber 110—170 Cl/Tag bei den Normaltieren betrug. (J. biol. Chemistry 145. 179—87. Sept. 1942.)

SCHEUNERT. 4589

Geoffry C. Linder und Johan M. Latsky, *Die Bedeutung des Harn-Calciums für Ernährungsteste.* Der Sulkowitch-Test. Vff. wiesen nach, daß der von BARNEY u. SULKOWITZ (J. Urology 37. [1937.] 746) bei Hyperparathyreoidismus empfohlene Test zur Best. des

Harn-Ca (Ausfällung bei p_H 7 mit gepufferter Oxalatlsg., Trübungsvergleich) nur einen beschränkten diagnost. Wert besitzt u. bei Prüfung auf Ca-Ernährungsstörungen eine exakte Messung der Blut-Ca-, -P- u. -Phosphatase-Werte kaum zu ersetzen vermag. (Lancet 242. 105—06. 24/1. 1942. Kapstadt, Univ., Dep. of Pathol. and Med.)

LAUBSCHAT. 4589

E. B. Forbes und R. W. Swift, *Assoziative dynamische Wirkungen von Eiweiß, Kohlenhydrat und Fett*. Die Nahrungskomponenten Rindereiweiß (I), Dextrose (II) u. Speck (III) werden für sich u. in allen bin. Kombinationen an Albinoratten verfüttert (neben Grundnahrung) u. die Wärmecntw. im Vgl. mit der aus Menge u. Grundwert errechneten bestimmt. Die Minderwärmecntw. beträgt bei I + II 12,5%, bei I + II + III 22%, bei II + III 35%, bei I + III 54%. Prakt. wird aus den Verss. gefolgert, daß bei Hitzewetter zuerst Kohlenhydrat, dann Eiweiß, zuletzt Fett vermindert werden sollte. (Science [New York] 99. 476—78. 9/6. 1944. Pennsylvania State Coll., Inst. of Animal Nutrition.)

R. K. MÜLLER. 4589

H. H. Miehell und Jessie R. Beadles, *Maiskeime, eine wertvolle Proteinahrung*. Unters. an Ratten über Verdaulichkeit u. biol. Wert von Protein aus trocken vermahlenden Maiskeimen (enthalten 85% Protein, viel Thiamin u. sind leicht verdaulich). (Science [New York] 99. 129—30. 11/2. 1944. Univ. of Illinois, Div. of Animal Nutr.) DOSSMANN. 4589

E. C. Owen, J. A. B. Smith und N. C. Wright, *Harnstoff als partielles Proteinstitut bei der Fütterung von Milchvieh*. Verss. an 7 Milchkühen. Die Tiere erhielten zunächst eine Diät, in der 25% der N-Aufnahme durch Blutmehl gedeckt waren. Nach längerer Beobachtungszeit wurde das Blutmehl durch eine hinsichtlich N-Geh. äquivalente Menge Harnstoff (I) ersetzt. Es folgte dann eine Periode, in der weder I noch Blutmehl gegeben wurde, u. weiter in verschied. Anordnung abwechselnde Perioden neuerlicher I- oder Blutmehlfütterung. 5 von den 7 Tieren hielten unter I-Fütterung ihre Milchleistung. 4 von letzteren reagierten mit Absinken der Milchleistung, wenn ihnen I entzogen wurde. Eine Kuh reagierte unklar auf die I-Zulage, u. die letzte zeigte ein deutliches Absinken der Milchleistung. Größere Schwankungen des Körpergewichts kamen während des ganzen Verss. nicht vor. Nach Bilanzverss. verlassen ca. 25% der I-Zulage ungenutzt den Körper. Dieses Ausnutzungsdefizit war geringer, wenn der I-Fütterung eine Periode ohne I u. Blutmehl vorausgegangen war. Im Beginn der Fütterung zeigten die Blut-I-Werte leicht steigende Tendenz, normalisierten sich jedoch im weiteren Verlauf. Die I-Werte in der Milch überschritten nie die Blutwerte. Bei der den I am besten verwertenden Kuh wurden keinerlei Steigerungen des Blut-I beobachtet. Die Zus. der Milch hinsichtlich Eiweiß, Fett, Lactose u. Trockenrückstand erfuhr durch die I-Fütterung keine Veränderung. (Biochemic. J. 37. 44—53. April 1943. Kirkhill, Ayr, Hannah Dairy Res. Inst.)

JUNKMANN. 4589

William H. Fishman und Camillo Artom, *Serinschädigung*. Ratten auf einer halb synthet. Kost, welche Casein, Fleischmehl, Dextrin, Rohrzucker, Lebertran, Agar, Salzgemisch u. den Vitamin-B-Komplex (Trodenhefe) enthält, wurden durch Zugaben von *dl-Serin* (Magensonde) schwer geschädigt. Bei täglicher Verfütterung von 100 mg Serin setzte das Wachstum sofort aus, Gewichtsverlust trat ein, u. der Tod erfolgte innerhalb 3—7 Tagen. Außerdem entstanden Anorexie, Albuminurie, Rötung der Füße u. Hämorrhagien unter den Krallen. Der Sektionsbefund ergab eine periphere Kreislaufstörung mit Blutstauung in Leber u. Lungen u. schwere Nierenstörungen. Eine Aufklärung konnte nicht erbracht werden. (J. biol. Chemistry 145. 345—46. Sept. 1942.)

SCHEUNERT. 4589

Marcel Florkin, *L'Évolution du métabolisme des substances azotées chez les animaux*. Paris: Masson. 1945. (68 S. m. Abb.) 8^e. fr. 200.—

Sherman, *Chemistry of Food and Nutrition*. 7th ed. New York: MacMillan. 1946. (675 S. m. Abb.) \$ 3,75.

E₉. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

J. H. Gaddum, *Biologische Betrachtungen: der Antagonismus der Heilmittel*. Zusammenfassende Darst. der antagonist. Wrkg. von Heilmitteln. (Vgl. C. 1944. I. 872.) (Trans. Faraday Soc. 39. 323—33. Dez. 1943. Edinburgh, Univ., Pharmacol. Labor.)

R. KÖNIG. 4600

U. Henschke und R. Schulze, *Untersuchungen zum Problem der Ultraviolett-Dosimetrie*. 7. Mitt. *Physikalische und biologische Untersuchungen an künstlichen Ultraviolettstrahlern*. (6. vgl. C. 1945. II. 1785.) Mit den früher beschriebenen Methoden wurden verschied. UV-Strahlenquellen (Quarz-Quecksilberlampen, Kohlebogenlampen) untersucht (Spektrale Verteilung, Intensität). Bes. gemessen wurden Ausleuchtung u. Bestrahlungsstärke im erythemwirksamen Spektralbereich. In biol. Hinsicht wurden untersucht: die Erythemwellenwirksamkeit, Erythemgradation, Pigmentierungsfähigkeit u.

Konjunktivitiszerzeugung. (Strahlentherapie 72. 93—113. 16/11. 1942. Berlin, Univ., Inst. für Strahlenforschung.) REUSSE. 4601

W. Frhr. v. Massenbach und S. Sebastian, *Die Gerinnung und Regeneration des Blutes unter dem Einfluß einer sonnenähnlichen Strahlenquelle*. Bei Bestrahlungen mit der sonnenähnlichen, künstlichen Strahlenquelle nach WITTE trat zum Teil eine erhebliche Beeinflussung der Blutgerinnung auf. Die Prothrombingerinnungszeit zeigt geringere Änderungen als die Spontangerinnungszeit nach BÜRGER. Eine Wärmewirkg. kommt nicht zustande; es handelt sich vielmehr um eine spezif. Strahlenwirkung. Die Blutkörperchensenkungsgeschwindigkeit wird erhöht, Fibrinogen u. Fibrin werden vermehrt, ebenfalls die Zahl der Reticulocyten im peripheren Blut. Die nachweisbare Erythrocytenvermehrung beruht auf einer Depotausschüttung, wahrscheinlich des Knochenmarks. Der Wirkungsmechanismus der Strahlung vollzieht sich ausschließlich in der Haut. Hier kommt es zu Zellschädigungen, wobei *Histidin* frei wird, das photochem. in Histamin umgewandelt wird u. über das Capillarsyst. in den Blutkreislauf u. von dort als hämopoiet. wirkender Stoff in das Knochenmark gelangt. Das ferner frei werdende Prothrombokinin wird in Thrombokinase umgewandelt u. beschleunigt die Blutgerinnung. (Strahlentherapie 72. 1—40. 16/11. 1942. Göttingen, Univ., Frauenklinik.) REUSSE. 4601

A. Fonio, *Über die Wirkung von Röntgen- und Radiumstrahlen auf den Gestaltwandel der Thrombocyten in vitro*. Die als Thrombocyten bezeichneten Blutplättchen machen innerhalb 12—24 Std. einen Gestaltwandel durch. Die runden, scheibenförmigen Formen entwickeln sich zur sogenannten Reizform der akt. Form. Röntgenbestrahlung bewirkt eine Verschiebung des Mischungsverhältnisses der beiden Typen zugunsten der inakt. Ruheformen, u. zwar proportional der angewandten Dosis. Bei Ra-Bestrahlung wandeln sich die Ruheformen zu Störungsformen, die für den Wandel in die akt. Formen nicht mehr in Frage kommen. Mit wachsender Dosis steigt die Anzahl der Störungsformen. Auch das Haftvermögen der Thrombocyten an rauen Endothelpartien, das normalerweise ausgeprägt vorhanden ist, schwindet bei Ra-Bestrahlung. Die einzelnen Vorgänge des Gestaltwandels werden eingehend besprochen. (Schweiz. med. Wschr. 75. 694—95. 11/8. 1945.) REUSSE. 4601

Alfio Strano, *Der Strahlenkater: Die prophylaktische und therapeutische Wirkung von Lecithin*. Vf. beschreibt an zahlreichen Fällen von Krebsbehandlung mit Röntgenstrahlen den dabei häufig auftretenden „Röntgenkater“. Er schildert die verschied. Verss. u. Mittel, diesen zu eliminieren u. berichtet über eigene Unterrs. mit injiziertem *Lecithin*. Prophylakt. u. therapeut. wirkt sich dieses Verf. günstig auf das Blutbild nach der Bestrahlung aus. (Rass. Clin., Terap. Sci. affini 43—44. 1—15. 1944/45. Catania, Univ., Clinica Chirurgica.) REUSSE. 4601

W. Dieter, *Erfahrungen mit Salbenbehandlung nach Röntgentiefentherapie*. Eine Salbe, die in reizloser Grundlage 5—10% gereinigte Holzgerbstoffextrakte enthielt (*Mo 40*; KNOLL), bewährte sich als aus einheim. Rohstoffen hergestellter Ersatz von früher meist aus ausländ. Rohstoffen hergestellten Salben zum Schutz der Haut vor Röntgenshäden. (Strahlentherapie 73. 355—60. 1/7. 1943. Mannheim, Städt. Krankenhaus.)

JUNKMANN. 4601

L. und M.-A. Boulet, *Antagonistische Wirkungen von Barium und Kalium auf das Herz*. Die excisierte Herzspitze eines Frosches, der in den dorsalen Lymphsack eine Injektion von 5—10 mg BaCl₂ erhalten hat, zeigt rhythm. Bewegungen. Ebenso verhält sich die Herzspitze eines Hundes nach intravenöser Injektion von 10 mg BaCl₂/kg. Beim Eintauchen der Herzspitze in 1%ig. KCl-Lsg. hören die Bewegungen rasch auf, setzen jedoch nach Waschen mit physiol. Lsg. u. Eintauchen in 1%ig. BaCl₂-Lsg. erneut ein. Injektion von BaCl₂, dann von KCl in 10 Min. Abstand in den dorsalen Lymphsack des Frosches oder die *V. saphenades* Hundes verhindert die rhythm. Bewegungen der isolierten Herzspitze. Sie können durch Eintauchen in 1%ig. BaCl₂-Lsg. hervorgerufen werden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 139. 1106—07. Dez. 1945. Labor. de physiol.)

K. MAIER. 4606

F. Caujolle, C. Franck und R. Grandpierre, *Die Wirkung von Kobaltchlorid auf den hypertensorischen Reflex des Nervus hypogastricus*. Beim Hund in Chloralnarkose verminderte die intravenöse Injektion einer wss. CoCl₂·6 H₂O-Lsg. (3 mg in 1 cm³/kg) den durch elektr. Reizung des *N. hypogastricus* bewirkten Anstieg des Blutdrucks um ca. die Hälfte. Die durch CoCl₂-Injektion ausgelösten Wirkungen beruhen im wesentlichen auf einer Verringerung der Sympathicusaktivität. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 139. 1158—59. Dez. 1945. Toulouse, Faculté mixte de méd. et de pharmacie, Labor. de Pharm.)

K. MAIER. 4606

Maynard B. Chenoweth, *Die Wirkung von 2,3-Dimercaptopropanol (BAL) auf Herz- und Blutgefäße*. Vf. untersucht an Katzen die Wrkg. von BAL (I) auf den Kreislauf u.

stellt eine durch I erhöhte Gefäßpermeabilität u. eine Zusammenziehung der peripheren Arterien (ausgenommen die der Eingeweide) fest. Die verschied. äußerlich sichtbaren Symptome (vgl. MODELL, CHENOWETH u. KROP, C. 1946. I. 2100) sind wahrscheinlich Folgen der I-Wrkg. auf den Kreislauf. Im einzelnen treten bei intravenösen I-Injektionen Abfall des venösen u. Lungenblutdruckes u. Ansteigen des Druckes im Pfortadersyst. auf. In kleinen intravenösen oder subcutanen Gaben bewirkt I ein Ansteigen des Blutdruckes. Der periphere Gefäßwiderstand steigt jedoch nicht an in der Leber u. in den Eingeweiden. Der Lymphfluß wird bes. in den Lymphbahnen der Brust u. des Hirns vermehrt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 87. 41—54. Aug. 1946. New York, Cornell Univ., Pharmacol. Inst.)

ARNOLD. 4607

Wm. B. Deichmann und S. Witherup, *Beobachtungen über die Wirkungen von Trimethylphosphat auf Versuchstiere*. Die letale Dosis beträgt für Kaninchen 1,05 cm³/kg, für Ratten 1,65 cm³, für Meerschweinchen 0,91 cm³. Teilweise wird Trimethylphosphat gepaart mit Schwefelsäure von Kaninchen wieder ausgeschieden. Subletale Dosen führen zu Atemstörungen, Tremor, Überempfindlichkeit. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 88. 338—42. Dez. 1946. Cincinnati, O., Univ., Coll. of Med., Kettering Labor. of Applied Physiol.)

LÜPNITZ. 4607

E. E. Swanson und K. K. Chen, *Vergleich der pressorischen Wirkung aliphatischer Amine*. Verss. an Hunden. Vergleiche wurden lediglich bzgl. Höhe der Blutdruck-Rk., nicht bzgl. weiterer Funktionen durchgeführt. Angegeben wird der geprüfte Dosisbereich u. das Ergebnis als „durchschnittliches Adrenalin-Äquivalent“ für 1 mg Amin, d. h. die Adrenalin-dosis entsprechender Wrkg. in µg (Zahl hinter Verb.): 1-Amino-3-methylbutan 0,28, 1-Aminopentan 0,21, 1-Amino-3-methylpentan 0,19, 1-Amino-4-methylpentan 0,53, 1-Amino-3,4-dimethylpentan 1,72, 2-Aminopentan 0,37, 2-Amino-4-methylpentan 0,84, 2-Amino-4,4-dimethylpentan 0,08, 1-Aminohehexan 0,77, 1-Amino-3-methylhexan 0,11, 1-Amino-3,5-dimethylhexan 0,66, 2-Aminohehexan 0,90, 2-Amino-3-methylhexan 0,86, 2-Amino-4-methylhexan 3,52, 2-Amino-5-methylhexan 1,56, 2-Aminohehexen-(5) 0,19, 2-Amino-5-methylhexen-(5) 0,50, 1-Aminoheptan 0,28, 1-Amino-3-methylheptan 1,23, 2-Aminoheptan 3,10, 2-Amino-3-methylheptan 0,53, 2-Amino-4-methylheptan 0,79, 2-Amino-5-methylheptan 0,98, 2-Amino-6-methylheptan 2,62, 2-Amino-3,6-dimethylheptan 0,91, 2-Amino-4,6-dimethylheptan 0,19, 2-Amino-5-dihylheptan 0,36, 2-Amino-4,6,6-trimethylheptan 0,0, 3-Aminoheptan 0,15, 3-Amino-6-methylheptan 0,0, 4-Aminoheptan 0,05, 4-Amino-2,6-dimethylheptan 0,0, 2-Amino-6-methylhepten-(5) 0,34, 1-Aminooctan 0,0, 2-Aminooctan 0,51, 2-Amino-4-methyloctan 0,47, 2-Amino-3-oryheptan 0,12, 3-Aminooctan 0,14 u. 2-Amino-4-methyldecan 0,24. Aus der Reihe lassen sich gewisse einfache Beziehungen zwischen Struktur u. pressor. Wrkg. ablesen. Eine Aminogruppe an C₍₁₂₎ u. eine Kettenlänge von 7 C-Atomen scheint am vorteilhaftesten. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 88. 10—13. Sept. 1946. Indianapolis, Lilly Res. Labors.)

JUNG. 4607

Gordon A. Alles, Burnett B. Wisegarver und Mildred A. Shull, *Vergleichende physiologische Wirkung einiger β-[Imidazolyl-4]-alkylamine*. Bei Hunden u. Meerschweinchen sind die α- u. 5-Methylderiv. sowie die α-5-Dimethylderiv. von Histamin 100—1000mal weniger akt. als Histamin in bezug auf den Depressoreffekt. Bei Mäusen sind die Deriv. wirkungsvoller als die Stammsubstanz in bezug auf den Bronchoconstrictoreffekt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 77. 54—62. Jan. 1943. San Francisco, Univ. of California, Med. School, Pharmacol. Labor., u. Los Angeles, Labor. of George Piness.)

LÜPNITZ. 4607

Petre Ionescu-Stoian, *Über die antibakterielle Chemotherapie mit Sulfonamidverbindungen*. Überblick über den Wirkungsmechanismus auf Grund der Literatur. (Curierul farmac. 11. Nr. 1. 11—15. Jan. 1941.)

R. K. MÜLLER. 4610

W. K. Fitch, *Die Sulfonamide: Weitere pharmazeutische Bemerkungen*. Übersicht, umfassend Sulfanilamid, Sulfathiazol nebst Succinylderiv., Sulfathiazolin, Sulfapyridin, Sulfacetamid, Sulfadiazin, Sulfamethazin, Sulfaguavidin, Ag-Sulfonamide u. verwandte Verbindungen. Chem.-physikal. Konstanten, Ind kationen, Anwendungsformen. Bzgl. der allg. Eigg. der Sulfonamide ist bemerkenswert, daß die orale Applikation wasserlösli. Salze im Hinblick auf Resorption, Wrkg. u. Toleranz gegenüber den wasserunlösli. Formen keinen Vorteil bietet. (Practitioner 152. 34—44. Jan. 1944.)

LAUBSCHAT. 4610

A. F. Coburn und L. V. Moore, *Eine katamnestische Mitteilung über mit Sulfanilamid behandelte rheumatische Personen*. In früheren Unterss. (vgl. Med. Clin. North America 24. [1940.] 633) war an einer Reihe jugendlicher Personen der Erfolg der prophylakt. Anwendung von Sulfanilamid hinsichtlich der Verhütung von Streptokokkeninfektionen u. rheumat. Erkrankungen dargetan worden. Zur Klärung der Frage, ob dieser Erfolg nicht durch die mit zunehmendem Alter der Versuchspersonen eintretende verminderte Anfälligkeit gegenüber rheumat. Erkrankungen vorgetäuscht wurde, wurde nunmehr bei

einer Gruppe von 100 Patienten diese Prophylaxe unterbrochen. Danach traten bei 32 im Lauf von 12 Monaten Streptokokkenpharyngitiden u. bei 40% rheumat. Erkrankungen auf. (J. Amer. med. Assoc. 117. 176. 19/7. 1941. New York, Columbia Univ., Coll. of Physicians and Surgeons, Dep. of Med., u. Presbyterian Hosp.) JUNKMANN. 4610

E. Berger und R. Becher, *Chemoherapeutische Wirkungssteigerungen von Sulfaguandin durch Nickelpektinat*. In einer Versuchsreihe von 5 Patienten wurde festgestellt, daß Ausscheidung durch den Harn u. Acetylierung von Sulfaguandin (I) durch Nickelpektinat (II) herabgesetzt wird. Nach Verss. in vitro hat II auch baktericide Wirkung. Aus I + II wurde das Präp. *Ganipec* entwickelt. (Schweiz. med. Wschr. 76. 660—61. 20/7. 1946. Basel, Aristopharm. Fabrikations A.-G.) RUHNKE. 4610

A. Hottinger, *Klinische Untersuchungen über die Wirksamkeit von Ganipec bei Darmstörungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Mit *Ganipec* (I) heilten bei insgesamt 120 Patienten von Säugling bis zum Erwachsenen akute u. chron. Durchfallerkrankungen verschied. Genese fast ausnahmslos. I wurde 4—5mal täglich (an Säuglinge $\frac{1}{2}$, sonst 1 ganze Tablette) verabreicht. Unzuverlässig war die Wrkg. bei Coeliakie u. bei unter 4 Monate alten Säuglingen. (Schweiz. med. Wschr. 76. 661—65. 20/7. 1946. Basel.) RUHNKE. 4610

Andrew G. Franks, *Erfolgreiche Kombinationsbehandlung von penicillinresistenter Gonorrhöe*. In 4 Fällen von penicillinresistenter Gonorrhöe erwies sich eine Kombinationsbehandlung von Sulfonamid mit oder ohne Fieberbehandlung als erfolgreich. Penicillinresistente Gonokokken waren vorhanden. Als Sulfonamid wurde *Sulfadiazin* verwendet. (Amer. J. med. Sci. 211. 553—55. Mai 1946. Atlanta, Ga., Lawson Gen. Hosp.) KUNZMANN. 4610

C. J. Tietz, W. Goeters und H. Haldenwanger, *Untersuchungen über die Wirkung der Eubasinthherapie auf die Darmbakterienflora und die Phagenentwicklung*. *Eubasin* (I) verschiebt das Darmmilieu bei Gesunden u. Kranken auf ein p_H von 5,2. Dadurch wird die Darmflora vorwiegend auf grampositive Milchsäurebildner umgestimmt. Da eine Bakterienphagenentw. nur im alkal. Milieu möglich ist, kann Phagentherapie nicht mit einer I-Therapie kombiniert werden. (Zbl. Bakteriол., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 150. 319—25. 8/9. 1943.) LOCH. 4610

J. Gardner Hopkins und Herbert Lawrence, *Penicillin bei eitriger Dermatoose*. Bei der Mehrheit der Fälle von Impetigo, Ekthyma u. eitriger Komplikationen von Dermaphytosis ist örtliche *Penicillin* (I)-Behandlung erfolgreich. Intramuskuläre I-Gaben wirkten bei Furunkulose u. H. drosadenitis. Bei Bartflechte sprach $\frac{1}{3}$ der Fälle auf I an (lokal u. intramuskulär). Sekundärinfektionen von ekzematöser Dermatitis sprachen in 40% der Fälle an, zuweilen unter Reizerscheinungen bei lokaler Behandlung. Geringe Wrkg. zeigte I bei Seborrhoe, Intertrigo, Folliculitis an Rumpf u. Extremitäten u. bei Akne. Die tägliche intramuskuläre Dosis betrug 60000 Einheiten. (Amer. J. med. Sci. 212. 674—81. Dez. 1946. New York, N. Y., Columbia Univ., Dep. of Dermatol.) KUNZMANN. 4611

Robert H. Broh-Kahn und Richard F. Pedrick, *Einige Faktoren, die die Wirkung von Trinitrat auf die Resorption von Penicillin per os beeinflussen*. Eine Dosis von 100000 E. *Ca-Penicillin* (I) wurde von nüchternen, u. Erwachsenen teilweise resorbiert, nicht aber eine Dosis von 50000 Einheiten. 1 Std. nach dem Frühstück gegeben, ließ sich bei beiden Dosen keine merkliche Resorption beobachten. Die Zugabe von *Trinitrat* (II) zu I bewirkt im nüchternen Zustande eine beträchtliche Resorption einer Dosis von 50000 E., ebenso 1 Std. nach dem Frühstück. Eine Beeinflussung der I-Ausscheidung durch Zugabe von II ließ sich nicht beobachten. Der Vorteil einer Mitverwendung von II tritt vor allem bei Anwendung kleinerer Dosen in Erscheinung. (Amer. J. med. Sci. 212. 691—96. Dez. 1946. Randolph Field, Tex., AAF School of Aviation Med.) R. KÖNIG. 4611

Rollin D. Hotchkiss, *Gramicidin, Tyrocidin und Tyrothricin*. Übersichtsbericht (171 Literaturzitate) über Reinigung, chem. Unters. u. biol. Eigg. der 3 Antibiotica. (Advances in Enzymol. 4. 152—99. 1944. New York, N. Y., Rockefeller Inst. for Med. Res.) HESSE. 4611

W. E. Cornatzer und James C. Andrews, *Relative Werte für die Resorption von Chinin und anderen Cinchonosalzen durch isolierte Darmschlingen bei Hunden*. Die Werte der Resorptionsgröße von *Cinchonin*-, *Conchonidin*-, *Dihydrochinidin*- u. „*Totaquin*“-*Dihydrochlorid* differieren nur wenig voneinander. Obwohl 4%ig. NaCl-Lsg. die Löslichkeit von *Chininsulfat* erhöht, beeinflusst es nicht dessen Resorption im Darm. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 82. 3—10. Sept. 1944. Chapel Hill, Univ. of North Carolina, School of Med., Dep. of Biol. Chem. and Nutrit.) LÜPNITZ. 4615

G. Coppee, *Der neuromuskuläre Block durch Pilocarpin*. *Pilocarpin* $\frac{1}{1000}$ blockiert die Nerv-Muskel-Erregungsübertragung beim Frosch. Die Wrkg. kann durch *Atropin* nicht,

dagegen durch *Veratrin* u. *Guanidin* beseitigt werden. Curarisierende I-Konz. beeinflussen die *Acetylcholin*-Wrkg. am Muskel nicht. Der I-gelähmte Muskel zeigt den typ. Endplattenstrom (Onde lente). (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 12. 468—70. Juni 1943. Lüttich, Inst. Leon Fredericq de Physiol.)
JUNG. 4620

A. H. Galley und **J. H. Peel**, *Dauersakralanalgesie in der Geburtshilfe*. Nach ausführlicher Darlegung der anatom. Grundlagen u. der Technik der Sakralanalgesie mit *Metycain* (wirksamer als *Procain*) wird über günstige Erfahrungen bei n. Geburt u. bei Kaiserschnitt berichtet. Bei Erstgebärenden besteht die Gefahr der Unterdrückung der Mithilfe der Schwangeren, die eine Veränderung der Technik, häufig auch Zangengeburt notwendig macht. (Proc. Roy. Soc. Med. 37. 680—84. Okt. 1944. London, King's Coll. Hosp.)
R. K. MÜLLER. 4621

Earl R. Loew, **Margaret E. Kaiser** und **Mona Anderson**, *Wirkung von Alkyloxytriazinen und verwandten Verbindungen als Antihistaminica*. Als Prüfungstest diente zunächst die durch *Histamin* (I) ausgelöste Bronchoconstriktion beim Meerschweinchen, Vergleichssubstanz war *Aminophyllin* (*Theophyllin*-*Äthylendiamin*; II). Es folgt jeweils Formel, Aktivitätsindex = Wirkungsverhältnis gegenüber II (I. Zahl) u. LD 50 für Mäuse in mg/kg bei intraperitonealer Gabe (2. Zahl). Sämtliche Verb. sind Derivv. des 2-R-4.6-diamino-symm.-triazins. Es ergab sich für R = *Methoxy*- 1,0; 495, *Äthoxy*- 2,0; 495, *Propoxy*- (III) 4,0; 520, *Isopropoxy*- (IV) 4,0; 357, *Butoxy*- 2,0; 215, *Isobutoxy*- 4,0; 335, *sek.-n-Butoxy*- (V) 4,0; 410, β -*Äthoxyäthoxy*- 1,0; ?, *Pentoxy*- ca. 0; 133, *Hexoxy*- >2,0; 115, *Octoxy*- 0; 43, *Nonoxy*- 0; 116, *Cyclohexoxy*- 4,0; 237, *Phenoxy*- 1,0; —. Wirkungslos waren: β -*Dimethylaminoäthoxy*-, *Benzlyoxy*-, *Amino*-, *Anilino*-, *p-Oxyphenylamino*-, *p-Methylphenylamino*-, *o-Carboxyphenylamino*- u. *p-Aminophenyl*-; schwach wirksam war β -*Morpholinoäthoxytriazin*. Große, noch nicht tödliche Dosen bewirkten an den Mäusen für 15—30 Min. Hypnose u. Depression. An Kaninchen führten *Butoxy*- u. *Propoxytriazine* in 25—200 mg/kg intravenös zu leichter Gefäßerweiterung am Ohr, jedoch zu keinen weiteren Erscheinungen. Am isolierten Meerschweinchendarm wurde die I- bzw. Ba^{++} - bzw. *Acetylcholin*-Kontraktion gehemmt durch III < IV \approx V, u. zwar ca. 2—10mal stärker als durch II. Leichte initiale spast. Rkk. bei Zugabe des *Triazins* waren gelegentlich zu sehen. Für weitere Verwendung scheint das im Vgl. zu II sehr viel günstigere Verhältnis zwischen kleinst wirksamer Dosis u. LD 50 zu sein (für II LD 50 = 260 mg/kg). (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 86. 7—13. Jan. 1946.)
JUNG. 4625

Stephen Krop, *Der Einfluß von „Herzstimulantien“ auf die Kontraktion des isolierten Herzmuskels von Säugern*. Die Fähigkeit, eine verlängerte Verstärkung der systol. Kraft hervorzubringen, wie es für *Digitalisglykoside* gegenüber den Herzmuskeln von Säugern charakteristisch ist, fehlt bei *Campher*, *Pentamethylentetrazol* (*Metrazol*, *Cardiazol*), *Nikethamid* (*Pyridin- β -carbonsäureäthylamid*, *Coramin*) u. $BaCl_2$. *Xanthine* wirken nur in Konz., die weit über der therapeut. anwendbaren Dosis liegen. *Epinephrin* verstärkt unter anwendbaren Dosen die systol. Kraft. *Ephedrin* stimuliert den Herzmuskel, jedoch ist dabei die therapeut. Breite sehr klein. — 70 Literaturnachweise. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 82. 48—62. Sept. 1944. New York, N. Y., Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Pharmacol.)
LÜPNITZ. 4630

Walter Modell, **Harry Gold** und **Donald A. Clarke**, *Quantitative Wertprüfungen von Mercurhydrin und Mercupurin*. Das mit *Mercupurin* (I) oder *Mercurophyllin* verglichene *Mercurhydrin* ist *Methoxymercuripropylsuccinylharbstoff* (II). Es wird in Mengen von 0,5—1,0—2,0 cm³ intravenös oder 1,0—2,0 cm³ intramuskulär injiziert u. enthält pro cm³ Lsg. 88 mg II als Na-Salz, d. h. 39 mg Hg. Die Präpp. wurden an einer großen Anzahl von Patienten, u. zwar jeweils nacheinander an ein u. derselben Person geprüft: Die Versuchsperson wurde gewogen, bekam das eine oder andere Mittel injiziert, wurde nach 15 Std. wieder gewogen u. blieb dann eine Woche unbehandelt. Hiernach wurde sie wieder gewogen u. dieselbe Prozedur so lange wiederholt, bis ein Gewichtsverlust-Mittelwert erkennbar wurde. Vgl. von I mit II ergab für beide Injektionsformen die gleichen Durchschnittsergebnisse, wengleich im Einzelfall merkbare Unterschiede zwischen I u. II zu beobachten waren. Die generelle u. Nierenverträglichkeit war nach Maßgabe der klin. Prüfungen ausgezeichnet. Lokal-Rkk. waren bei II seltener als bei I. Massivtheorie mit wochen- u. monatelang durchgeführten täglichen II-Injektionen wurden anstandslos getragen. Keine Sensibilisationserscheinungen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 84. 284—90. Juli 1945. New York, Dep. of Pharmacol.)
LAUBSCHAT. 4634

Heinrich Neumann, *Beitrag zur Behandlung des Ulcus ventriculi und Ulcus duodeni in Früh- und Spätfällen*. Es werden günstige Erfahrungen mit dem Organpräp. *Robuden* (ROBOPHARM, Basel) bei 55 Fällen von *Ulcus ventriculi* u. *Ulcus duodeni* berichtet. Auch

Vor- u. Nachbehandlung bei den chirurg. zu behandelnden Formen dieser Erkrankungen mit dem Präp. wird empfohlen. (Schweiz. med. Wschr. 76. 653—54. 20/7. 1946. Munsterlingen, Thurgauisches Kantonsspital.)
RUHNKE. 4645

Quattrin, La Chemoterapia Sulfanilamidica in Medicina. Milano: E. S. I. 1946. L. 350. —

Stanley Rowbotham, Anesthesia in Operations for Goitre. London: Blackwell. 1946. s. 12 d. 6

F. Pharmazie. Desinfektion.

Kenneth Bullock und J. W. Lightbown, *Die Zerstäubungstrocknung pharmazeutischer Produkte*. 2. Mitt. *Einige anorganische Salze*. (1. vgl. C. 1944. II. 1295.) Eine ganze Reihe anorgan. Verbb. lassen sich aus ihren Lsgg. durch Zerstäubungstrocknung gewinnen, selbst leicht oxydierbare Stoffe wie z. B. Ferrosalze. Die Trockenprodd. sind sehr voluminös, wenig hygroskop. u. leicht löslich. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 16. 213—21. Juli/Sept. 1943. Manchester, Univ., Dep. of Pharmacy.)
HOTZEL. 4750

Kenneth Bullock, J. W. Lightbown und A. D. Maedonald, *Die Zerstäubungstrocknung pharmazeutischer Produkte*. 3. Mitt. *Digitalis, Adrenalin und Ascorbinsäure*. (2. vgl. vorst. Ref.) Wss. Auszüge u. Infusion aus Folia digitalis lassen sich ohne wesentliche Verluste trocknen. Das Pulver ist lagerfähig u. vollkommen löslich. Auch schwach saure Lsgg. von Adrenalin mit Zusatz von Metabisulfit sowie Lsgg. von Ascorbinsäure liefern ohne Einbuße an Wirksamkeit Trockenprodukte. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 16. 221—26. Juli/Sept. 1943.)
HOTZEL. 4750

H. Berry und A. Nutter Smith, *Die Herstellung gepreßter Tabletten*. 2. Mitt. *Messung des Zerfalls durch eine Schüttelmethode*. (1. vgl. C. 1940. I. 754.) Die l. c. beschriebene Meth. wurde verläßl. Vff. schlagen einen einfachen App. vor, bei dem die Tabletten sich in ver. geschlossenen, mit W. von 18° oder 37° gefüllten Reagensgläsern befinden. Diese sind tangential auf einer Achse montiert, die sich in einem Wasserbad dreht, so daß die Gläser im Kreis herumgeführt werden. Gemessen wird die Zerfallszeit. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 17. 248—56. Juli/Sept. 1944.)
HOTZEL. 4766

Norman Evers und Wilfred Smith, *Die Untersuchung der Tabletten des Britischen Arzneibuches*. 1. Mitt. *Abweichungen im Gewicht*. Die Abweichungen sind gering. Innerhalb einer Charge nimmt das Gewicht der Tabletten in Verlauf der Arbeit etwas ab. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 17. 220—25. Juli/Sept. 1944.)
HOTZEL. 4766

Frank Wokes, E. H. Johnson und F. C. Jacoby, *Hagebuttentabletten*. Tabletten aus Hagebuttentrockenextrakt enthalten wenigstens je 7 mg Ascorbinsäure. Der Geh. an Provitamin A schwankt entsprechend dem wechselnden Geh. der Früchte u. den Lagerverlusten. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 17. 196—201. Juli/Sept. 1944.)
HOTZEL. 4766

—, *Einige Worte über Carbo medicinalis*. Überblick über Darst., Rohstoffe u. Zusätze (Aktivierung mit H₂SO₄, H₃PO₄, HNO₃, Salzzusätze, Sulfitablauge, Dampfbehandlung), Prüfmethode, Reinigung nach MILLER; Vorschläge zur Änderung der Vorschriften des Arzneibuches. (Farmac. Vjesnik 30. 373—78. 27/5. 1940.)
R. K. MÜLLER. 4780

Joan G. Organ, Jeannette Duncan, M. E. Westbrook und Frank Wokes, *Einige Bestandteile des Malzextrakts*. Vff. untersuchten eine Reihe von Präpp. u. fanden beträchtliche Unterschiede im Geh. an Vitamin B, Diastase u. Protein. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 16. 275—81. Juli/Sept. 1943. Ovaltine Res. Labors.)
HOTZEL. 4790

Ioan Huzum, *Der Extrakt aus Secale cornutum*. 1000 g feingepulvertes Mutterkorn werden mit 6000 g abgekochtem Leitungswasser unter Zusatz von 7 g Weinsäure, 3 g Citronensäure u. genügend CaCO₃ mehrmals (bis 5 mal) abgekocht, die Extrakte vereinigt, auf 600 g eingeeengt, mit Bzn. extrahiert, mit 95% ig. A. maceriert, A. abdest., die Fl. filtriert u. bis zu beginnender Trübung eingedampft; man erhält ca. 140 g Extrakt. (Curierul farmac. 11. Nr. 3. 18—21. März 1941. Focsani.)
R. K. MÜLLER. 4790

N. C. Elvin, *Zubereitung von Sulfathiazol- oder Sulfanilamidsalben*. Vf. beschreibt die Zus. von drei Salbengrundlagen auf Emulsionsbasis, die für Sulfonamidsalben Verwendung finden können. (Arch. of Ophthalmology 27. 373—74. Febr. 1942.)
RANGNICK. 4792

James S. Toal, *Zinkperoxyd in der Wundbehandlung*. Zinkperoxyd hat je nach Herst. verschied. Zus. u. Eigenschaften. Prodd. mit geringerem Geh. an akt. O sind nach dem trocknen Erhitzen unbeständig u. setzen sich in wss. Suspension unter O₂-Entw. um. Andere sind beständig. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 16. 179—83. Juli/Sept. 1943. Evans Fine Chemical Works.)
HOTZEL. 4804

Deutsche Hydrierwerke, Akt.-Ges., Deutschland, *Ersatz für Kakaobutter in pharmazeutischen und kosmetischen Präparaten.* Zur Herst. von Stuhlzäpfchen, Lippenstiften u. ähnlichen Objekten können Ester der Phthalsäure, ihrer Homologen u. Hydrierungsprodd. mit aliph. Alkoholen von 12—22 C-Atomen, bes. die *Stearate* u. *Palmitate* verwendet werden. Zum gleichen Zwecke können Ester derselben Alkohole mit mehrwertigen, aliph. ungesätt. Säuren benutzt werden, z. B. Malein-, Methylmalein- u. Aconitsäureester. Durch Zusätze von Glycerin kann der F. geregelt werden, außerdem können noch Emulgatoren, KW-stoffe, äther. Öle usw. zugegeben werden. Schließlich können auch Ester von *Benzylalkohol* einerseits u. Benzoesäure u. Substitutionsprodd. andererseits verwendet werden, auch Gemische verschied. Ester, z. B. das Reaktionsprod. aus α -Phthalsäure u. gleichen Mengen von Stearyl- u. Palmitylalkohol, F. 37°. (F. P. 905 355 vom 23/6. 1944, ausg. 3/12. 1945. D. Priorr. 3/7. u. 5/7. 1943.) KALIX. 4787

E. R. Squibb & Sons, New York, N. Y., übert. von: **Horace A. Holaday,** Highland Park, N. J., V. St. A., *Standardisierte Curarepräparate* für therapeut. Zwecke mit einer exakten Aktivität von 20 mg/cm³ werden aus rohem Curaresirup hergestellt, indem man zunächst ein wss. Extrakt davon anfertigt, dasselbe im Autoklaven sterilisiert, zur Trockne verdampft u. den Rückstand zuerst mit einem wasserfreien heißen Gemisch vom A. + Methanol, dann mit kaltem A. extrahiert u. das Filtrat eindampft. Man extrahiert z. B. rohen Curaresirup mit 55—60% festen Bestandteilen viermal je 30 Min. lang mit 4,0, 2,5, 1,5 u. 1 cm³ W. auf 1 g Sirup. Die Extrakte werden sofort im Autoklaven sterilisiert, das W. verdampft, der Rückstand dreimal je 35 Min. mit 12, 10 u. 7 cm³ auf 1 g eines Gemisches aus 100 A. + 5 Methanol extrahiert, der Rückstand mit 2,5 g kaltem A. auf 1 g gewaschen, abgesaugt u. getrocknet. Die Extrakte u. Waschwasser werden vereinigt, durch Alundum filtriert, über Nacht stehengelassen, vom Bodensatz abfiltriert u. eingedampft. Der Rückstand wird in doppelt dest. sterilisiertem W. gelöst, filtriert u. im Autoklaven sterilisiert. Die Aktivität der Lsg. wird anschließend durch Tierverss. festgestellt u. auf die gewünschte Konz. u. einen p_H-Wert von 4,6—5,2 eingestellt. Die Schlussreinigung erfolgt mit Aktivkohle, dann werden der Lsg. noch 0,5% NaCl u. 0,5% Chlorbutanol zugesetzt. (A. P. 2 397 417 vom 6/6. 1941, ausg. 2/3. 1946.) KALIX. 4791

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt/M., *N-(γ - γ -Diphenylallyl)-N,N-diäthylamin* (I). Man setzt 157 (Gewichtsteile) Brombenzol mit 24 Mg in 300 cm³ Ae. um, läßt 72 β -Diäthylaminopropionsäureisoamylester (Kp.₁₂ 118—119°) zutropfen, kocht 2 Std. unter Rückfluß, gießt auf 800 Eis + 200 Vol. HCl (37%ig.). Es scheidet sich γ -Diäthylamino- α - α -diphenylpropanol-(α)-hydrochlorid (II) ab: Kristalle (aus A.), F. 202°; freie Base: F. 52—52,5; Kp.₁₃ ca. 220°. — Beim Eindampfen einer wss. Lsg. von II mit wenig HCl auf dem Wasserbad entsteht I-Hydrochlorid: Kristalle (aus Aceton), F. 150—151°; mäßig leicht lösl. in Wasser. Gibt mit NaOH I: schwach gelbliches Öl, Kp.₁₄ 195—197°. — Zur Herst. von I ist Isolierung von II nicht notwendig. Verwendung als *Therapeuticum* oder Zwischenprodukt. — Beim Hydrieren von I entsteht *N-(γ - γ -Diphenylpropyl)-N,N-diäthylamin.* (Schwz. P. 234 785 vom 18/4. 1942, ausg. 16/2. 1945. D. Prior. 24/5. 1941.) LANGER. 4807

I. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung eines basischen Aralkyläthers.* α -(*n*-Propyl)-3,4-dimethylbenzylalkohol u. Äthylenglykol werden so miteinander zur Rk. gebracht, daß ein Ester des einen Alkohols mit einem Alkoholat des anderen Alkohols umgesetzt wird. Der erhaltene Ätheralkohol wird verestert u. mit Diäthylamin in α -(*n*-Propyl)-3,4-dimethylbenzyl-(diäthylaminoäthyl)-äther, Kp.₁₂ 165—170°, übergeführt. — *Therapeuticum.* (Schwz. P. 240 146 vom 23/9. 1942, ausg. 1/5. 1946. Zusatz zu Schwz. P. 233 685.) STEIL. 4807

Lynch & Co., St. Louis, Mont., übert. von: **Edgar A. Peterson** und **John A. Cochran,** New York, N. Y., V. St. A., *Mercuriderivate von 5-Nitroguajacol* besitzen baktericide Wirkungen u. sind wenig giftig. Sie werden hergestellt, indem man z. B. zu einer Lsg. von 30 g 5-Nitroguajacol (F. 104—104,5°) + 20 cm³ 10%ig. NaOH in kochendem W. eine solche von 120 g Mercuriacetat + 10 cm³ Eisessig in 800 cm³ heißem W. zusetzt, unter dauerndem Rühren 2½ Std. am Rückflußkühler kocht, mit 10%ig. NaOH alkal. macht, mit Essigsäure wieder ansäuert u. 4 Std. weiterkocht. Der sich bei Abkühlung abscheidende Nd. wird mit W. gewaschen, mit NaOH gekocht, abfiltriert u. das Filtrat mit Essigsäure angesäuert. Hierbei entsteht wieder ein Nd., der nach Umkristallisieren aus Eisessig 54 g wiegt u. wahrscheinlich die Zus. 4,6-Diacetoxymercuri-5-nitroguajacol hat. Auf die gleiche Weise können bei Anwendung der halben Menge Mercuriacetat *Monomercurideriv.* erhalten werden. Die Verbh. werden in Form von Suspensionen in W. 1 : 500 intravenös injiziert. — Die Darst. von 5-Nitroguajacol wird ausführlich beschrieben. (A. P. 2 392 801 vom 21/9. 1942, ausg. 8/1. 1946.) KALIX. 4807

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und Stanley Birtwell und Charles Henry Vasey, Blackley, Manchester, England, *p*-Substituierte Benzolsulfonylguanidine der Zus. $p\text{-X}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{NH})\cdot\text{NH}_2$ ($\text{X} = \text{NH}_2$ - oder Acylamino-Res) erhält man durch Erhitzen der entsprechenden Sulfonamide, $p\text{-X}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}_2$, mit einer Guanidinverb. bzw. deren Hydrat, z. B. Guanidin (I) selbst oder solchen I-Deriv., in denen I oder beide H-Atome einer der NH_2 -Gruppen durch CH_3 -, C_2H_5 - oder C_3H_7 -Reste substituiert sind, gegebenenfalls in Ggw. eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels. Anstatt die Einzelkomponenten umzusetzen, kann man auch aus ihnen zunächst in Ggw. eines Lösungsm. bei n. Temp. Salze herstellen u. diese dann erhitzen. Die Reaktionsprodd. dienen als *innerliche baktericide Mittel*. Erhitzt man z. B. ein Gemisch aus 40 (Gew.-Teilen) NaOH u. 300 Methanol (II) nach Zusatz von 122 Guanidinnitrat $\frac{1}{2}$ Std. am Rückflußkühler zum Sieden, kühlt die entstandene Suspension auf 20° , filtriert das ausgeschiedene NaNO_3 ab, versetzt das guanidinhydrathaltige Filtrat mit 172 Sulfanilamid, dest. dann II ab u. erhitzt den Rückstand $2\frac{1}{2}$ Std. auf 160° , versetzt die Schmelze bei 120° mit 600 W. u. darauf bei 40° mit 400 HCl (D. 1,18), nach völliger Lsg. mit NaOH-Lsg. bis zum pH 11, filtriert den Nd. ab, trocknet ihn bei $70\text{--}80^\circ$, so erhält man *Sulfanilylguanidin*, F. 189 bis 190° . (E. P. 568 580 vom 18/1. 1943, ausg. 24/4. 1945.) STARGARD. 4807

I. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Herstellung von 1-Phenyl-2-methyl-3-amino-4-isopropyl-5-pyrazolon. Man setzt Ammoniak mit einer Verb. der Formel I um, worin I einen sich bei der Rk. absaltenden Rest bedeutet, u. führt das so erhaltene Amid mittels eines Hypochalogenites in 1-Phenyl-2-methyl-3-amino-4-isopropyl-5-pyrazolon, farblose Nadeln, F. 204° , über. — R ist z. B. $-\text{OC}_2\text{H}_5$. — Analog erhält man 1-Phenyl-2-äthyl-3-amino-4-isopropyl-5-pyrazolon, F. 230° . — Antipyret. Wirkung. (Schwz. PP. 239 883 u. 239 884 vom 31/7. 1941, ausg. 16/3. 1946. Zusatz zu Schwz. P. 237 510 C.) BRÜSAMLE. 4807

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, 1'-[3-Piperidinopropyl-(1)-cyclohexanol-(1')] (I). Man versetzt 4,8 g Mg mit 20 cm^3 trockenem Ae. u. $0,7\text{ cm}^3$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, läßt eine Lsg. von 32 g N-[1-Chlorpropyl-(3)]-piperidin in 70 cm^3 Ae. rasch unter schwachem Erwärmen zerfließen, gibt bei 45° in 1 Std. portionenweise 10 g Cyclohexanon in 75 cm^3 Ae. zu, hält weitere 3 Std. bei 45° , zers. mit Eis + verd. HCl, extrahiert die äther. Lsg. mit HCl u. isoliert I, $\text{Kp}_{0,05}$ $104\text{--}109^\circ$. Hydrochlorid, Kristalle (aus A. + Essigester), F. $202\text{--}204^\circ$. Verwendung als *Therapeuticum* oder Zwischenprodukt. (Schwz. P. 234 931 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-piperidino-propylcarbinol (I). Man versetzt 2,6 (g) mit J_2 angeätztes Mg in 20 cm^3 absol. Ae. mit $0,6\text{ cm}^3$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, dann unter leichtem Erwärmen mit $16,2\text{ N}$ -[1-Chlorpropyl-(3)]-piperidin in 40 cm^3 Ae., dann mit $0,5\text{ cm}^3$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, läßt portionsweise eine Lsg. von 14,5 Benzophenon in 50 cm^3 Ae. zufließen, versetzt nach 10 Std. mit HCl oder NH_4Cl . I-Hydrochlorid: Kristalle (aus Chlf.-Essigester), F. $212\text{--}214^\circ$. — Verwendung als *Therapeuticum* oder Zwischenprodukt. (Schwz. P. 234 932 vom 25/7. 1941, ausg. 1/3. 1945. Zusatz zu Schwz. P. 232 887.) LANGER. 4807

Gilag, Chemisches Industrielles Laboratorium Akt.-Ges., Schaffhausen, Schweiz, 2-(p-Aminobenzolsulfonylamino)-4,6-dimethylpyrimidin (I) erhält man durch Kondensation von p-Aminobenzolsulfonylguanidin (II) mit Acetylaceton (III). — Beispiel: Eine Mischung aus 21,4 (g) II u. 10 III wird im Druckgefäß unter Rühren 6 Std. auf 170° erhitzt, dann behandelt man das Gemisch mit kalter 2 n NaOH, wobei unverändertes II ungelöst bleibt; aus der filtrierten Lsg. wird mit Säure (pH 6,5) I ausgefällt; Ausbeute $22,9 = 53,5\%$. — Heilmittel. (Schwz. P. 239 169 vom 13/3. 1943, ausg. 17/12. 1945. Zusatz zu Schwz. P. 226 118. C. 1944. I. 300.) KRAUSS. 4807

Gilag, Chemisches Industrielles Laboratorium Akt.-Ges., Schaffhausen, Schweiz, Di-[2-(p-acetylamino-benzolsulfonylamino)-4,6-dimethylpyrimidin]-calcium (I) bzw. Di-[2-(p-aminobenzolsulfonylamino)-4,6-dimethylpyrimidin]-calcium (II) erhält man durch Umsetzen der entsprechenden Verb. mit einem lösl. Ca-Salz [$\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCl_2] u. gegebenenfalls Abspaltung der Acetyl- bzw. Acylgruppe. — Beispiele: Aus 2-(p-Acetylamino-benzolsulfonylamino)-4,6-dimethylpyrimidin u. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ I; derbe Prismen. — Verseifung von I mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zu II, derbe Prismen; Verwendung zur Bekämpfung von Strepto-, Gono- u. Pneumokokkeninfektionen. (Schwz. P. 237 322 vom 13/3. 1943, ausg. 1/8. 1945. Zusatz zu Schwz. P. 213 150 C. 1941. II. 300. Schwz. PP. 237 325 u. 237 326 vom 13/3. 1943, ausg. 1/8. 1945. Zusätze zu Schwz. P. 213 815 C. 1942. I. 1533.) KRAUSS. 4807

Cilag, Chemisches Industrielles Laboratorium Akt.-Ges., Schaffhausen, Schweiz, Di-[2-(p-Aminobenzolsulfonylamino)-pyrimidin]-calcium aus 2-[p-Aminobenzolsulfonylamino]-pyrimidin in W. oder verd. HCl u. CaCO₃ oder in NH₃ u. CaCl₂. Kristalle aus heißem W., zers. sich beim Erhitzen ohne F., leicht lösl. in heißem Pyridin, wenig lösl. in kaltem W., A., Aceton. (Schwz. P. 237 323 vom 28/10. 1941, ausg. 1/8. 1945. **Zusatz zu Schwz. P. 213 815 C. 1942. I. 1533.**) LANGER. 4807

Cilag, Chemisches Industrielles Laboratorium Akt.-Ges., Schaffhausen, Schweiz, Di-(2-[p-Acetylaminobenzolsulfonylamino]-pyrimidin)-calcium. Aus 2-[p-Acetylaminobenzolsulfonylamino]-pyrimidin in konz. NH₃ u. CaCl₂ in W. kristallin, zers. sich oberhalb 250° ohne Schmelzpunkt. Lösl. in W., Pyridin, wenig lösl. in A., schwer lösl. in Aceton, Ae., Bzl., wirkt stärker antibacteriell als die freie Base u. ist verträglicher. Verwendung zur Bekämpfung von Streptokokken, Gonokokken u. Pneumokokken. (Schwz. P. 237 324 vom 28/10. 1941; ausg. 1/8. 1945. **Zusatz zu Schwz. P. 213 815 C. 1942. I. 1533.**) LANGER. 4807

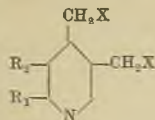
Cilag, Chemisches Industrielles Laboratorium Akt.-Ges., Schaffhausen, Schweiz, Di-[2-(p-Aminobenzolsulfonylamino)-pyrimidin]-calcium entsteht aus 2-[p-Acetylaminobenzolsulfonylamino]-pyrimidin u. Ca(OH)₂ in W. beim Kochen oder Erhitzen auf 135°. Farblos, kristallin, zers. sich beim Erhitzen ohne F., leicht lösl. in heißem Pyridin, wenig lösl. in kaltem W., A. u. Aceton. — Verwendung als Therapeuticum gegen Streptokokken, Gonokokken u. Pneumokokken. (Schwz. P. 237 327 vom 28/10. 1941, ausg. 1/8. 1945. **Zusatz zu Schwz. P. 213 815 C. 1942. I. 1533.**) LANGER. 4807

Ernst Albert Hermann Friedheim, Genf, Schweiz, Arsenhaltige Triazinabkömmlinge. Man behandelt p-[2.4-Diamino-1.3.5-triazinyl-(6)-aminophenylarsinoxid] (I) mit einem Reduktionsmittel, bes. SO₂ in Ggw. von H₂, u. erhält dabei das p-[2.4-Diamino-1.3.5-triazinyl-(6)-aminophenylarsinoxid], ein weißes Pulver, das sich unter Salzbdg. in wss. Laugen klar u. farblos löst. — Behandelt man I mit hypophosphoriger Säure, so erhält man p,p'-Bis-[[2.4-diamino-1.3.5-triazinyl-(6)-amino]-arsenobenzol], ein gelbes, krist. Pulver, das in W. schwerlösl. ist. Die neuen Verbb. eignen sich bes. zur *Bekämpfung von Infektionskrankheiten.* (Schwz. PP. 240 545 u. 240 546 vom 10/12. 1940, ausg. 1/5. bzw. 1/6. 1946.) BRÖSAMLE. 4807

R. A. Konowalowa, M. S. Rabinowitsch und O. G. Jegunowa, UdSSR, Verfahren zur Gewinnung von Hyoscyamin. Die pflanzlichen Rohstoffe werden in üblicher Weise mit einem organ. Lösungsm. extrahiert, mit verd. H₂SO₄ behandelt u. zur Abtrennung der harzigen Beimengungen mit einer Ätzalkalilsg. bis zum pH 8—9 versetzt, worauf nach Abtrennung des ausgeschiedenen Harzes das Hyoscyamin durch weiteren Zusatz der Ätzalkalilsg. abgeschieden wird. So werden z. B. 100 kg der zerkleinerten Mandragorawurzel mit 30 Liter 5% ig. NH₄OH-Lsg. eingewiecht u. mit Dichloräthan im Gegenstrom erschöpfend extrahiert. Der Extrakt wird mit 10% ig. H₂SO₄ ersetzt, mit Kohle entfärbt, mit 25% ig. NH₄OH-Lsg. bis zur schwach alkal. Rk. versetzt u. filtriert. Das Filtrat wird weiter mit der NH₄OH-Lsg. bis zur stark alkal. Rk. (Phenolphthalein) versetzt u. filtriert. Das erhaltene farblose Prod. hat F. 102—104°. Ausbeute 0,3—0,35% bei einem Geh. von 0,5% im trockenen Ausgangsmaterial. (Russ. P. 65 465 vom 3/1. 1945, ausg. 31/12. 1945.) R. RICHTER. 4807

Golden Gate Co., San Francisco, Calif., übert. von: Elmer Trone und Paul D. V. Manning, Berkeley Woods, Calif., V. St. A., Vitaminpräparat. Carotin wird bei genau 120° in einer N-Atmosphäre in gereinigtem Butterfett gelöst u. soviel Kuhmilch zugesetzt, daß die Carotinmenge 0,0036 g in 473 cm³ Fl. beträgt. Dann wird mit einer wss. Lsg. von Vitamin C, B₁, B₂, Nicotinsäure oder Ca + Pantothenat gemischt, das Ganze homogenisiert u. bei 32° F aufbewahrt. Diese Mischung kann zur Herst. der verschiedensten vitaminisierten Nahrungsmittel verwendet werden. Ihr Vorteil besteht darin, daß die gelbe Farbe des Carotins die übrigen Vitamine vor schädlicher Lichteinw. schützt. (A. P. 2 379 586 vom 29/3. 1941, ausg. 3/7. 1945.) KALIX. 4809

Winthrop Chemical Co., New York, N. Y., V. St. A., übert. von: Kurt Westphal, Wuppertal-Vohwinkel, Zwischenprodukte für die Herstellung von Vitamin B₆. Die verwendeten Verbb. haben die allg. nebenst. Formel. Diese 4.5-Bisaminomethyl- u. 4.5-Bischloromethylpyridine, in denen R₁ ein H-Atom oder eine Methylgruppe, R₂ ein H-Atom oder eine Alkoxygruppe, u. X ein Cl-Atom oder eine NH₂-Gruppe darstellen, werden durch Red. von 4.5-Dicyanpyridinen mit 4 Atomen H in Ggw. von HCl u. Ni, Pt oder Pd als Katalysator dargestellt. Auf diese Weise erhält man z. B. 4.5-Bis-(aminomethyl)-pyridin, F. 54°; 4.5-Bis-(oxymethyl)-pyridin-pikrat, F. 144°; 2-Methyl-3-äthoxy-4.5-bis-(oxymethyl)-pyridin, F. 100°; 2-Methyl-3-methoxy-4.5-bis-(oxymethyl)-pyridin, F. 89°. Aus der letztgenannten Verb. kann durch einfache Verseifung Vitamin B₆-HCl gewonnen werden. (A. P. 2 349 318 vom 3/8. 1940, ausg. 23/5. 1944. D. Prior. 21/2. 1939.) KALIX. 4809



Simon L. Ruskin, New York, N. Y., V. St. A., *As- und Sb-Verbindungen der Ascorbinsäure* sind ungiftig, leicht wasserlöslich u. wirken spirochaeticid u. trypanosomieid. Sie werden hergestellt, indem man z. B. 23,4 g Acetonascorbat mit 6,9 g Na in 10 g wasserfreiem Ae. am Rückflußkühler kocht, den Na-Überschuß entfernt u. die äther. Lsg. von Monoaceton-Na-Ascorbat bei 0° mit 126 g AsBr_3 behandelt. Nach der sofort eintretenden starken Rk. u. Verfestigung des Reaktionsgemisches werden 50 cm³ Ae. zugesetzt, die Mischung auf n. Temp. gebracht u. das ausfallende NaBr abfiltriert. Durch Verdampfung des Ae. entsteht ein AsBr_3 -Deriv., aus dem man das Br durch Auswaschen mit W. oder durch einfache Verdampfung an der Luft entfernt. In analoger Weise kann man mit Hilfe von SbCl_3 ein *Sb-Ascorbat* gewinnen. Die Verb. werden zu Tabletten verarbeitet oder in Ampullen abgefüllt. Die Dosis für intramuskuläre Injektionen beträgt 20–40 mg As oder Sb zweimal wöchentlich. (A. P. 2 895 069 vom 20/10. 1941, ausg. 19/2. 1946.)

KALIX. 4809

M. Raucourt et H. Bégué, *Formulaire phytopharmaceutique*. Paris: Imprimerie nationale. 1945 (205 S. m. 13 Abb.) 8° fr. 45.—.

G. Analyse. Laboratorium.

B. Mason, *Die Bestimmung der Dichte fester Stoffe*. Nach Erörterung der verschied. Definitionen der D. werden die verschied. Methoden zu ihrer Best. krit. besprochen: direkte Messung (volumetr. Meth.); gasvolumenometr. Meth.; direkte Best. des Gewichts mit Volumenbest. aus verdrängter Fl.; pyknometr. Meth.; Meth. von ARCHIMEDDES; Vgl. der D. mit derjenigen schwerer Fl.; Dichtebest. aus Röntgenmessungen an Kristallen. (Geol. Fören. Stockholm Förh. 66. 27–51. Jan./Febr. 1944. Stockholm, Univ., Mineralog. Abt.)

R. K. MÜLLER. 5042

Héctor Valencia, *Notizen über moderne Analyse*. Übersicht über die neueren Methoden mit bes. Berücksichtigung der Mikro- u. Halbmikroanalyse u. der Verwendung organ. Reagenzien (Tabelle u. Bibl.). (Afinidad 21. 365–70. März/April; 406–15. Mai/Juni 1944.)

R. K. MÜLLER. 5050

A. Steigmann, *Analytische Reaktionen mit organischen Reagenzien*. Beschreibung neuer spezif. oder selektiver organ. Reagenzien, z. B. saure Lsg. von Thionin für Thiosulfate, saure Lsg. von α -Diketonen für Harnstoff, Guanidine, Nitrate, mineralisaure Lsg. von Resorcin für Nitroverb., salzsaure Lsg. von Harnstoff oder Tryptophan zum Nachw. von Kohlenhydraten, anion. oder kation. Netzmittel für alkal. Erden u. Metallsäuren u. anion. u. kation. Gelatine, z. B. S-Benzylthiuroniumchlorid in ammoniakal. Lsg. als Co- u. Ni-Reagens. (J. Soc. chem. Ind. 65. 233–34. Aug. 1946. Bath, Lower Oldfield Park.)

FRETZDORFF. 5050

P. Salvador Gil Quinzá, *Die chromatographische Adsorption und ihre Anwendung in der Chemie*. Überblick über die physikal. u. chem. Grundlagen des chromatograph. Verf. u. seine Anwendungen in der organ. u. anorgan. Analyse. (Afinidad 21. 289–301. Jan./Febr. 1944.)

R. K. MÜLLER. 5062

M. Karschulin und Z. Švare, *Chromatographische Untersuchungen*. 1. Mitt. *Chromatographische Analyse der Elemente der IIb-Gruppe mittels aktiven Al_2O_3 aus Lozovac*. Das durch Glühen von natürlichem $\text{Al}(\text{OH})_3$ aus Lozovac erhaltene akt. Al_2O_3 eignet sich gut zur chromatograph. Analyse. Vff. prüfen seine Verwendung in der chromatograph. Best. von As^{+++} , Sb^{+++} u. Sn^{++} . Nach Präparieren mit Gelatine kann man Längsschnitte der Chromatogramme herstellen, in denen die Adsorptionszonen deutlicher erkennbar sind. Der Adsorptionsbereich des Sn^{++} läßt sich durch Zusatz von Cd^{++} oder Mn^{++} nach oben verschieben u. dadurch schärfer abgrenzen. (Kemijski Vjestnik [Chem. Nachr.] 17. 99–105. 1943. Zagreb, Univ., Techn. Fak., Inst. für anorg. u. analyt. Chemie der montanist. Abt.)

R. K. MÜLLER. 5062

Juan Bta. Vericat Raga, *Möglichkeiten der Ausführung indirekter Analysen von Gemischen optisch aktiver Stoffe auf polarimetrischem Wege*. Vf. erörtert die physikal. u. mathemat. Grundlagen u. Bedingungen der Analyse von Gemischen durch Best. des Drehungsvermögens mit verschied. Wellenlängen u. gibt die Literatur der bisherigen Verss. in dieser Methode. (Afinidad 20. 199–203. Sept./Okt. 1943.)

R. K. MÜLLER. 5063

K. Schulz, *Die Colorimetrie in der analytischen Chemie*. Überblick über die Grundlagen, die App. zur visuellen Messung, die objektive Colorimetrie, die photoelektr. Messung, Fluorometrie u. Nephelometrie u. Anwendungsbeispiele. (Kemijski Vjestnik [Chem. Nachr.] 17. 126–36. 1943. Zagreb, Univ., Techn. Fak., Inst. für Physik u. physikal. Chemie.)

R. K. MÜLLER. 5065

Earl J. King, *Photoelektrisches Colorimeter mit Direktablesung*. Bei dem beschriebenen Gerät wirken die Strahlen einer Lichtquelle nach Durchgang durch ein jeweils abgestimm

tes Lichtfilter u. die zu prüfende farbige Lsg. auf eine Photozelle, deren Stromabgabe auf der Skala eines angeschlossenen Galvanometers direkt ablesbar ist u. somit ein Maß für die Farbintensität u. damit die Konz. der Lsg. darstellt (Schaltbild). Konstruktion u. Anwendung des Geräts werden erörtert. (Lancet 242. 511—12. 25/4. 1942. London, Univ.)

GEBAUER. 5065

Atte Meretoja, *Zur Theorie der Indicatorgleichgewichte und der Elektrolytwirkung auf diese*. Vf. leitet die Gleichungen für den Maximumumschlag der Indicatoren ab u. beschreibt eine neue, sich auf den Maximumumschlag gründende Meth. zur Unters. der Indicatorgleichgewichte. Experimentell bestimmt wurden die Konzentrationsdissoziationskonstanten u. die Umschlagskonstanten von Methylgelb, α -Dinitrophenol, Methylorange (I), Methylrot (II), Bromresolpurpur u. Kongorot in KCl-Lösungen. Wird der Umschlag von der sauren Gruppe beherrscht, wird man beim Maximumumschlag die Säuredissoziationskonstante erhalten, im anderen Fall die Hydrolysekonstante der Basendissoziationskonstante. Die Säure- bzw. Basendissoziationskonstanten lassen sich in ihrer Abhängigkeit von dem Elektrolytgeh. mittels der nach der DEBYE-HÜCKEL'schen Theorie aufgestellten Gleichung darstellen. Die Umschlagskonstante einer Indicatorbase verhält sich gegen Elektrolytgeh. I near, die einer Indicatorsäure quadratisch. Das Zwitterion scheint sich gegen Elektrolyt wie zwei einwertige Ionen zu verhalten. I liegt bei isoelekt. Rk. wahrscheinlich überwiegend in Zwitterionform, II dagegen beträchtlich in ungeladener Form vor. Die Elektrolytwirkg. bei Indicatoren wird näher diskutiert, u. die Elektrolytfehler der untersuchten Indicatoren werden in Tabellenform vorgelegt. (Suomalaisen Tiedekatemia Toimituksia (Ann. Acad. Sci. fennicae) Ser. A. II 1944. Nr. 12. 1—55. April Helsinki.)

NIEMITZ. 5068

J. Trillek, *Diarylcabazone als mercurimetrische Indicatoren*. Außer dem bereits früher empfohlenen Diphenylcabazon können bei der mercurimetr. Titration auch andere Diarylcabazone als Indicatoren verwendet werden. Von den untersuchten Verbb. erwies sich *Di-p-nitrophenylcabazon* als sehr gut, *Di- β -naphthylcabazon* als weniger gut u. *Di- α -naphthylcabazon* als ungeeignet. (Chem. Listy Vědu Průmysl 40. 213—15. 10/9. 1946. Brünn, Univ., Inst. für analyt. Chemie.)

GEDSCHOLD. 5068

a) Elemente u. anorganische Verbindungen.

A. F. Colson, *Eine gravimetrische Mikro- und Semimikroschnellmethode zur Bestimmung von Kohlendioxyd in Carbonaten*. Bei der beschriebenen Meth. werden die Carbonate durch HCl zersetzt. Das freigewordene CO_2 wird durch „Carbosorb“ (Sodaasbest) aufgenommen u. seine Menge gravimetr. ermittelt. Bei Ggw. von Sulfiten, Sulfiden u. Nitriten wird nach Zusatz von H_2O_2 mit HClO₂ zersetzt. Die Fehlergrenze liegt bei 0,5 mg CO_2 bei $\pm 5\%$, bei 20 mg CO_2 bei $\pm 0,5\%$. Eine Einzelbest. dauert 25 Minuten. Die verwendete App. u. ihre Bedienung werden an Hand von 2 Abb. ausführlich beschrieben. Ergebnisse von Testanalysen werden mitgeteilt. (J. Soc. chem. Ind. 64. 225—27. Aug. 1945. Northwich, Cheshire, Imperial Chemical Industries Ltd., Alkali Division.)

GERHARD GÜNTHER. G 260

Dwight Williams, *Bestimmung von Chlorat in Ätznatronlösungen durch Reduktion mit Ferrosulfat*. Die Meth. der Red. des ClO_3^- mit Fe^{++} in saurer Lsg. unter Rücktitrieren mit CrO_4^{--} (Indicator: Diphenylaminsulfonsäure) wurde für die Chloratbest. in NaOH u. Laugen der NaCl-Elektrolyse durch Ermitteln optimaler Säurekonz. (H_3PO_4 + H_2SO_4), FeSO_4 -Menge u. Reaktionszeit genauer u. schneller ausführbar gestaltet. Die Unsicherheitsgrenze betrug unter günstigsten Bedingungen bei einem Geh. von 0,067% NaClO_3 $\pm 0,0023\%$, bei schneller Serienbest. das Doppelte davon. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 533—35. Sept. 1945. South Charleston, W. Va., Westvaco Chlor. Prod. Corp.)

BLUMRICH. G 274

Dwight Williams und C. C. Meeker, *Bestimmung von Chlorat in Ätznatronlösungen. Eine jodometrische Methode*. Bei kleinen Gehh. von NaClO_3 im Ätznatron (wenige Teile auf 1 Million Teile) ist die entwickelte jodometr. Meth. der des vorst. Ref. überlegen. Die mit HCl angesäuerte Lsg. einer großen Einwaage wird in Ggw. von J^- zum Sieden erhitzt u. das ausgetriebene, in KJ-Lsg. aufgegangene J_2 mit 0,01 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert. Der durch Luftoxydation verursachte Fehler ist bei geringer Konz. von J^- u. H^+ unbedeutend. Der Fe-Geh. (colorimetr. bestimmt) wird bei der Berechnung berücksichtigt. Für Mn wird eine konstante Korrektur benutzt. Der abzuziehende Blindwert ist unter günstigen Bedingungen, die sogar einen empir. Faktor für einen konstanten Fehler von -4% erfordern, zu vernachlässigen. Bei einem Geh. von 7,6 wurde eine Unsicherheitsgrenze von $\pm 0,46$ Teilen NaClO_3 in 1 Million Teilen festgestellt. Die NaOH-Proben dürfen nicht mit Gummi u. dgl. in Berührung gewesen sein. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 535—38. S. pt. 1945.)

BLUMRICH. G 274

Dwight Williams und George S. Haines, *Bestimmung von Chlorat in Atznatronlösungen. Eine colorimetrische Methode.* Von verschied. Möglichkeiten der colorimetr. Chloratbest. wurde die Oxydation von o-Toluidin in saurer Lsg. unter Gelbfärbung zu einer im Vgl. zu der jodometr. (vgl. vorst. Ref.) bzgl. Empfindlichkeit u. Zeitaufwand (10 Analysen in weniger als 80 Min.) noch vorteilhafteren Meth. entwickelt. Eine Einwaage mit ca. 5 g NaOH, in 20 ml W. gelöst, wird unter Kühlung mit HCl (D. 1,19) neutralisiert u. angesäuert. Gewählt wurde eine Acidität von 5 n, eine Wartezeit von 8—10 Min. bei 20—40°, Verdünnen auf 10 ml u. Messen der Extinktion mit einem photoelektr. Colorimeter mit vorgeschaltetem Blaufilter. Nach Auswertung nach einer Eichkurve ist ein Abzug für den Fe- u. Mn-Geh. zu machen. Cu u. NH₃ stören nicht. Bei vorhandenen 5 Teilen NaClO₃ wurde eine Unsicherheitsgrenze von $\pm 0,2$ in 1 Million Teilen gefunden. — Ansäuering mit H₂SO₄ anstatt HCl (Vor- u. Nachteile) wurde nicht weiter verfolgt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 538—42. Sept. 1945.) BLUMRICH. G 274

J. Gillis, J. Eeckhout und K. Poma, *Die Trennung von Niob (Columbium) und Tantal mit Ferroin in Fluorwasserstoffmedien.* Die Ta- u. Nb-Präpp. des Handels sind durchweg mehr oder weniger stark mit dem anderen Element verunreinigt. TaF₅ reagiert mit Ferroin [o-Phenanthrolin-Fe(II)-Sulfat (I)] unter Bldg. dunkelroter prismat. Täfelchen u. Stäbchen; die Nachweisbarkeitsgrenze dieser Rk. wird zu 0,1 γ , die Grenzkonz. zu 1 : 100000 bestimmt. Die entsprechende Rk. von NbOF₅'' in verd. HF ergibt 10 γ bzw. 1 : 1000. Man kann auf Grund dieses Löslichkeitsverhältnisses von 1 : 100, ausgehend von unreinem Nb₂O₅, durch Lösen in HF u. Behandlung mit Überschuß an 1/40 mol. I-Lsg. Ta-freie Nb-Präpp. erhalten. Die Trennung erfolgt durch wiederholte Fällung u. Lsg. in 0,2- bzw. 1%ig. HF. Zur Abtrennung des Fe wird mit H₂SO₄ abgeraucht, in HF gelöst, wieder H₂SO₄ zugesetzt, bis zum Auftreten von SO₃ erhitzt, um HF zu entfernen, nach Abkühlung Weinsäure zugeben, ammoniakal. gemacht u. Fe als FeS gefällt. Das Filtrat liefert nach Ansäuern mit H₂SO₄, Eindampfen u. Glühen die Oxyde Nb₂O₅ u. Ta₂O₅. (Meded. Kon. vlaamsche Acad. Wetensch., Letteren schoone Kunsten België, Kl. Wetensch. 6. Nr. 10. 6 Seiten, 1944. Gent, Univ., Labor. für analyt. Chem.) R. K. MÜLLER. G 332

Francisco Garcia Estartús, *Die Trennung von Niob und Tantal (Behandlung von Niobiten und Tantaliten).* Überblick; wichtigste Nb- u. Ta-Mineralien u. ihre Behandlung; Rkk. des Nb u. des Ta; Trennungverfahren. (Afinidad 21. 400—05. Mai/Juni 1944.) R. K. MÜLLER. G 332

R. Dohrt, *Die Bestimmung des Eisens in technischer Schwefelsäure.* Zwecks Entfernung des störenden SO₂ wird folgendes Verf. mit nachfolgender KMnO₄-Titration empfohlen: 100 cm³ der zu prüfenden H₂SO₄ werden in 500 cm³ W. eingegossen, 0,5—1 cm³ H₂O₂ zugefügt u. 10 Min. gekocht. Hierauf wird mit KMnO₄ bis zur Rotfärbung versetzt, wieder mit etwas SnCl₂ entfärbt u. 10 cm³ HCl hinzugefügt. Dann wird mit SnCl₂ red. u. in bekannter Weise mit KMnO₄ unter Zusatz von MnSO₄ das Fe titriert. (Chem. Listy Vědu Průmysl 40. 266—67. 10/11. 1946. Preßburg, Dynamitfabrik.) STEINER. G 354

—, *Empfehlenswerte Verfahren für die Bestimmung von Silicium in säurebeständigen, hochsilicierten Eisensorten.* Stark streuende Ergebnisse von Si-Bestimmungen in hochsilicierten Fe-Sorten führten zur Ausarbeitung von 2 Verf., das eine als Schiedsverf., das andere für Reihenbestimmungen. Schiedsverf.: Die Späne werden im Schlagmörser gepulvert u. mit einem 200 IMM.-Sieb gesiebt. 0,9344 g werden in einem 150 ml-Becher mit 1 g NH₄Cl u. 20 ml Br₂-HBr-Lsg. (1 : 10) [Stammllsg.: 10 ml Br₂ auf 100 ml HBr 46—48%ig] versetzt. Nach 30 Min. wird auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft, man gibt 15—20 ml konz. HCl zu, erwärmt 15 Min. auf dem Wasserbad, fügt H₂O zu, filtriert, wäscht mit ca. 15%ig. HCl u. heißem W., bis das Filtrat Fe-frei ist. Man glüht im Pt-Tiegel bei schwacher Rotglut, bis keine Kohleteilchen mehr zu sehen sind. Die Temp. wird dann auf mindestens 1000° gesteigert u. bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Die Reinheit wird durch Abrauchen mit HF u. H₂SO₄ bestimmt. Das Filtrat wird über Nacht auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft, mit 20 ml H₂O befeuchtet, u. mit HNO₃ im Überschuß werden die Bromide zers., Br₂ durch Kochen ausgetrieben. Man fügt 25 ml 60%ig. HClO₄ zu, erhitzt das bedeckte Glas 30 Min. bis zum Rauchen, kühlt ab, gibt 150 ml H₂O zu, filtriert etwa ausgefallenes SiO₂ ab u. behandelt es, wie beschrieben. Das Gewicht beider Ndd. + 50 ergibt den %-Geh. Si. Wenn der Nd. grauschwarz ist, enthält er in heißen Säuren unlösl. SiC. Er wird im Schmelztiegel mit 4 g Na₂CO₃ aufgeschlossen, die Schmelze in HCl (1 : 1) gelöst, zur Trockene verdampft, mit 20 ml 60—70%ig. HClO₄ 20 Min. zum Rauchen erhitzt u. wie oben weiterbehandelt. Gewicht SiO₂ 50 10⁻⁷ = % SiC. Das 2. Verf. ist dem Schiedsverf. ähnlich. (J. Soc. chem. Ind. 63. 63—64. Febr. 1944.) ENDRASS. G 354

S. D. Steele und J. M. Johnston, *Die spektrographische Analyse von austenitischem Chromnickelstahl.* Für Produktionsanalysen von hitzebeständigen Stählen wird ein Verf.

angegeben, welches die Best. von 7—10% Ni u. 18—24% Cr mit einem absol. Fehler von $\pm 0,20\%$ bzw. $\pm 0,47\%$ erlaubt. Es werden die Linienpaare Ni I 3472,54 Å/Fe I 3476,70 Å u. Cr I 3005,06 Å/Fe I 3009,57 Å benutzt bei einer Anregung mit einem ungesteuerten kondensierten Funken. Es werden flache Probestücke verwendet u. eine Genelektrode aus Cu (60° Kegel), da diese zu einem höheren Materialverbrauch bei größerer Lichtintensität führt als Graphit. Vor jeder Entladungsperiode muß das Cu sorgfältig von Oxyd befreit werden, um eine gleichmäßige Entladung zu sichern. Auswertung erfolgt über eine mit Stufenfaktor aufgenommene Schwärzungskurve. (J. Soc. chem. Ind. 64. 278—83. Okt. 1945. Renfrew, Babcock & Wilcox Ltd.) EICHHOFF. G 354

Anders Ringbom, *Über Schnellanalyse von Erzen*. Vortrag. Übersicht über einige ältere u. neuere Schnellmethoden zur Best. von Co, Cu, Mo, Pb, As, Ni u. Ag in Erzen. — Das p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin, das sich bei der photometr. Best. von Ag gut bewährt hat, liefert bei Au aber nur recht ungenaue Werte. (Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja 53. 47—57. 1944.) BECKMANN. 5290

b) Organische Verbindungen.

Anna Dombrowski, *Die Mikrobestimmung von Schwefel, Chlor und Brom in organischen Verbindungen nach dem „Verpuffungsverfahren“*. Ein Mikroverf. zur Best. von S, Cl u. Br in organ. Verb. wird beschrieben; es entspricht nach entsprechenden Veränderungen dem von KRAUS angegebenen Makroverf. (Z. analyt. Chem. 117. [1939.] 243). Zur Ausführung des Verf. werden geeignete, im einzelnen beschriebene Hilfsgeräte benutzt. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 32. 1—5. 1944. Riga, Univ., Organ.-Chem. Labor.) WESLEY. 5352

Marcel Renard, *Eine neue Methode zur Bestimmung des aliphatischen Aminstickstoffs*. Amin-Nitrate aliph. Verb. werden beim Erhitzen mit konz. HCl wie NH_4NO_3 zersetzt. Dabei tritt unter Abspaltung von N_2O u. H_2O an die Stelle der funktionellen NH_2 -Gruppe die Cl-Gruppe nach: $\text{R} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{NO}_3 + \text{HCl} = \text{R} \cdot \text{Cl} + \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$. Darauf gründet sich eine quantitative N-Best. in Verb. des allg. Typs $\text{R}(=\text{Alkyl}) \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{NO}_3$. Aliph. α -Aminosäuren, Amine u. Amide lassen sich durch 20 Min. langes Erhitzen mit konz. HCl u. konz. HNO_3 (0,2 g Substanz, 1,5 cm^3 HCl u. 0,75 cm^3 für die standardisierte Makro-, 0,015—0,02 g Substanz, 0,15 cm^3 HCl u. 0,075 cm^3 HNO_3 für die Halbmikrobest.) auf 70° quantitativ umsetzen u. in bekannter Weise im Azotometer analysieren. Bei gleichzeitiger Anwesenheit solcher funktioneller Gruppen, die zusätzlich Gase abspalten, die von KOH-Lsg. nicht absorbiert werden (leicht oxydierbare Substanzen, z. B. Cystein), wird die Best. komplizierter. Bei Histidin erhält man genaue Ergebnisse, wenn für die Halbmikrobest. nur 0,025 cm^3 HNO_3 verwendet werden. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique [5] 31. 21 9—37. 1945. Liège, Univ., Labor. de chimie organ.) FREE. 5352

Henry Newman und Mason Abramson, *Die Bestimmung von Äthylalkohol im lichtelektrischen Colorimeter*. Die Äthylalkoholbest. beruht auf der photoelektr. Messung der Red. von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (I) (in konz. H_2SO_4). Die Probe wird mit Na_2SO_4 (wasserfrei) angesetzt u. mittels Vakuumdest. in die I-Lsg. eingetragen, die Colorimetrie wird im Bereich von 480 μ durchgeführt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 74. 369—71. April 1942. Stanford Univ., Med. School, Med. Dep.) HOHENSEE. G 560

R. Boinon, *Bestimmung der Lävulinsäure*. Die Fällungsmethoden für die Best. der Lävulinsäure (α -Acetylpropionsäure, γ -Ketovaleriansäure) über Oxim, Hydrazon oder Phenylhydrazon liefern genaue Resultate, sind aber zeitraubend u. von geringem prakt. Wert. Die viel einfachere Titration, die zwar reine Säure voraussetzt, ist infolge einfacher Ausführungsweise u. geringen Substanzbedarfs für Industrielab. am vorteilhaftesten. Der Vgl. von 3 Methoden (Titration, cuprometr., Phenylhydrazon-Meth.) zeigt bei einem Reingeh. von ca. 97% einen Höchstunterschied von 0,6%. (Ing. Chimiste [Bruxelles] 27. 8—21. Juni 1945. Brüssel, Inst. Meurice-Chimie.) FREE. G 870

Paul B. Hamilton und Donald D. van Slyke, unter Mitarbeit von Julia E. Dechant, *Die Wirkung flüchtiger Aldehyde auf die Genauigkeit der manometrischen Ninhydrin-Kohlendioxid-Methode bei der Analyse bestimmter α -Aminosäuren, aus denen sie entstanden sind*. Vff. bestätigen die Ergebnisse von SCHOTT, ROCKLAND u. DUNN, nach denen die Best. von Valin (I) u. Leucin (II) nach der manometr. Ninhydrin-Kohlendioxid-Meth. bei Zusatz von Hydrazin (III) die Genauigkeit dieser Meth. um einige Prozente erhöht. Durch III werden die unter der Einw. von Ninhydrin aus I u. II entstandenen flüchtigen Aldehyde gebunden. Wenn der Geh. an I u. II in einem Proteinhydrolysat 20% nicht übersteigt, ist der durch die flüchtigen Aldehyde dieser Aminosäuren bedingte Fehler jedoch so klein, daß kein Zusatz von III erforderlich ist. (J. biol. Chemistry 164. 249—56. Juli 1946. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.) HOTHUM. G 950

Blanche A. Prescott und Heinrich Waelsch, *Eine Mikrobestimmung von Glutaminsäure und ihre Anwendung zur Proteinanalyse*. Vf. beschreiben eine neue Mikrometh., mit der *Glutaminsäure* (I)-Mengen von 5–50 γ mit einem durchschnittlichen Fehler von 0,2% bestimmt werden können. Durch Einw. von Ninhydrin (II) entsteht aus I der *Glutaminsäurealdehyd* (III). Unverbrauchtes II wird mit Guanidin u. Bleiacetat entfernt. III wird mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (IV) in das 2,4-Dinitrophenylhydrazon (V) des *Glutaminsäurealdehyds* übergeführt. V wird in Caprylalkohol gelöst u. aus dieser Lsg. mit einem Boratpuffer extrahiert. Nach Zusatz von Alkali färbt sich die Boratpufferlsg., u. ihr Geh. an V kann colorimetr. gemessen werden, da unter den gewählten Bedingungen V stabil ist. Synthet. V wurde als Standardsubstanz verwendet; mittels der entwickelten Formel läßt sich der Geh. an I in einer beliebigen Lsg. errechnen. Ggw. von Asparaginsäure (VI) bzw. Cystin (VII) kann zu Fehlern bei der Best. von I führen. VI wird deshalb aus der Testlsg. vorher durch chromatograph. Adsorption an anionotropes Aluminiumoxyd entfernt. Der durch VII bedingte Fehler kann durch Abzug von 12% vom Gesamtwert korrigiert werden. Die Best. von I neben Glutamin ist ohne größeren Fehler möglich. (J. biol. Chemistry 164. 331–43. Juli 1946. New York, Columbia Univ., Coll. of Phys. and Surg.)
HOTHUM. G 950

G. Spencer und J. E. Brimley, *Die Bestimmung von Anilin in Alkylanilinen*. Pikrylchlorid reagiert mit Anilin (I) unter Freiwerden von 1 Mol. HCl, die durch Titration mit Alkali bestimmt werden kann. Die Anwendung dieses Prinzips auf die Best. von I in Alkylanilinen (II) wird krit. untersucht u. ein befriedigendes Verf. zur Best. von I in einigen der gewöhnlichen II beschrieben. (J. Soc. chem. Ind. 64. 53–55. Febr. 1945. Manchester, Clayton Aniline Co.)
FRETZDORFF. G 1310

Georgine A. Moerke, *Farbreaktionen auf Lignin mit Aminoverbindungen*. Eine Anzahl von Aminoverbb. u. Sulfonamiden geht mit Lignin (Holzschliff) u. Salzsäure eine gelbe Färbung. Ihr Auftreten wird auch bei tert. Aminen beobachtet, bleibt bei einer Reihe von Aminen aber auch ganz aus. Alle Farbrk. können mit demselben Erfolg statt mit Lignin auch mit p-Benzochinon, jedoch nicht mit Vanillin ausgeführt werden. Vf. vermutet deswegen, daß das Lignin u. a. Bausteine vom Chinontypus besitzt. (J. org. Chemistry 10. 42–45. Jan. 1945. Northville, Mich., Maybury Sanatorium.)
SCHAACK. G 3950

* R. M. Spektor, *p_H-Messung*. Lsgg. mit unbekanntem p_H-Wert werden mit Hilfe eines 0-Galvanometers mit einer Serie von Lsgg. mit bekanntem p_H-Wert verglichen. (Russ. P. 67 561, ausg. 31/12. 1946.)
KALIX. 5067

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

I. I. Kitaigorodski und W. Ss. Udinzewa, *Herstellung von säurefesten Stoffen aus Marschallit durch Kaltpressen*. Durch Kaltpressen des in Pulverform vorkommenden Marschallits bei 150 kg/qcm wurden säurefeste Fullsteine für Schwefelsäuretürme erhalten. Als Bindemittel diente die Mischung von 96 Gewichtsteilen Marschallit, 4 Gewichtsteilen Na₂SiF₆ u. 30 ccm Wasserglas (30° Bé), die im Verhältnis 1 : 1 mit Marschallit gemischt wurde. Die mechan. Festigkeit solcher Stücke betrug nach 16 tägigem Liegen an der Luft 80–100 kg/qcm. Frisch hergestellte Stücke zeigten nach 16 tägiger Behandlung mit einem Strahl 50–80° warmer H₂SO₄ von 58,8–59,8° Bé u. einem Nitrogehalt von 2,5–4% in einer Menge von 80–100 ccm/Stde. eine dichte glatte Oberfläche u. hatten eine mechan. Festigkeit von 950 kg/qcm. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 19. 1037 bis 1040. 1946. Swerdlowsk, Uraler Chem.-Wiss. Forsch.-Inst.)
FÖRSTER. 5810

Raoul Louis Vialars, Frankreich (Haute-Garonne), *Dichtungsmittel mit wärmeleitenden Eigenschaften*. Die aus einem plast., unschmelzbaren, unverbrennbaren u. in W., Öl u. KW-stoffen unlösl. Material bestehende Grundmasse wird derart plastifiziert, daß sie nicht hart werden kann, u. mit einem Metallpulver vermischt. (F. P. 911 859 vom 29/6. 1945, ausg. 23/7. 1946.)
DONLE. 5813

Wingfoot Co., übert. von: Thomas H. Rogers jr., Akron, O., V. St. A., *Dichtungsmittel aus Polyvinylacetal*. Polyvinylacetale entstehen durch Kondensation eines Aldehyds mit einem teilweise hydrolysiertem Polyvinylester. In ihrer Reihe befinden sich Polyvinylacetal, Polyvinylbutyral usw. 73 (Teile) Polyvinylbutyralharz wird in einer Gummihöhle gemahlen, bis es erwärmt ist u. sich in einem ziemlich weichen Zustande befindet. 27 Sebacin säure dibutylester oder ein anderes Plastifizierungsmittel werden langsam zugefügt, so daß sie in dem weichen Harz völlig suspendiert sind. Man bringt die M. in einen Gummimischer, erwärmt auf 185° F. u. gibt 5 Oleinsäure oder eine andere Fettsäure u. dann

NaOH/ZnO (1:1) dazu. Darauf werden 2,4 Casein u. 160,1 W. in geringen Teilsätzen langsam eingebracht. Es entsteht eine wss. Emulsion, die bei 185° F. dünn ist u. eine Viskosität wie W. aufweist. Nach Abkühlen auf Raumtemp. bildet sich eine pastenartige Kittemulsion. Vor der Zugabe der Oleinsäure können bei Bedarf noch 5–40 Füllstoffe (Ruß, Ton) beigemischt werden. Will man eine dünnere Kittmasse erhalten, die beim Stehen erhärtet, wird eine geringe Menge (5–20%) A. beigemischt. Die Kittmasse dient zum Abdichten der Oberflächen von Metallen. (A. P. 2 396 607 vom 17/11. 1942., ausg. 12/10. 1946.)

BEWERSDORF. 5813

Gilbert de Smet, Belgien, *Dichtungsmaterial für poröse Stoffe*. Zum Flüssigkeitsdichten von porösem Material, z. B. von Betonbehältern, werden die Wände mit *chlorierten Naphthalinen* von wachsartigem Charakter (I) in der Weise imprägniert, daß zuerst verd., dann konzentriertere Lsgg. u. schließlich geschmolzenes Dichtungsmaterial aufgetragen wird. Als Lösungsm. verwendet man *Trichloräthylen* (II) u. gibt gegebenenfalls Weichmacher, wie Chlorkautschuk, chlorierte Diphenyle u. chlorierte Paraffine, zu. Als 1. Lsg. verwendet man eine solche von 500 g I in 1 kg II, dann eine doppelkonz. u. am Schluß geschmolzenes I. Schließlich kann man die Oberfläche noch mit einer Flamme oder einem erwärmten Metallkörper glätten. (F. P. 902 886 vom 22/3. 1944., ausg. 14/9. 1945. Belg. Prior. 7/3. 1944.)

KALIX. 5813

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij, Holland, *Bindemittel für Ölkitt*. An Stelle des Leinöls werden in den üblichen Fensterkiten aus Leinöl u. Kreide KW-stoffe mit sehr hohen Kpp. verwendet, die viel Anteile enthalten, die unter Einw. von konz. H₂SO₄ Harze bilden. Diese Gemische, deren wirksamer Bestandteil Säuren sind, werden bei der Raffination von Erdöl erhalten. Sie reagieren ebenso wie Leinöl mit den dafür üblichen Sikkativen. (F. P. 904 001 vom 5/5. 1944., ausg. 24/10. 1945. D. Prior. 24/20. 1945.)

KALIX. 5813

Theodor Lieser, Deutschland, *Verwendung von als Basenaustauscher dienenden Holzverbindungen zur Gewinnung von Metallen aus sehr verdünnten Lösungen*. In das Lignin des Holzes wird mittels Alkali u. Chloressigsäure die Gruppe $-O-CH_2-COOH$ eingeführt. Z. B. behandelt man Holzmehl mit der 6fachen Menge 20%ig. NaOH, entfernt den NaOH-Überschuß, läßt 2 Tage altern u. mischt 20 Std. mit der gleichen Menge N-Chloracetat. Das so hergestellte Prod. kann bis zu 11% seines Gewichts Cu aus einer verd. ammoniakal. Cu-Salzlsg. aufnehmen. (F. P. 899 188 vom 27/10. 1943., ausg. 23/5. 1945. D. Prior. 28/8. 1942.)

NOUVEL. 5827

Ernst Siegling, Deutschland, *Treibriemen aus synthetischem Material*. Zur Erhöhung der Reibung der Oberfläche von Treibriemen aus Linearpolymeren, z. B. aus Polyamiden oder Polyurethanen, werden diese mit einer dünnen Schicht Leder, Kork u. ähnlichen rauen Stoffen überzogen. Die Befestigung dieser Schicht kann durch mechan. Mittel oder durch Aufkleben unter Druck auf die erweichte Oberfläche des Polyamids erfolgen. (F. P. 892 493 vom 29/1. 1943., ausg. 7/4. 1944. D. Prior. 12/10. 1942.)

KALIX. 5893

Shell Development Co., San Francisco, Calif., übert. von: Rupert C. Morris, Berkeley, Edward C. Shokal, Oakland, und Alva V. Snider, Richmond, Calif., V. St. A., *Hydraulische Flüssigkeiten*. Durch Verwendung von *Sulfolan*, α -*Sulfolene* oder deren Substitutionsprod. werden hitzebeständige, nichtkorrodierende, nichthygroskop., ungiftige hydraul. Fl. von niederem Flammpunkt, niederem Fließpunkt u. ausreichendem Viscositätsindex erhalten. Z. B. besteht eine hydraul. Fl. aus 20% 2,4-Dimethylsulfolan, 53% Diacetonglykol, 25% Propylenglykol u. 2% Korrosionsverhinderer. — Zweckmäßig enthält die Fl. das Gemisch eines Lösungsm. u. eines tier., pflanzlichen oder mineral. Öles oder eines geblasenen Öles tier. oder pflanzlicher Herkunft oder diese u. Verseifungsprod. tier. oder pflanzlicher Öle als Ausgleich. (A. P. 2 394 251 vom 31/7. 1943., ausg. 5/2. 1946.)

M. F. MÜLLER. 5893

III. Elektrotechnik.

P. R. Mallory & Co., Inc., übert. von: Earl I. Larsen, Vernon E. Heil und Earl F. Swazy, Indianapolis, Ind., V. St. A., *Nicht schweißender elektrischer Kontakt*. Elektr. Kontakte aus Metallgemischen mit einer pulverförmigen Komponente aus hitzebeständigem Metall oder aus einer hitzebeständigen Metallegierung oder aus einem anderen nicht schm. Material, die mit einem niedriger schmelzleitfähigen Metall, wie Ag oder Cu durchsetzt ist, neigen bei Verwendung zum Schalten starker Ströme zum Zusammenschweißen. Die Ursache bildet vermutlich eine bei der Herst. der Kontakte sich bildende dünne Oberflächenschicht des hochleitfähigen Metalls. Dieser Mangel kann durch Abätzen dieser Schicht in einem Ätzbad behoben werden. Für Ag-haltige Kontakte eignet sich bes. ein Ätzbad aus 30 cm³ gesätt. Lsg. von K₂Cr₂O₇ u. 100 cm³ 5%ig. H₂SO₄. Statt dessen kann auch eine Lsg. von 50 (%) HNO₃ in 50 W. verwendet werden. Auch konz. HNO₃ ist brauch-

bar. Für Cu-haltige Kontakte wird eine Ätzlsg. aus 15 30%ig. H_2O_2 mit 8 NH_4OH empfohlen. — Die hitzebeständige Komponente der Kontakte kann W oder Mo sein. Auch deren Carbide sowie die hitzebeständigen Carbide, Boride u. Nitride der Metalle der 4., 5. u. 6. Gruppe des period. Syst. sind geeignet. Für Kontakte mit CdO als hitzebeständiger Komponente mit z. B. 10 CdO u. 90 Ag, sowie für Kontakte, welche ein Metall der Eisen-Gruppe, wie Fe, Ni oder Co als hitzebeständige Komponente enthalten, z. B. 15 Ni u. 85 Ag ist das Ätzverf. ebenfalls anwendbar. Für die feinverteilte leitende Komponente kommen außer Ag u. Cu auch Ag-Cu-Legierungen, Ag-Basis- u. Cu-Basislegierungen in Betracht. Dabei kann entweder die hitzebeständige oder die hochleitende Komponente überwiegen, z. B. 65 (%) W-Carbid u. 35 Ag oder 50 W-Carbid u. 50 Ag oder 35 W-Carbid u. 65 Ag. — Zeichnung. (A. P. 2 390 595 vom 5/2. 1943, ausg. 11/12. 1945.) KLEIN. 5953

Research Corp., New York, übert. von: Ernst A. Hauser, Cambridge, Mass., V. St. A., *Wasserfeste anorganische hydroxydhaltige Körper*. Stoffe, wie Bentonit, die in Berührung mit W. quellen u. plast. Hydrogele mit basenaustauschenden Eigg. bilden, werden dadurch beständig gegen W. gemacht, daß man sie mit Lsgg. von Salzen behandelt, deren Kation aus K, Rb, Ba oder Pb besteht u. deren Anion (Acrylsäure oder Methacrylsäure) eine ungesätt. Kohlenstoffbindung aufweist u. zu hydrophoben Prodd. polymerisiert werden kann. — Ein Film aus koll. Bentonit wird mit einer wss. Lsg. von Bleiacrylat bei mindestens 60° mehrere Stdn. lang behandelt u. danach ca. 20 Stdn. lang bei 100—175° gebacken. Der dabei erhaltene Film besitzt gute elektr. Isoliereigg. auch in feuchter Atmosphäre. (A. P. 2 383 647 vom 13/3. 1942, ausg. 28/8. 1945.) M. F. MÜLLER. 5957

Georges Lucien Emile Delort, Frankreich, *Kunststoffgegenstände mit Glaseinlagen*. Zunächst werden gemischte Fäden aus 50% Kunstharz- u. 50% Glasfasern von 4—5 $\mu\varnothing$ hergestellt, dann eine große Anzahl davon auf einem Zylinder oder einer ebenen Fläche ohne Zwischenraum nebeneinander ausgespannt. Das ganze wird schließlich durch Anwendung von Druck u. Wärme zu einer homogenen M. in Form von Platten oder Röhren vereinigt. Es können weiterhin noch mehrere Platten mit gekreuzten oder parallelen Fasern übereinander vereinigt werden. Als Kunststoffkomponenten für diese Kombinationen werden Cellulosederiv. v., Vinylharze, Copolymere aus Vinylchlorid u. Vinylacetat, Polyvinyl- u. Polyacrylverb. usw. benutzt. Die Prodd. werden bes. als elektr. Isoliermaterial benutzt. (F. P. 910 870 vom 18/12. 1944, ausg. 20/6. 1946.) KALIX. 5957

C. Lorenz Akt.-Ges., Deutschland, *Kunstharz-Isoliermaterial*. Zur Erhöhung des elektr. Widerstandes wird Phenolformaldehydharzen statt des bisher üblichen Quarzsandes als Füllmittel feingemahlener Quarz zugesetzt, zu dessen Herst. außer Naturquarz auch unbrauchbar gewordene Quarzgegenstände (Tiegel, Röhren usw.) verwendet werden können. Die günstigste Zus. solcher Isoliermassen ist: 78% Quarzpulver + 22% Harz. (F. P. 895 827 vom 24/6. 1943, ausg. 5/2. 1945. D. Prior. 21/7. 1942.) KALIX. 5957

Bell Telephone Laboratories, Inc., New York, N. Y., übert. von: Leland A. Wooten, Maplewood, N. Y., V. St. A., *Elektronenentladevorrichtung*. Eine evakuierte oder gasgefüllte Entladerröhre oder eine Netzanode aus Ni, W, Mo, Fe oder dgl. wird mit feinverteiltem gepulvertem Metall, z. B. Zr, überzogen, welches Gase absorbiert u. die Emission hemmende Eigg. besitzt. Als Bindemittel für das Zr dient reine Silica (SiO_2). Sie hält das gepulverte Metall fest u. verbindet sich selbst nicht mit Gasen. Der Silicaüberzug wird durch Auftragen einer koll. SiO_2 -Lsg. erhalten, der das feinverteilte, mit W. oder A. angefeuchtete Zr-Pulver zugefügt wurde. (A. P. 2 368 060 vom 1/1. 1942, ausg. 23/1. 1945.) HOLM. 5975

Radio Corp. of America, Del., übert. von: Roseco H. George und Wilfred M. Hesselberth, West Lafayette, Ind., V. St. A., *Elektrophoretische Überzugmischung*. Feines Pulver (4—5 cm^3) von BaF_2 wird in 500 cm^3 CCl_4 suspendiert u. zusammen mit 5 cm^3 Ricinusöl zwischen einer Cu-Platte u. den zu überziehenden Maschenelektroden eingebracht. Nach Anlegen einer Spannung von 7500 V für 3 Sek. schlägt sich das BaF_2 auf der Maschenplatte nieder. Durch Erhitzen bis zu 1300° während einer Min. schmilzt das BaF_2 gleichmäßig an der Oberfläche. Eine zwei- bis dreimalige Wiederholung ist zur vollständigen Überzugs-bldg. der Maschen notwendig, um mit der isolierenden Schicht das das Bild aufnehmende Elektrodenelement für ein Doppelmosaik-kathodenstrahlrohr zur Umsetzung von Leuchtbildern in elektr. Strom zu bilden. (A. P. 2 376 047 vom 16/3. 1942 ausg. 15/5. 1945.) M. F. MÜLLER. 5975

Allen Property Custodian, übert. von: Heinrich Strübig, Teltow, und Walter Hass, Kleinmachnow bei Berlin, *Leuchtschirm*. Die Leuchtmasse besteht aus einem Gemisch äquimol. Mengen von CdS u. ZnS, der zusammen mit S erhitzt worden ist. Zur Erzielung eines rein weißen Phosphoreszenzlichts kann nachträglich noch etwas ZnS zugesetzt werden. Man verwendet z. B. eine Kombination aus 70% CdS/ZnS u. 30% ZnS. Sie zeigt auch nach 20 std. Ioneneinw. noch keine dunklen Flecke. (A. P. 2 352 035 vom 9/12. 1941, ausg. 20/6. 1944. D. Prior. 10/2. 1940.) KALIX. 5975

IV. Wasser. Abwasser.

Inverto Co., übert. von: **Bruno Montero**, Los Angeles, Calif., V. St. A., *Mittel zur Behandlung von Wasser und dessen Herstellung*. In 2 Unzen gewöhnlichem W. werden 1 Unze u. 72 Gran gewöhnliches Handels-Al-Sulfat ($Al_2(SO_4)_3$), 18 H₂O u. 175 Gran NaCl in feinkrist. Form (dairy salt) aufgelöst. Man gibt 5 Unzen u. 335 Gran Wasserglas (40° Bé, Na₂O = 8,85%, SiO₂ = 28,5%, H₂O = 62,65%) unter ständigem Rühren hinzu. Es findet Koagulation statt. Eine kleine Menge W. kann abdekantiert werden. Der verbleibende Nd. wird unter Rühren ausgewaschen u. es wird wieder dekantiert. Die Rückstandsmasse wird nun durch ein 20 Maschensieb gegeben, während Sieb u. M. sich unter W. befinden. Es werden hochporöse Körner erhalten, die in W. unlösl. sind. Von H₂SO₄ oder HCl werden sie nicht angegriffen. Zur Verbesserung der Härte kann noch eine Nachbehandlung in einer Na₂CO₃ · 10H₂O-Lsg. vorgenommen werden. Die Körner sind zum Filtern u. Weichmachen des W. vorzüglich geeignet. (A. P. 2 253 722 vom 22/4. 1940, ausg. 26/8. 1941.)

BEWERSDORF. 6025

Hubert E. Howard, Chicago, Ill., übert. von: **Rowland R. Magill**, Webster Groves, Mo., V. St. A., *Mittel zur Reinigung von Wasser oder anderen wäßrigen Flüssigkeiten*. Das Mittel besteht aus 70(%) Kohle, 20 NaAl-Tannat, 5 (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ u. 5 Mg-Tannat. Die Kohle wird feinstgemahlen u. mit den anderen Bestandteilen vermischt. Z. B. wird in einem geeigneten Behälter das W. mit dem feinstgepulverten Material behandelt, wobei Flockenbildung eintritt. Suspensierte Festteilchen setzen sich fest an die Flocken an. Das gereinigte W. wird durchgefiltert, mit Chlor behandelt u. kann so Verwendung finden. Das W. ist nach der Behandlung auch weich geworden, irgendwelche anhaftende Gerüche sind verschwunden. (A. P. 2 251 748 vom 12/8. 1939, ausg. 5/8. 1941.)

BEWERSDORF. 6025

Henkel & Cie. G. m. b. H., Düsseldorf, *Wasserenthärtung durch Zusatz von Alkalicarbonaten* in Ggw. von CaCO₃ in der Calcitform, wodurch die Enthärtung beschleunigt wird. Das CaCO₃ wird durch Rk. von Na₂CO₃ mit CaSO₄ hergestellt, hierbei ist die Fernhaltung von MgO u. von organ. Verbb. wichtig. Das so hergestellte CaCO₃ hat dieselben Eigg. wie das nach dem Hauptpatent aus Ca(OH)₂ u. NaCO₃ hergestellte CaCO₃. (Schwz. P. 239 015.) 243 009 vom 3/4. 1944, ausg. 16/11. 1946. D. Prior. 27/1. 1943. Zusatz zu Schwz. P. 239 015.)

REICHELT. 6031

Chemische Werke Albert, Deutschland, *Behandlung von Kesselstein bildendem Wasser*. Zur Verhinderung der Kesselsteinbildung, z. B. in Kühlwasser, wird an Stelle des üblichen Zusatzes von 2—3 bzw. 1—1,5 g/m³ an lösl. Hexameta- oder Polyphosphat, das als Impfstoff, d. h. als ein durch oberflächliche Aktivierung des Ausfallen von CaCO₃ verhinderndes Mittel, in geringerer Menge, als dies stöchiometr. nötig wäre, zugegeben wird, ein Zusatz verwandt von 1,4 bzw. 0,3—0,5 g/m³ eines „Kurrolsalzes“, d. h. eines in W. unlösl. Metaphosphats von Na, K oder NH₃, das jedoch von vornherein durch Beimengung von Na₂S₂O₃, Na₂SO₃, NaCl oder Alkalichromat scheinbar lösl. gemacht ist, d. h. koll. im W. dispergiert wird. Das Kurrolsalz verhindert die Bldg. von Kristallkeimen des CaCO₃, so daß dieses aus einer übersätt. Lsg. nicht ausfällt. (F. P. 901 765 vom 4/2. 1944, ausg. 6/8. 1945. D. Prior. 10/2. 1943.)

B. SCHMIDT. 6031

V. Anorganische Industrie.

Ammonia Casale, S. A., Schweiz, *Verbesserung der Ammoniaksynthese*. Zur Verhinderung der Bldg. von *Ammoncarbamat*, die bei Syntheseapp. nach dem Injektionsverf. durch Ggw. von Spuren von CO₂ u. H₂ im Gasgemisch an den Einlaßdüsen verursacht wird, erwärmt man diese oder die ganze Injektionsvorr. oder das Gasgemisch auf 100—180°. Die Temp. muß mit steigender CO₂-Konz. erhöht werden; in den meisten Fällen genügen 130°. (F. P. 912 853 vom 28/7. 1945, ausg. 22/8. 1946. Schwz. Prior. 24/11. 1944.)

KALIX. H 243

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt/M., *Entfernung von Wasser aus den Gasen der Ammoniakverbrennung*. Die Abscheidung von W. aus den obengenannten Gasen wird in 2 Stufen vorgenommen: In der ersten werden die Gase indirekt oder durch Einspritzen v. W. stark abgekühlt, wobei sich W. oder sehr verd. HNO₃ abscheidet; in der 2. Stufe werden die Gase in direkte Berührung mit einer Fl. gebracht, die bei der gleichen Temp. eine geringere Dampfspannung als W. hat, z. B. verd. HNO₃ oder Salzlsgg., die stark abgekühlt sind. Hierbei wird in der 1. Phase die Hauptmenge des W. entfernt, während sich in der 2. Phase die Menge des dem Gasgemisch zu entziehenden W. durch Wahl der Konz. der als Absorptionsmittel angewandten Säure oder Salze genau regeln läßt. Hierzu verwendet man vorzugsweise die in der 1. Stufe entstehende verd. Säure, indem man einen Teil davon abzweigt, abkühlt, u. in der 2. Absorptionsraum einleitet.

Wenn die Absorption unter Druck ausgeführt werden soll, so wendet man diesen erst dann an, wenn die Hauptmenge des W. gemäß dem Verf. der I. Stufe entfernt worden ist. F. P. 896 731 vom 24/7. 1943, ausg. 1/3. 1945. D. Prior. 10/5. 1940.) KALIX. H 243

Harry Pauling, Deutschland, *Konzentrierung von HNO₃*. Sehr verd. HNO₃, wie sie z. B. beim Auswaschen von Nitrierungsprodd. entsteht, wird zunächst soweit wie möglich in der üblichen Weise durch Dest. konzentriert. Dann wird ein Teil davon auf Temp. um 600° erhitzt, wobei eine Zus. nach der Gleichung $4 \text{HNO}_3 = 4 \text{NO} + 3 \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ eintritt. Das Gasgemisch wird dann so schnell abgekühlt, daß sich nur das W. kondensiert, ohne daß NO u. O₂ absorbiert werden. Die beiden Gase werden in eine Kühlkammer geleitet, wobei sie sich von selbst in N₂O₄ + N₂O₃ umsetzen. Dieses Gemisch leitet man in den Rest der konz. HNO₃ ein. Den nichtabsorbierten Rest läßt man in einem Reaktions-turm durch herabrieselnde HNO₃ absorbieren. N₂O₄ kann vor der Absorption auch verflüssigt u. die Absorption mit Hilfe einer bes. App. in verschied. Weise variiert werden. Beschreibung der App., 3 Abbildungen. (F. P. 897 955 vom 9/9. 1943, ausg. 6/4. 1945. D. Prior. 11/9. 1942.) KALIX. H 243

Solvay & Cie., Brüssel, Belgien, *Herstellung von Alkalichloriten*. Um das zur Herst. von Chloriten durch Umsetzung von Alkalihydroxyden oder -carbonaten mit ClO₂ erforderliche, durch Einw. von HCl auf Chlorate erhaltene ClO₂ von gleichzeitig entstandendem Cl₂ zu reinigen, wird das Gasgemisch zunächst mit Lsgg. von Alkali- oder Erdalkalichloriden oder -chloraten in Berührung gebracht. Während Cl₂ nur zu 5—10% gelöst wird, nimmt die Lsg. ClO₂ zu 90% auf, die durch Ausblasen mittels eines Luftstromes in Freiheit gesetzt werden. Der physikal. Reinigung schließt sich eine chem. an, bei der der Cl₂-Rest an Ca(OH)₂ gebunden wird. (Schwz. P. 240 456 vom 14/1. 1944, ausg. 16/4. 1946. Belg. Prior. 27/2. 1943.) BRÄUNINGER H 247

Southern Acid and Sulphur Co., Inc., St. Louis, Mo., übert. von: W. Conard Fernellius und James P. McReynolds, Columbus, O., V. St. A., *Gewinnung von Schwefel aus Gasen*. Ein H₂S enthaltendes Gas wird mit der zur Umwandlung in S theoret. erforderlichen Menge O gemischt u. durch einen Reaktionsraum geschickt, der nicht katalyt. feuerfeste keram. Füllkörper enthält. Bei einer Temp. der Füllkörper zwischen 445 u. 1000°, vorteilhaft 700—800°, werden die Gase gründlich durchmischt. Ein Teil des S wird durch Herunterkühlen eines Teils des Gases auf 155—165° gewonnen, u. dieser fl. S wird dann dazu verwendet, um S-Dampf aus dem verbleibenden Gas herauszuwaschen. — 2 Blatt Zeichnungen. (A. P. 2 386 202 vom 1/12. 1941, ausg. 9/10. 1945.) M. F. MÜLLER. H 253

* Soc. An. des Manufactures des Glaaces et Produits chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey, und Gaston C. Ory, Frankreich, *Entschwefelung von Eisenpyritrückständen*. Man entschwefelt die Rückstände gerösteter Pyrite für die Fe-Gewinnung durch Erhitzen der Rückständen in neutraler oder nur schwach oxydierender Atmosphäre bei solchen Temp. (über 600° u. vorteilhaft bei 1000—1100°), daß Fe₂O₃ zu Fe₂O₄ red. wird, wobei der hierbei freierwende O₂ zur teilweisen oder vollständigen Verbrennung des in den Rückständen enthaltenen S dient. Das entwickelte SO₂ wird abgesaugt. (E. P. 577 281, ausg. 13/5. 1946.) ROICK. H 253

Henri Brunel, Frankreich (Seine), *Kolloidale Schwefellösung*. In einem fahrbaren Gerät wird an der Bedarfsstelle eine wss. koll. Lsg. von S durch abwechselndes Einführen von H₂S u. SO₂ in heftig bewegtes W. in einem geschlossenen Behälter frisch hergestellt. Die Gase werden in verflüssigtem Zustand in Flaschen mitgeführt. 3 Vorr. zur Wasserbewegung oder -rieselung sind beschrieben. — 7 Zeichnungen. (F. P. 916 952 vom 2/7. 1945, ausg. 20/12. 1946.) B. SCHMIDT. H 253

J. N. Kusminych, UdSSR, *Gewinnung von Schwefelsäure unter Abtrennung von flüssiger schwefeliger Säure aus den Gasen*. Die z. B. beim Verbrennen von elementarem S erhaltenen Gase werden nach dem Waschen u. Trocknen unter n. Druck bis auf ca. —55° abgekühlt, worauf das kondensierte fl. SO₂ in Form eines fertigen Prod. abgetrennt wird. Das nichtkondensierte Gas wird mit trockener Luft vermischt u. in üblicher Weise im Kontaktofen auf H₂SO₄ verarbeitet. (Russ. P. 65 356 vom 28/3. 1944, ausg. 31/10. 1945.) R. RICHTER. H 253

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: Emile L. Baldeschwieler, Cranford, und Peter I. Gaylor, Union, N. J., *Gewinnung von Borfluorid*. Aus den bei der Herst. von Borsilicatglas entwickelten Gasen wird BF₃ durch Absorption in konz. H₂SO₄ gewonnen. — Die Gase, die BF₃, CO₂, SO₂ usw. enthalten, werden gekühlt u. von CO₂ u. SO₂ dadurch befreit, daß man sie über Kalk u. dgl. leitet. Die Gase werden dann bei 21—38° u. 25—200 lbs/sq. in. durch über 88% starke H₂SO₄ ge. ch. ckt. In 70—90%ig. Ausbeute erhält man dann reines BF₃ durch Erhitzen der Lösung. An weiteren Lösungsmitteln können auch verwendet werden: Chlorsulfonsäure, Säuren des P, CS₂, chlorierte oder

fluorierte KW-stoffe, Tricyclohexylphosphat u. substituierte Phosphorsäuren. (A. P. 2 381 027 vom 21/3. 1941, ausg. 7/8. 1945.) M. F. MÜLLER. H 258

Rudolf Adler, Montreal, Quebec, Canada, *Herstellung von aktiver Kohle*. Ein Gemisch aus 30—50% einer *K-Verb.* (K_2CO_3) mit *teerigen KW-stoffen* wird langsam auf 200—1100° erhitzt oder bei 350—400° gepulvert, die noch enthaltenen flüchtigen KW-stoffe aus dem Halbkoks herausgelöst u. dieser mit W. u. verd. Säure gewaschen. Der Halbkoks wird dann bei 900—1000° bei Abwesenheit von O_2 calciniert u. durch Teilverbrennung mit Wasserdampf oder Verbrennungsgasen aktiviert. Das Prod. hat einen *Meihylenblautiter* von über 24. (A. P. 2 377 063 vom 21/7. 1941, ausg. am 29/5. 1945.) HOLM. H 260

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, übert. von: Milton M. Marisie und Sheldon Dray, Woodbury, N. J., V. St. A., *Herstellung von Silicagelen* durch Ausfällen aus einer Alkalisilicatlg., welche ein lösl. Metallaluminat enthält, indem die Silicatlg. in eine Säurelg. eingetragen wird, welche 1 Äquivalent einer schwachen Säure u. 18—36 Äquivalente einer starken Säure enthält. Der pH -Wert des Sols kommt dabei auf 5—8. Als starke Säuren kommen HCl, H_2SO_4 u. HNO_3 , als schwache Säuren H_3PO_4 , Essigsäure, Weinsäure u. Citronensäure in Betracht. — Eine Lsg. von Na_2SiO_3 u. von Na-Aluminat werden zusammengegeben. Die Säurelg. wird hergestellt aus 11,1 Liter einer 9,2n H_2SO_4 u. 2 Liter 3,04n Essigsäure. Beide Lsgg. werden in solchen Mengen zusammengegeben, daß das Gel mit dem pH -Wert 5,5 ausfällt. (A. P. 2 386 810 vom 8/4. 1943, ausg. 16/10. 1945.) M. F. MÜLLER. H 261

VI. Silicatehemie. Baustoffe.

—, *Die Auswahl feuerfester Baustoffe*. Bei der Auswahl eines feuerfesten Baustoffes soll den einzelnen gebrauchswichtigen physikal. Eigg. nicht ausschlaggebende Bedeutung beigemessen werden; vielmehr sind auch die wirtschaftlichen Erwägungen damit in Einklang zu bringen. Die aus der industriellen Anwendung empir. ermittelten Werte der Haltbarkeit geben erst im Verein mit den laboratoriumsmäßig festgestellten Gebrauchseigg. diejenige Charakteristik der feuerfesten Erzeugnisse, die als Optimum für den bestimmten Verwendungszweck angestrebt werden. An Hand von Schaubildern wird eine vergleichende Übersicht über verschied. Eigg. (Druckerweichung, Wärmeausdehnung, Wärmeleitfähigkeit) einiger feuerfester Materialien gegeben. (Radex-Rdsch. 1. 2—4. Aug. 1946. Radenthein.) HANS HOFFMANN. 6218

—, *Der Magnesit als feuerfester Baustoff*. Es wird ein kurzer Überblick über die Verwendungsmöglichkeiten des Magnesits als feuerfestem Baustoff, bes. des unter der Bezeichnung „Radex“ bekannten Spezialmagnesitsteins der ÖSTERR. MAGNESIT A. G. für metallurg. sowie für Dreh- u. Schachtöfen der Zement- u. Kalkindustrie gegeben. (Radex-Rdsch. 1. 3—4. Mai 1946. Radenthein.) HANS HOFFMANN. 6218

B. B. Osthaus, *Bemerkungen zur Silicatanalyse* 1. Mitt. *Entfernung von überschüssiger Flußsäure*. Zur Entfernung überschüssiger Flußsäure, wie sie nach dem üblichen Aufschluß von Gläsern mit einem HF-HClO₄-Gemisch vorliegt u. bei der anschließenden Best. von Al u. Ca zu Störungen führt, wird ein Zusatz von chem. reiner SiO_2 empfohlen; der Überschuß an letzterer kann nach dem Abrauchen mit HClO₄ durch Filtrieren leicht entfernt werden. (J. Amer. ceram. soc. 29. 114—15. 1/4. 1946. Toledo, O., Libby-Owens-Ford-Glass Co.) HENTSCHEL. 6242

Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena, *Herstellung großer Formstücke aus schwer schmelzbaren pulverförmigen Stoffen*. Schwer schmelzbares Material, wie z. B. reiner Quarzsand oder die Silicate von Al, Ca, Ba, Ti, Zr u. Mg, werden fein pulverisiert u. ein Teil davon in die gewünschte Form eingefüllt, deren Wände so beschaffen sind, daß die geschmolzene M. nicht anhaftet, z. B. in eine Form von Fe mit Graphitauskleidung. Die Füllung wird dann elektr. oder durch Gebläsebrenner in fl. oder plast. Zustand gebracht, u. sobald dieser erreicht ist, wird sie von der Wärmequelle entfernt u. diese mit neuem ungeschmolzenem Material umgeben. Dies wird prakt. so ausgeführt, daß der Boden der Form kontinuierlich oder zeitweise gesenkt u. die so von der Schmelze befreite Elektrode mit frischem pulverförm. Material umgeben wird. Sobald dieses fl. geworden ist, vereinigt es sich mit dem bereits geschmolzenen Anteil. Auf diese Weise lassen sich sowohl sehr große als auch komplizierte Formstücke wie Ringe u. Zylinder mit lauter glatten Flächen u. nur einer einzigen Eingußöffnung herstellen. — 4 Abbildungen. (F. P. 894 133 vom 20/4. 1943, ausg. 14/12. 1944. D. Prior. 20/4. 1942.) KALIX. 6181

Eagle-Picher Co., Cincinnati, O., übert. von: Forrest L. Turbett, Joplin, Mo., V. St. A., *Poliermittel für Glas*, bestehend aus einem feinen weichen Gemischpulver, welches 5—15 (Gew.-%) ZnO, 5—20 CaO, 30—40 FeO, 25—40 SiO₂, 1—4 PbO u. 0,5—2 MgO enthält. Dieses Gemisch wird durch Pulverisieren von Schlacke, welche beim Schmelzen von kiesel-

säurehaltigen Pb-Zn-Erzen anfällt, gewonnen. Davon werden 30% mit 70% *Eisenpyriten* gemischt u. unter Zusatz von W. ca. 24 Std. lang gemahlen. Danach wird das überschüssige W. entfernt u. das gemahlene Prod. 3 Std. in einer oxydierenden Atmosphäre auf 1500 bis 1800° F erhitzt. Danach wird die M. wieder abgekühlt u. mit W. gemahlen. Die feinen Teilchen werden durch Ausflocken abgetrennt u. getrocknet. (A. P. 2 396 398 vom 6/4. 1944, ausg. 12/3. 1946.)
M. F. MÜLLER. 6189

Alu Cin, Inc., Buffalo, N. Y., übert. von: Victor Walker, Fort Erie, Ont., Canada, *Erzeugen optischer Glasoberflächen.* Nach der mechan. Behandlung von opt. Linsen, Schirmen oder Prismen (Rohschleifen, Feinschleifen, Polieren) bleiben auf der Oberfläche kleinste Bruchstücke von Glas u. Überbleibsel zurück, die mit einem bes. chem. Mittel entfernt werden können, wodurch die mechan. bearbeitete Oberfläche in jeder Weise gereinigt wird, ohne daß irgend welche ätzende Merkmale sichtbar werden. Für Sodakalksilicatgläser wird eine Mischung aus HF u. H_2SO_4 in V. verwendet, in der die Menge von H_2SO_4 überwiegt. Das Verhältnis der beiden verwendeten Säuren hängt von der Temp. des Bades u. der Dauer der Behandlung ab. Gute Erfolge sind bei 150° F mit einem Verhältnis von HF : H_2SO_4 = 1 : 5 bis 1 : 10, bes. 1 : 8 gemacht worden. Das entsprechende Glasstück wird mit seiner mechan. bearbeiteten Oberfläche in ein Bad dieser Säuremischung getaucht, bis die Fläche von allen Überbleibseln u. Bruchstückchen völlig gereinigt ist. Danach wird eine weitere Feinpolierung vorgenommen. Enthält das Sodakalksilicatglas noch Blei, so wird dem Säuregemisch noch HNO_3 zugesetzt, der mengenmäßige Zusatz von HNO_3 richtet sich nach der im Glas befindlichen Bleimenge. Enthält das Glas einen Teil Barium, so wird im Säuregemisch H_2SO_4 durch H_3PO_4 ersetzt. Für Bariumflintglas (Sodakalksilicatglas mit merklichem Blei- u. Bariumgeh.) verwendet man ein Säuregemisch aus HF, HNO_3 u. H_3PO_4 . Auch hier richtet sich die benutzte Menge HNO_3 u. H_3PO_4 nach dem Blei- u. Bariumgeh. des Glases. Borgläser werden in getrennter Form zuerst mit NaOH-Lsg. u. dann mit HF + H_2SO_4 -Lsg. behandelt. In jedem Falle findet als Abschluß noch ein Feinnachpolieren statt. Es ist mit einer solchen Kombination von mechan. u. chem. Oberflächenbehandlung von opt. Linsen guter Erfolg erzielt worden. (A. P. 2 372 536 vom 8/5. 1942, ausg. 27/3. 1945.)
BEWEESDORF. 6189

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Versatz für keramische Glasuren.* Als Austauschstoff für Bor- u. Bleiverbb. wird in keram. Glasuren Alkalititansilicat verwendet. Je nach seiner Menge können durchsichtige, halbgetrübte u. getrübte Glasuren erhalten werden. Die Versätze haben z. B. folgende Zus. (Reihenfolge: durchsichtig, halbgetrührt, getrührt): SiO_2 30—40, 25—30, 25—30; CaF_2 12—16, 12—16, 12—16; ZnO 9—14, 12—16, 12—16; Na_2CO_3 10—12, 10—12, 3—10; $CaCO_3$ 5—10, 7—10, 5—10; Kaolin 2—5, 3—7, 3—7; $NaNO_3$ 3—4, 3—4, 3—4; Alkalititansilicat 10—15, 12—18, 18—25. (Schwz. P. 238 820 vom 13/3. 1944, ausg. 3/12. 1945. D. Prior. 24/3. 1943.)
REINHART. 6213

Robert Bosch G. m. b. H., Stuttgart, *Zündkerzenisolatoren.* Einfach oder doppelt im Lichtbogen bei Temp. über 2000° geschmolzene Tonerde wird zweckmäßig abgeschreckt u. in Mühlen mit Mahlelementen aus weichem Eisen zerkleinert. Das Eisen wird anschließend durch Säurebehandlung entfernt; der Eisengeh. der Tonerde soll höchstens 0,05% betragen. Diese Tonerde wird mit ungeschmolzener Tonerde in ca. 17(%) Ton, 3 Quarz u. bis 5 Erdalkalioxyd vermennt, in Trommelmühlen mit Weichgummifutter u. Mahlkörpern aus der gleichen keram. M. wie das Mahlgut gemahlen, geformt u. bei Temp. unter 1650° gebrannt; hierbei bilden sich in der M. Al- u. Erdalkalisilicate. Werden nur 1,5—5% Zuschläge zur Tonerde gegeben, so müssen die hieraus geformten Körper bei 1750—1780° gebrannt werden, haben dafür aber eine noch bessere Wärmelcitfähigkeit u. Temperaturwechselbeständigkeit. (Schwz. P. 232 204 vom 21/4. 1939, ausg. 1/9. 1944. D. Prior. 23/9. u. 9/7. 1938.)
REINHART. 6215

Alterra Akt.-Ges., Großh. Luxemburg, *Feuerfestes Material.* Die Wärmeausdehnung von feuerfestem Material auf Magnesiagrundlage, das nach dem Verf. des Hauptpatents (F. P. 771 559) hergestellt ist, wird verringert, wenn man von einem Rohmaterial ausgeht, das folgende Zus. hat: 7,2(%) Fe_2O_3 , 2,5 CaO, 0,9 SiO_2 , 0,2 Al_2O_3 , Rest MgO. Das Material wird 24 Std. auf 1500° erhitzt u. dann so gemahlen, daß es folgende Korngrößennischung aufweist: unter 0,1 mm: 18%, 0,1—0,5 mm: 13%, 0,5—1,0 mm: 9%, 1—3 mm 24%, 3—6 mm: 38%. Die M. wird dann in Steine geformt u. in der üblichen Weise gebrannt. (F. P. 52 644 vom 24/12. 1942, ausg. 2/5. 1945, D. Prior. 29/1. 1941. Zusatz zu F. P. 771 959.)
KALIX. 6219

Société Industrielle et Commerciale, Frankreich, *Feuerfestes Material.* Die nach dem Verf. des Hauptpatents (F. P. 872 272; C. 1943. I. 555) aus Ca-freiem SiO_2 -haltigem u. 8—10% vulkan. Rohmaterial hergestellten feuerfesten Steine werden in ihren mechan. Eigg. u. in ihrer Widerstandsfähigkeit gegen saure Schlacken verbessert, wenn die Aus-

gangsprod. etwas über die Sinterungstemp., d. h. über 1450° erhitzt werden, so daß eine Erweichung der M. beginnt. Eine weitere Verbesserung besteht darin, daß man der M. bis zu 30° Ton zusetzt. Die Ausformung des Materials zu Bausteinen erfolgt bei diesem Verf. erst nach dem Brennen, u. zwar auf mechan. Wege durch Sägen usw. Ein weiterer Vorteil des Verf. besteht darin, daß an Stelle von reinem Quarzit unreiner *Taunusquarzit* verwendet werden kann. (F. P. 52 617 vom 24/11. 1942, ausg. 2/5. 1945. D. Prior. 25/11. 1941. Zusatz zu F. P. 872 272.)

KALIX. 6219

Carborundum Co., übert. von: John Charles McMullen, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Gesinterte feuerfeste Masse*. Durch Schmelzen von MgO u. CaO mit geringen Mengen Eisenoxyd oder Al_2O_3 wird eine feuerfeste M. erhalten, die nicht durch die Feuchtigkeit der Luft angegriffen wird, keine Absplitterungserscheinungen zeigt u. hohe Widerstandsfähigkeit gegen Schlackenangriff aufweist. Mischungen aus 15—40(%)MgO, 50—80 Kalk u. 5—10 Eisenoxyd oder 15—50 MgO, 10—70 Kalk u. 5—40 Al_2O_3 werden in einem Ofen geschmolzen u. in geschmolzenem Zustande in entsprechende Formen gegossen. Die Formstücke werden dann getempert. Ganz bes. splitterwiderstandsfähige feuerfeste Formlinge werden aus Zuss. von 30(%) MgO, 40 Kalk u. 30 Al_2O_3 u. 37 MgO, 52 Kalk u. 11 Eisenoxyd erhalten. Die Formlinge eignen sich bes. als Ofenfutter u. andere metallurg. Verwendungen unter bas. oder neutralen Arbeitsbedingungen, z. B. in offenen Herdstahlöfen. (A. P. 2 360 591 vom 30/11. 1937, ausg. 9/2. 1943.)

BEWERSDORF. 6219

Veitscher Magnesitwerke Akt.-Ges., Wien, Österreich, *Drehrohrenaussmauerung*. Um Steine mit verhältnismäßig großer Wärmedehnung, wie Magnesitsteine, für die Aussmauerung von Drehröhren verwenden zu können, werden Steine von nur geringer Dicke bis 40 mm verwendet. Diese werden mit ihrer Dicke in die Umfangsrichtung gestellt u. mit einem Mörtel aus 50—80 (%) Magnesitmehl, 10—30 Schamottmehl, 10—25 Eisenteilchen u. Wasserglas untereinander verkittet. Mit dem eisernen Ofenmantel werden die Steine durch eine wärmeisolierende Mörtelschicht aus 40—60(%) Magnesitmehl, 60—40 Schamottmehl, 1—5 Zement und Wasserglas verbunden. — Zeichnung. (Schwz. P. 243 289 vom 3/5. 1943, ausg. 16/12. 1946. D. Prior. 26/6. 1942 u. 24/3. 1943.)

REINHART. 6219

Georges Walter, Perroy, und Alfred Stucky, Lausanne, Schweiz, *Betonbehandlung*. Zur Erzielung widerstandsfähiger Betonmassen u. zur Beschleunigung des Abbindevorganges derselben wird eine Betonmischung nur mit einer solchen Wassermenge angemacht, die unter derjenigen liegt, mit der man eine erdfeuchte Konsistenz erzielen würde. Die M. wird hierauf der Einw. von hochfrequenten Erschütterungen ausgesetzt, die oberhalb von 3000 Vibrationen pro Min. liegen. (Schwz. P. 237 751 vom 1/10. 1941, ausg. 17/9. 1945.)

HANS HOFFMANN. 6225

Gustave Ferriere, Zürich, Schweiz, *Herstellung eines Betons von hohem elektrischen Widerstand*. Einer Mischung aus Zement, Sand, Kies u. W. wird ein Gemisch aus Quarzsand u. Bitumen beigemischt. Der Quarzsand soll mindestens zum Teil von pulverförmigem umhüllt sein. Zur Umhüllung des Sandes kann aber auch geschmolzenes Hartbitumen verwendet werden. (Schwz. P. 240 744 vom 5/9. 1942, ausg. 1/6. 1946.)

HANS HOFFMANN. 6225

VII. Agrikulturrechemie. Schädlingsbekämpfung.

Salvador González de Haro, *Welchen Kalidünger müssen wir den Böden zuführen: Kaliumchlorid oder -sulfat?* Aus einem Vgl. der Wirkungen von KCl u. K_2SO_4 bei verschied. Landwirtschaftszweigen ergibt sich, daß in der Regel KCl dem K_2SO_4 gleichwertig ist. Nur beim Tabakbau schadet KCl den Blättern. Die höhere Löslichkeit des $CaCl_2$ gegenüber $CaSO_4$ stellt kein wirksames Argument gegen die Anwendung von KCl dar, da das im Boden vorhandene W. auch zur Lsg. von $CaSO_4$ ausreicht. (Ion [Madrid] 3. 202—05. April 1943.)

R. K. MÜLLER. 6304

O. Franck, *Vergleichende Düngungs- und Kalkungsversuche mit apatithaltigem dolomitischem Kalkstein von der Alnö*. In Gefäßverss. (nach MITSCHERLICH) u. Feldverss. wird festgestellt, daß der verwendete apatithaltige dolomit. Kalkstein mit einem P-Geh. bis 5—6% (P_2O_5) in Pulverform sich als Phosphatdünger für die geprüften Böden mit hohem Phosphat- u. Kalkbedarf wenig eignet, da die innige Mischung des schwerlös. Apatits mit starkem Kalküberschuß die P_2O_5 -Abgabe erschwert. Ein günstiger Einfl. des im Alnö-kalkstein enthaltenen P_2O_5 ist vielleicht auf längere Sicht bei Torfböden mit größerem Kalkunterschub zu erwarten. (Lantbrukshögskolan, Jordbruksförökanst., Medd. Nr. 8. 3—16. 1943.)

R. K. MÜLLER. 6304

G. Heussi, *Erneute Rotbrennerschäden im Jahre 1944 in den Reben der Bündner Herrschaft*. Die letzte Rotbrennerepidemie ist in erster Linie auf den ungenügenden Wasserhaushalt im Boden u. vor allem auf die spärliche Winterfeuchtigkeit zurückzuführen, dann aber auch auf das Fehlen von Stallmist. Die Burgunderrebe ist für Rotbrennerbefall

am empfindlichsten. Zur direkten Bekämpfung kommen nur Cu-Salze in Frage, vor allem Bordeauxbrühe: Erste Spritzung, sobald die jungen Rebtriebe 12—15 cm lang sind u. die untersten Blättchen 4—5 cm Durchmesser erreicht haben, mit 1,5—2%ig. Brühe; Nachspritzung nach 6—8 Tagen mit 2%ig. Brühe, spätere Nachspritzungen zusammen mit der Bekämpfung des falschen Mehltaus mit 11,25%ig. Brühe. (Schweiz. Z. Obst- u. Weinbau 54. 100—04. 17/3. 1945. Plantahof.) GRIMME. 6312

H. G. H. Kearns, R. W. Marsh und H. Martin, *Experimentelle Spritzprogramme mit Äpfeln in Long Ashton in der Saison 1945*. In Freilandvers. werden an drei Apfelsorten DDT-Präpp. in Form von Ölemulsionen u. Suspensionen mit 3 Fungiciden (Tetramethylthiuramdisulfid, Ferridimethyldithiocarbamat u. sebacinsäures Kupfer) verglichen. Es werden Vor- u. Nachteile der einzelnen Stoffe u. der verwendeten Lösungsmittel besprochen (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashont Bristol 1945. 132—40.) RIEMSCHEIDER. 6312

Peters Petersons, *Die Bekämpfung der Kiefernscütte (Lophodermium pinastri chev.) mit Schwefelkalkbrühe*. Zur Bekämpfung von *Lophodermium pinastri* muß man die Kiefern im 1., 2. u. 3. Jahr in den Baumschulen vernebeln. Die Schwefelkalkbrühe (Abkochung von 27—30° Bé, mit 30 Volumen W. verd.) ist hierfür ein brauchbares u. sicheres Mittel von Bordeaux- u. Burgunderlsgg. überlegen. (Mézkopja Darbs Zinátne. 1/2. 385—444. 1940. Riga, Univ., Phytopatholog. Kabinet. Referiert nach dtsh. Auszug.) BARZ. 6312

J. L. White und M. L. Jackson, *Glycerinsolvatation von Tonböden für die Röntgenanalyse*. Um bei der Röntgenanalyse von Tonböden eine gleichmäßige Aufweitung des Montmorillonitgitters zu erzielen, wurde Glycerin an Stelle von W. verwendet. Direkter Glycerinzusatz gab auch nach Austausch sättigung mit Ca nicht genügend scharfe Beugungsbilder. Hingegen bewirkte Glycerinzusatz in tern. Glycerin-Äthanol-Bzl.-Lsg. eine Gitteraufweitung von 15—18 Å. Die maximalen Intensitäten entsprachen etwa denen bei Hydratation. (Proc. Soil Sci. Soc. America 11. 150—54. 1946. Madison, Wis., Univ., Dep. Soils.) SCHEIFELE. 6324

Dale H. Sieling, *Die Rolle des Kaolins in Anionensorption und -austausch*. Kaolin kann durch Kugelmahlung oder Erhitzen mit Alkali für Anionensorption aktiviert werden, u. zwar geht die Sorptionskapazität der Behandlungsdauer weitgehend parallel. Durch Extraktion mit 0,1N HCl, 0,1N Weinsäure oder 10% HCl ließ sich der akt. Anteil, wahrscheinlich γ -AlOOH, entfernen. Diese Tonerdekomponente von aktiviertem Kaolin absorbierte Phosphat- u. Arsenation in prakt. äquivalenten Mengen aus den mehr verd. Lsgg. dieser Ionen, während aus stärker konz. Lsgg. die Sorption von Arsenat die von Phosphat weit überstieg. Die von jedem Anion sorbierte Menge hing von der Rk. der Gleichgewichtslsg. u. der Anfangskonz. der Lsg. ab. Je niedriger p_H im Bereich von p_H 3,0 u. 7,0, je größer die Sorption u. je höher die Konz. bei einem bestimmten p_H , um so mehr Anion wurde pro Tonerdeeinheit sorbiert. Frisch gefälltes Tonerdehydrat sorbierte Phosphat u. Arsenat in größeren Mengen als eine äquivalente Menge Tonerde im gemahlene Kaolin, aber wasserfreie, frisch hergestellte Tonerde war letzterem in der Anionenabsorption unterlegen. Gealtertes handelsübliches Aluminiumhydroxyd zeigte erst nach Aktivierung durch Alkali u. Wärme eine Sorptionsaktivität. Phosphate verdrängten Arsenat aus aktiviertem Kaolin, doch verlief die Rk. nicht äquivalent, indem Arsenate selbst bei fünffach höherer Konz. nur einen sehr geringen %-Satz der in Kaolin sorbierten Phosphate ersetzen. Deshalb ist die Verwendung von Arsenat zur Best. der Anionenabsorption von Böden oder zur Ermittlung des austauschbaren P nicht zu empfehlen. (Proc. Soil Sci. Soc. America 11. 161—70. 1946. Amherst, Mass., Agric. Exp. Stat.) SCHEIFELE. 6324

C. E. Marshall und A. D. Ayers, *Tonmembranelektroden zur Bestimmung der Calciumaktivitäten*. Durch Anwendung von Membranelektroden soll die Best. der Aktivitäten verschied. vorherrschender Kationen in Böden in ähnlicher Weise ermöglicht werden wie die Best. der H-Ionenaktivität mittels der Glaselektrode. Die elektrochem. Eigg. von Tonmembranen hängen ab vom Elektrodenmaterial (Bentonit, Putnamton usw.), von dessen Kationensättigung, von der Wärmebehandlung sowie von verschied. anderen Faktoren. Resultate: Mit Ausnahme der verschied. Sensibilität des H-Bentonits gegen ein- u. zweiwertige Kationen zeigte keine der bisher untersuchten Tonmembranen eine Selektivität für einzelne Kationen. Montmorillonit-Bentonit (Wyoming) verhält sich elektrochem. ähnlich wie Putnamton, indem in einem breiten Bereich Ca-Zusatz nur geringe Veränderungen in der Ca^{++} -Aktivität bewirkt. Bei Kaolinit ist die gegen Ca-Austausch akt. Fraktion viel höher (10—20%) als bei den beiden genannten Tonen. (Proc. Soil Sci. Soc. America 11. 171—74. 1946. Columbia, Mo., Missouri Agric. Exp. Stat., Dep. Soils.) SCHEIFELE. 6324

Tennessee Valley Authority, übert. von: Kelly L. Elmore, Sheffield, Ala., V. St. A., *Entfernung von Fluor aus Rohphosphaten*. Bei der Aufbereitung wird die Schmelze so

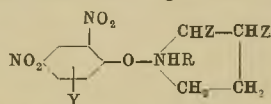
zusammengesetzt, daß für jedes Mol CaO, das im Überschuß über Ca₃(PO₄)₂ vorhanden ist, 3 Mol saure Oxide wie z. B. 2 Mol SiO₂ + 1 Mol SiO₂, FeO, Fe₂O₃ oder Al₂O₃ vorhanden sind. Dadurch werden F. u. Viscosität der Schmelze erniedrigt. Man verwendet z. B. Mischungen von der Zus. 1 Mol CaO · P₂O₅ + 0,48—0,8 Mol CaO + FeO + SiO₂. Der F. der Schmelze wird durch diese Zusätze von 1600 auf 1457° erniedrigt, außerdem wird dadurch die Entfernung von Fluor durch Wasserdampf nach der üblichen Verff. erleichtert u. das darin vorhandene P₂O₅ zu mindestens 88% für Pflanzen aufnahmefähig gemacht. (A. P. 2 368 649 vom 23/10. 1941, ausg. 6/2. 1945.) KALIX. 6283

Walter Jost, Deutschland, *Bodenverbesserung durch Kupfer*. Zur Hebung der Ertragsfähigkeit von Sumpfböden werden Cu-haltige Abfallprodd. verwendet, die ca. 2% Cu enthalten u. wegen dieser geringen Cu-Konz. bisher prakt. nicht verwertet wurden. Es kommen hierfür bes. Formsande u. Schlacken aus Messing- u. Kupferschmelzen, sowie Schlamm aus galvan. Cu-Bädern in Frage. Um eine einigermaßen gleichmäßige Konz. des Handelsprod. an Cu zu erzielen, ist es notwendig, sehr große Mengen u. verschied. Arten dieser Rückstände zu mischen. Hierzu werden sie in einer Kugelmühle möglichst fein gemahlen u. dann eine wss. Suspension davon hergestellt, die man absetzen u. eintrocknen läßt. Das Endprod. enthält dann Cu in Form von Metall, Oxyd oder Legierung u. braucht nicht wie üblich in CuSO₄ umgesetzt zu werden, um prakt. verwendbar zu sein (F. P. 893 853 vom 18/5. 1943, ausg. 8/11. 1944.) KALIX. 6305

Akt.-Ges. vorm. B. Siegfried, Zofingen, Schweiz, *p, p'-Dichlordiphenyldibromchloräthan* (I) erhält man durch Bromieren von p,p'-Dichlordiphenylmonochloräthylen (II). — Beispiel: 4 (Teile) II werden unter Rühren u. Kühlen mit 15 Br₂ behandelt, wobei man nach dem Umkristallisieren aus PAe. reines I erhält, F. 88—90°. *Schädlingsbekämpfungsmittel*. (S. hwz. P. 238 947 vom 16/6. 1943, ausg. 3/12. 1945. Zusatz zu Schwz. P. 237 626.) KRAUSS. 6313

American Chemical Paint Co., Ambler, Pa., übert. von: Franklin D. Jones, Lanerch, Pa., V. St. A., *Insektenbekämpfungsmittel und Desinfektionsmittel*. Zur Bekämpfung von Fliegen u. Mücken, Pflanzen- u. Obstschädlingen, sowie zur Bodenentseuchung, werden α -Naphthylmethylthiocyanat (I) u. α -Naphthylmethylisothiocyanat (II), gelöst in Dioxan oder Cellosolve oder als Pulver verwendet. I wird in 90% Ausbeute durch Erhitzen äquimol. Mengen der Komponenten in alkoh. Lsg. erhalten, aus dieser durch W. ausgefällt u. schließlich aus Methanol umkrist., F. 91—91,5°; II wird aus I durch einstd. Erhitzen auf 170° gewonnen. Es ist ein gelbes Öl von schwach senfölnlichem Geruch u. ebensolcher Wrkg. auf die Haut, Kp.₂₋₃ 165—170°, u. kann von I durch fraktionierte Dest. oder durch Extraktion mit Ae. aus der Lsg. beider Isomeren getrennt werden. — In einer Verdünnung von 1:1000000 wirken I u. II auch als *Pflanzenhormone*. (A. P. 2 394 915 vom 14/2. 1941, ausg. 12/2. 1946.) KALIX. 6313

Dow Chemical Co., übert. von: Edgar C. Britton und John N. Hansen, Midland, Mich., V. St. A., *Mittel zur Bekämpfung des Colorado-Kartoffelkäfers* sind die N-KW-stoff-substituierten Pyrrolidinsalze von monocycl. Dinitrophenolen von der allg. nebenst. Formel. Hierin bedeutet Y ein H-Atom, ein Alkyl-, Aralkyl- oder Cycloalkylradikal, Z ein H-Atom oder eine niedrigmol. Alkylgruppe u. R eine Alkyl-, Aralkyl- oder Cycloalkylgruppe. Die Verb. werden durch Rk. der Komponenten in kochendem A. hergestellt. Dazu verwendbar sind z. B. folgende Pyrrolidine (-py): N-Methyl-py, N-Isopropyl-py, N-Isamyl-3-methyl-py, N-(3-Methyl-n-heptyl)-3-n-butyl-py, N-Cyclohexyl-py, N-(4-Methylcyclohexyl)-py, N-Benzyl-py, N-Phenyläthyl-py; als Phenolkomponente sind folgende 2,4-Dinitrophenole (I) anwendbar: N-6-Hexyl-I, 6-n-Octyl-I, 6-(2-Methylcyclohexyl)-I, 6-Benzyl-I u. 6-Methoxy-I, ferner 2,4-Dinitrocarvaerol, 2,5-Dinitrocyclohexylphenol, 2,6-Dinitro-4-methylphenol. Auf diese Weise wurden z. B. gewonnen: das *n-Butylpyrrolidinsalz von 2,4-Dinitro-6-cyclohexylphenol*, gelbe, in W. unlösl. Kristalle, F. 118—122°; das *n-Butylpyrrolidinsalz von 2,4-Dinitro-6-methylphenol*, gelbe, in W. unlösl. Kristalle, F. 78—79°; das *n-Butylpyrrolidinsalz von 2,4-Dinitrophenol*, rotes viscoses Öl, u. das *n-Butylpyrrolidinsalz von 2-Äthyl-4,6-dinitrophenol*, F. 72—74°. Die Verb. werden in Staubform oder als Dispersionen in W. oder Mineralöl angewandt u. können auch zur Bekämpfung von roten Spinnen u. *L. Kalmii* Stal. dienen. (A. P. 2 395 315 vom 29/8. 1941, ausg. 19/2. 1946.) KALIX. 6313



Adie, Chemistry for Agricultural Students. London: Univ. Tutorial Pr. 1946. s. 5 d. 6.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

H. L. Allen, *Verwendung von Sinter*. Kurzer Bericht über die Erfolge mit Sinter an Stelle von Erz in mehreren amerikan. Stahlwerken, wodurch der fl. Anteil des Einsatzes beträchtlich erhöht werden konnte. Der Sinter enthielt 68% reines Fe, 3% SiO₂, 0,2% P

u. Spuren S. — Diskussion. (Proc. Conf., nat. Open Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. min. metallurg. Engr. 27. 215—17. 1944.) MUND. 6408

S. T. Jazwinski, *Die Überwachung des Blasens eines Tropenaskonverters durch ein direktes Visions-Spektroskop.* Die Zeitspanne zwischen dem Blasbeginn eines Tropenaskonverters u. dem Erscheinen der gelben Linie im Flammenspekt. schwankt. Diese Schwankung hängt von der Temp. des Metalls u. des Konverterfutters ab. Das Erscheinen der gelben Linie wird im allg. von dem Beginn der Auswürfe oder des Kochens begleitet. Die Zeitspanne zwischen dem Auftreten der gelben Linie u. der grünen u. roten Linien schwankt infolge der irregulären Zus. des aus dem Kupolofen zugesetzten Eisens u. des Zusatzes von Ferrosilicium während des Blasens. Die erste grüne Linie erscheint stets vor der C-Flamme. Alle roten u. grünen Linien sind sichtbar, während die C-Flamme vorhanden ist. Das Ende des Blasens wird erreicht, wenn die roten, grünen u. gelegentlich blauen Linien ganz verschwinden. (Blast Furnace Steel Plant 33. 1113—15. Sept. 1945. K. & L. Steelfounders and Engineers, Ltd.) HOCHSTEIN. 6408

Eugène Eyt, *Beziehungen zwischen der Bildung von Oberflächenhäuten, Capillarwirkung und Diffusion.* Durch Rechnung u. Vers. weist Vf. nach, daß sich auf abkühlenden Metalloberflächen für bestimmte Zus. bei bestimmten Tempp. dann Häute bilden, wenn die Absorptionsgeschwindigkeit des Luft-O₂ in der Haut größer ist als die Diffusionsgeschwindigkeit des O₂ aus der Haut in das Metall. Rkk., die zwischen dem Metall u. der Haut ablaufen, werden durch die Zus. beeinflusst. Die Zeit, die bis zur Bldg. der Haut verstreicht, wird im Stahlwerk zur Best. der Temp. herangezogen. Dies ist jedoch nur korrekt bei gleichen Abkühlungsbedingungen, Metallmengen u. Zusammensetzungen. Steigender O₂-Geh. der Schmelze verringert die bis zur Bldg. des Schleiers verstreichende Zeit, da der Haut gleichzeitig mit dem Luft-O₂ auch aus der Schmelze O₂ zugeführt wird. Einfl. der Zus. auf Form u. Farbe der Haut werden behandelt. Diffusion, Oberflächenspannung u. Viscosität werden in Beziehung gesetzt zu der Bldg. von Häuten auf Schmelzen, Entkohlungsvorgängen im SIEMENS-MARTIN-Ofen, Desoxydation durch Al u. Si u. den besseren Laufeigg. saurer gegenüber bas. Stählen. — Schrifttum. (Fonderie 1946. 53—64. Febr.) KRÄMER. 6408

George F. Comstock und John R. Lewis, *Ein Vergleich der Aluminium- und Titan-desoxydation zur Vermeidung einer Reckalterungssprödigkeit in niedriggekohten Stählen.* Niedriggekohte Stähle wurden in einem Induktionsofen erschmolzen, zu kleinen Blöcken ausgeschmiedet u. darauf n. ausgewalzt. Eine Reckalterungssprödigkeit fehlt prakt. in mit 0,9—1,36 kg Al pro Tonne desoxydiertem Stahl, u. sie ist niedrig in mit 0,45 kg Al/t desoxydiertem Stahl. Stark tritt sie jedoch auf, wenn nur 0,23 kg Al/t verwendet wurden. Die Versprödung beim Altern wird auch vermieden bei Zusatz von 6,8 kg C-haltigem Ferrotitan pro Tonne. Ein niedriggekohter Stahl mit einem aus dem Ferrotitanzusatz herrührenden Ti-Geh. von 0,2% u. geringem Al-Geh. ist gegenüber der Versprödung widerstandsfähiger als ein nur mit Al beruhigter Stahl. Eine Empfindlichkeit gegen Alterungsversprödung wird von einer Härtesteigerung bis zu 260° begleitet, während die nicht empfindlichen Stähle bei gleicher Wärmebehandlung nicht härter werden. — Diskussion. (Vgl. auch C. 1945. I. 1057.) (Trans. Amer. Soc. Metals 34. 425—42. 1945. Niagara Falls, N. Y., Titanium Alloy Mfg. Co.) HOCHSTEIN. 6408

H. H. Johnson, L. H. Arner und H. A. Schwartz, *Gasentwicklung von Gußstahl bei Raumtemperatur.* SIEMENS-MARTIN-Stähle mit 0,30% C u. 0,60% Mn u. Elektroofen-Stähle mit 0,30% C u. 1,35% Mn wurden auf Gaseh. u. Gaszus. (H₂, CO u. N₂) hin untersucht. Sie wurden hierzu in Sand bzw. in die „Carbometer“-Form gegossen ohne Al-Zusatz. Folgende Abkühlungsbedingungen wurden zugrundegelegt: Abschrecken in W., Abkühlen in ruhiger Luft u. in Sand, Gießen u. Abkühlen in Sand. Gasbestimmungen wurden ausgeführt bei Raumtemp. u. bei 200°. Die Ergebnisse führten zu folgenden Schlüssen: Alle Stähle geben bei Raumtemp. Gasgemische von CO, N₂ u. H₂ ab. Die Entgasungsgeschwindigkeit steigt mit abnehmendem Partialdruck der entwickelten Gase in der umgebenden Atmosphäre. Geschwindigkeit u. Betrag der Entgasung steigen mit der Temp., jedoch nicht mit einer geringen Zunahme des Verhältnisses von Probenoberfläche zu Probenvolumen. Die Summe CO + N₂ im entwickelten Gasgemisch ist ca. konstant für verschied. Stähle, die entwickelte H₂-Menge ist jedoch stark verschied. Für die Gasentw. in Abhängigkeit von der Zeit wurde folgende Gleichung aufgestellt: $\log \left[\frac{V_0' - V}{V} \right] = -\alpha T$, wo V_0' = Gesamtvolum., V = Vol. in der Zeit T ist; die Konstante α ändert sich mit der Temp. u. oft mit der Stahlart. — Diskussion. (Trans. Amer. Soc. Metals 37. 309—36. 1946. Cleveland, National Malleable and Steel Castings Co.) PAHL. 6408

J. Robert Strohm und W. E. Jominy, *Hohe Schmiedetemperaturen, die durch Grobkornbildung in Bruchproben aufgedeckt werden.* Das Auftreten von groben Körnern im Bruch

von legierten Stahlschmiedestücken ist ein Anzeichen für eine fragwürdige Güte u. ein Schmieden bei sehr hohen Temperaturen. Die Temp., unterhalb derer Grobkornbildung nicht auftreten kann, wurden genau mittels Thermoelementen, die in Probestücken angebracht waren, u. durch Bruchproben von den Schmiedestücken bestimmt. Grobkornbildungen erscheinen in Brüchen von gehärteten u. angelassenen Schmiedestücken, jedoch sind sie in normalisierten oder geglühten Schmiedestücken nicht zu bemerken. Sie sind schwer zu finden, wenn nicht der Bruch senkrecht zur Richtung der Kornflußrichtung verläuft. Die Zugfestigkeiten von geschmiedeten Stangen, die Grobkornbildung enthalten, liegen niedriger als diejenigen von Stangen ohne Grobkornbildung. — Diskussion, Schrifttumsangaben. (Trans. Amer. Soc. Metals 36. 543—71. 1946. Chicago, Standard Varnish Works, u. Detroit, Chrysler Corp.) **HOCHSTEIN. 6408**

Walter Sawert, *Verhalten der Baustähle bei wechselnder mehrachsiger Beanspruchung*. Nach einem Überblick über den derzeitigen Stand der Forschung werden eigene Untersuchungsergebnisse mitgeteilt, die mit einem unlegierten weichen Stahl geringer Zugfestigkeit u. hoher Dehnung mit 0,14% C u. mit einem hochvergüteten unnitrierten u. nitrierten legierten Stahl mit 0,29(%) C, 2,55 Cr, 0,27 Ni u. 0,25 V erhalten wurden. Die Spannungszustände an der Dauerhaltbarkeitsgrenze sind in Bildern wiedergegeben. Die Ergebnisse der Dauerverss. sind in einer Zahlentafel zusammengestellt. Ein Vgl. der gemessenen u. der errechneten Spannungen ergab, daß die errechneten Längsspannungen gut mit den gemessenen übereinstimmen, daß aber die errechneten Tangentialspannungen geringer als die gemessenen sind. Die Dauerbrüche verlaufen in allen Proben senkrecht zur größten wechselnden Hauptspannung. Zum Schluß wird ein Vgl. der Versuchsergebnisse mit Festigkeitshypothesen gebracht. — Ausführliche Schrifttumsangaben. (Z. Ver. dtsch. Ing. 87. 609—15. 2/10. 1943. Berlin.) **HABEL. 6408**

R. S. Dean, J. R. Long, T. R. Graham und R. G. Feustel, *Die Eigenschaften von kaltverarbeiteten und wärmebehandelten Eisen-Mangan-Legierungen mit 1—7% Mangan*. Fe-Mn-Legierungen mit 1—7% Mn werden durch Kaltverarbeitung verbessert. Es wird über die Eigg. des Werkstoffes nach 20—80% ig. Dickenabnahme durch Kaltwalzen berichtet. Im weichen Zustand wird die Zugfestigkeit um ca. 7,7 kg/mm² für je 1% Mn erhöht. Die Dehnung fällt zunächst schnell (5% für je 1% Mn). Eine Kaltbearbeitung um 80% erzeugt eine Zugfestigkeit von 135 kg/mm², eine Dehnung von 2,7% u. eine ROCKWELL-C-Härte von 38. Ein Glühen u. Normalisieren bei Temp. von 595 oder 650° bewirkt das n. Weichwerden des kaltverformten Werkstoffes. In Legierungen mit 3—7% Mn bewirken höhere Temp. einen Härtungseffekt infolge Bldg. von martensit. Gefügebestandteilen aus der Zers. der festen Fe-Mn-γ-Lösung. Die Eigg. der so behandelten Legierungen schwanken in Abhängigkeit von Mn-Geh. u. der Wärmebehandlungstemperatur. Eine Wärmebehandlung bei 620°, die nach einer vorausgegangenen Normalisierung durchgeführt wird, bewirkt ungefähr die gleichen Eigg. wie diejenigen, die nach Normalisierung bei 595° erzielt werden. Eine bei 620° durchgeführte Anlaßbehandlung ist in der Lage, in allen Legierungen die größte Erweichung hervorzurufen, was durch eine Änderung der martensit. Bestandteile u. durch die Erzeugung eines max. Betrages an Ferritlsg. erklärt wird. — Diskussion. Schrifttumsangaben. (Trans. Amer. Soc. Metals 36. 116—136. 1946. Washington, Bur. of Mines; Salt Lake City, Utah, Intermountain Exper. Stat.) **HOCHSTEIN. 6410**

Charles R. Austin und J. R. Doig, *Die Unterdrückung von Perlit in Mangan-Molybdän-Stählen*. Untersucht wurde der Einfl. von C, Mn u. Mo auf die zur Unterdrückung von Perlit in untereutektoiden Stählen erforderliche Abkühlungsgeschwindigkeit. Es werden die S-Kurven von 9 Mn-Mo-Stählen mit 0,27—0,8(%) C, 0,32—1,18 Mn, 0,17—0,71 Si, 0,3—0,71 Mo, 0,02—0,16 Ni u. 0,03—0,2 Cr dargestellt. Nach der Feststellung, daß die Wrkg. von C, Mn u. Mo auf die Perlit-Rk. bei 650° ihrem Einfl. auf den Perlitbuckel der S-Kurve gleichkommt, werden die Einflüsse von C u. Mo in Mo-Stählen u. von Mn in C-Stählen durch ein neues Verf. bestimmt. Hierbei wird ermittelt, daß die Einflüsse unverändert bleiben, wenn die Elemente in Mn-Mo-Stählen vorliegen. Diese Beobachtung dient zur Aufstellung einer Annäherungsgleichung für Perlitunterdrückungs-Abkühlungsgeschwindigkeiten als eine Funktion der Mn- u. Mo-Gehalte. Die Unters. läßt auch den Einfl. von Mn u. Mo auf die isotherm. Umwandlungszeit für Perlit bei 650° erkennen. — Schrifttumsangaben. (Trans. Amer. Soc. Metals 36. 336—60. 1946. State Coll., Pa., Pennsylvania State Coll., u. Columbus, O., Battelle Memorial Inst.) **HOCHSTEIN. 6410**

C. L. Clark und J. W. Freeman, *Der Vorgang des Versagens von Erhitzerrohren aus Stahl mit 18% Cr und 8% Ni bei der Spaltdestillation*. Es werden Erhitzerrohre (von der Spaltdest.) aus austenit. Stahl mit 18% Cr u. 8% Ni, die 97520 Stdn. im Betrieb gewesen waren, metallurg. untersucht. In diesem Zustand wiesen diese Rohre einen völlig verschied. Befund auf, denn bei der Brechungsprobe waren einige noch dehnbar, andere

waren spröde, konnten jedoch ihre Zähigkeit wiedergewinnen, u. andere waren für dauernd spröde. Die Verschlechterung u. das mögliche Versagen dieser Rohre während des Betriebes wird auf Gefügeänderungen an den Korngrenzen zurückgeführt, welche in ihrer Art progressiv sind u. von Zeit, Temp. u. Spannung abhängen. Diese Gefügeänderungen bestehen zunächst in einer Ausscheidung u. in dem Wachsen des hochlegierten Ferrits infolge der Austenitersetzung. Wenn diese ausgeschiedenen Flächen bis zu einer bestimmten Größe gewachsen sind, tritt zunächst fast submk. unter gewissen Zeit-, Temperatur- u. Spannungsbedingungen Rißbildg. ein. Wenn diese Rißbildg. eingetreten ist, wird das Rohr für dauernd spröde, jedoch einige Zeit vor der Rißbildg. ist das Rohr entweder noch dehnbar oder kann seine Zähigkeit durch geeignete Warmbehandlung zurück erhalten. — Diskussion. (Trans. Amer. Soc. Metals 35, 298—330. 1945. Canton, O., Timken Bearing Co., Steel & Tube Div., u. Ann Arbor, Mich., Univ. of Michigan.) HOCHSTEIN. 6410

V. Krosta und H. Düker, *Pontica-Imuzit, eine Gruppe neuer Edelmetalle*. 2. Mitt. (1. u. 4. Mitt. vgl. C. 1945. II. 1542.) Zum Schmelzen des zu vergießenden Materials wird eine Acetylen-Sauerstoff-Flamme verwendet, weil diese neben leichter Einstellbarkeit u. hoher Hitze auch eine starke Reduktionskraft besitzt. Ferner wird eingegangen auf die Ausbildg. der Oxydhaut, die sich auf dem Gußstück während des Gießvorganges bildet, auf die Vermeidung von Umsetzungen mit der Einbettmasse u. auf die Unempfindlichkeit der Cr-Legierungen gegen C, damit nicht durch Abwanderung des C in Form C-reicher Cr-Carbide an die Korngrenzen u. infolgedessen Verarmung des Korns im Cr-Geh. eine Spannungsdifferenz zwischen Korngrenze u. Korninnern entsteht, wodurch dann ein Kornzerfall eintritt. Die 2,3—2,4% betragende Gußkontraktion kann durch Verwendung besonderer Einbettmassen ausgeglichen werden. Zum Schluß wird auf die Bearbeitbarkeit eingegangen. (Zahnärztl. Rdsch. 50, 1285—89. 1292. 28/9. 1941.) HABBEL 6410

* Aqua-Sec. Corp., *Herstellung von Gießformen durch Mischen von Sand, Lehm, Gips-Zement oder Papier mit einer wss. Dispersion eines hydrophilen koagulierbaren Cellulosematerials als Bindemittel, Formen der Form u. Koagulieren des Cellulosematerials* (z. B. einer alkal. Dispersion eines alkalilösl., wasserunlösl. Celluloseäthers). (E. P. 571 890, ausg. 22/8. 1945.) PANKOW. 6383

Robert Bosch G. m. b. H., Deutschland, *Reinigung von Eisen- oder Stahkkokillen zum Guß von Leichtmetallen*. Die Kokillen werden in ein die anhaftenden Leichtmetallreste lösendes Bad (z. B. Natronlauge) getaucht u. dann erst mit heißem, danach mit kaltem W. abgespritzt oder gespült. — Schnelle, gründliche u. schonende Entfernung der Leichtmetallreste, bes. aus den Ritzen der Kokillienwände. (F. P. 901 031 vom 7/1. 1944, ausg. 16/7. 1945. D. Prior. 28/12. 1942.) FALKENSTEIN. 6383

Glyco-Metall-Werke Daelen & Loos, Deutschland, *Herstellung von beidseitig mit Gleitmetall überzogenen Lagern* aus zwei mit einem aufgelegten Lagermetallüberzug versehenen, teleskop. ineinandergeschobenen u. miteinander verschweißten oder verlöteten Stahlbandzylindern. Für den äußeren dieser beiden Zylinder wird ein Stahlband mit einem aufgelegten u. dünn ausgewalzten Lagermetallüberzug, z. B. aus einer walzbaren Messinglegierung, verwendet. (F. P. 53 508 vom 16/9. 1943, ausg. 4/3. 1946. D. Prior. 16/9. 1942. Zusatz zu F. P. 896 781.) FALKENSTEIN. 6383

Glyco-Metall-Werke Daelen & Loos, Deutschland, *Herstellung von beidseitig mit Gleitmetall versehenen Lagern*. Die am unteren Ende abgeschlossene Lagerschale wird induktiv erhitzt u. im Tauchgußverf. zunächst auf einer Seite, z. B. auf ihrer Innenfläche, mit Gleitmetall (Bronze usw.) überzogen, während die Außenfläche gleichzeitig wassergekühlt wird. Danach wird die Lagerschale in eine induktiv beheizte Graphitform eingesetzt u. unter gleichzeitiger Wasserkühlung des inneren Lagerfutters von außen mit Gleitmetall umgossen. — Feste Bindung des Innen- u. Außenfutters, die aus verschied. Metallen bzw. Legierungen bestehen können. (F. P. 896 790 vom 27/7. 1943, ausg. 2/3. 1945. D. Prior. 21/10. 1942.) FALKENSTEIN. 6383

Glyco-Metall-Werke Daelen & Loos, Deutschland, *Herstellung von doppelseitigen Gleitlagern*. Die zentr. geteilten Lagerschalen werden einseitig mit Gleitmetall, z. B. Bleibronze, überzogen u., gegebenenfalls nach galvan. Behandlung ihrer Verbindungsflächen, unter Zwischenschaltung eines dünnen Lotbleches durch Tauchlötlung miteinander verbunden, wobei im Salzbad ein Druck auf die zusammengesetzten Schalenteile ausgeübt wird. — Das Verf. ermöglicht die Herst. starkschaliger Doppellager bei verhältnismäßig tiefen, das Gleitmetall nicht nachteilig beeinflussenden Temperaturen. (F. P. 896 821 vom 28/7. 1943, ausg. 5/3. 1945. D. Prior. 8/7. 1942.) FALKENSTEIN. 6383

Glyco-Metall-Werke Daelen & Loos, Deutschland, *Herstellung von doppelseitig mit Bleibronze überzogenen Ringlagern*. Zur Vermeidung von zur Ablösung der äußeren Bronzeschicht führenden Spannungen wird das Lager nach dem Angießen der Bronzeüberzüge

sowohl von außen als auch von innen derart abgekühlt, daß die Kühlwellen möglichst gleichzeitig von beiden Seiten im Lagerkern zusammentreffen. Bei verschieden starken Bronzeschichten wird entweder eine entsprechende Regelung der Kühlintensitäten oder eine zeitliche Abstufung des Kühlbeginns vorgenommen. (F. P. 894 444 vom 4/5. 1943, ausg. 22/12. 1944. D. Prior. 16/9. 1942.)
FALKENSTEIN. 6383

Peter Ostendorf, Deutschland, *Verbundguß von Hohlkörpern als Halbzeug zur Herstellung innen- und außenplattierter Rohre*. Zunächst werden die beiden rohrförmigen Plattiermetallschichten in entsprechendem Abstand konzentrisch zueinander stehend in eine mit Sand gefüllte Flachform eingesetzt. Der von dem inneren Plattierrohr eingeschlossene Axialraum wird mit einem Sandhohlkern ausgefüllt, während das äußere Plattierrohr von einer zweiteiligen Metallkokille umgeben wird. Durch einen aufgesetzten oberen Ringeinlauf wird der von den beiden Plattierrohren gebildete Ringraum mit Rohrkernmetall ausgegossen unter gleichzeitiger Wasserkühlung der Kokille. — Genaue Dickenbemessung u. feste Bindung der aus gleichen oder verschied. Legierungen bestehenden Plattierschichten mit dem Rohrkernmetall. (F. P. 906 410 vom 25/5. 1943, ausg. 7/1. 1946. D. Prior. 20/6. 1941.)
FALKENSTEIN. 6383

André Fradin, Frankreich, Seine, *Herstellung von körnigen Schleifmitteln aus Gußeisen*. Das unter Druck aus Düsen nach unten austretende fl. Gußeisen wird von einer Seite her von mehreren Dampf- oder Gasstrahlen angeblasen. Die sich hierbei bildenden Gußeisentropfen fallen in ein Wasserbad, in dem sie sofort zu runden Granalien erstarren u. gehärtet werden. Durch Zerkleinerung dieser Gußeisengranalien wird ein scharfkantiges; zum Polieren u. Sägen von Gesteinen sehr geeignetes Schleifmittel erhalten. (F. P. 909 454 vom 28/2. 1945, ausg. 9/5. 1946.)
FALKENSTEIN. 6401

Eaton Mfg. Co., Cleveland, O., übert. von: **George Charlton**, Battle Creek, Mich., V. St. A., *Herstellung von Korrosionsschutzüberzügen auf Ventiltteilen*, z. B. Steuerventilkolben u. -sitzen für Brennkraftmaschinen, im Tauchverfahren. Der zu überziehende Kolben besteht vorzugsweise aus *Silicrom X-142*, einem nichthärzbaren austenit. Stahl mit 0,4—0,5 (%) C, bis 0,7 Mn, je 13—15 Cr u. Ni, 0,3—0,8 Si, 1,75—3,0 W, je bis 0,03 P u. S, dessen F. bei 2500° F (1370° C) liegt, oder aus einem härzbaren Stahl mit 0,75 C, 0,5 Mn, 19 Cr, 1,75 Ni u. 2,25 Si u. einem F. von 2600° F (1427° C). Er wird, zweckmäßig nach entsprechender Vorwärmung, rotierend in ein niedrigereschm. Überzugsbad einer hochkorrosions- u. erosionsfesten Legierung getaucht, mit dieser überzogen u. verschweißt. Als Schutzüberzüge kommen vorzugsweise in Betracht hochwertige Sonderlegierungen der Stelitgruppe mit einem F. von 2300—2350° F (1260—1288° C) oder ein gut bearbeitbarer Stahl mit 0,76 C, 0,14 Mn, 9,04 Cr, 0,63 Si, 33,17 Ni u. 1,87 B, einer ROCKWELL-C-Härte von 35 u. einem F. von 2075° F (1135° C), oder ein sehr harter, schwer bearbeitbarer, sehr korrosions- u. erosionsbeständiger Stahl mit 0,38 C, 0,23 Si, 14,53 Cr, 18,08 W u. 3,5 B, einer ROCKWELL-C-Härte von 63 u. einem F. von 2130° F (1165° C). (A. P. 2 273 250 vom 24/3. 1938, ausg. 17/2. 1942.)
FALKENSTEIN. 6411

Zwitzerstocks A. G., Deutschland, *Reduktion von Oxyden oder Oxydgemischen*. Zur Herst. von Si oder Si-haltigen Legierungen führt man die Oxyde in eine glasartige M. mit großer Oberfläche über, die man mit C oder dgl. mischt u. dann reduziert. Man schm. z. B. Quarz oder Silicate von Ca, die Fe u. Al enthalten können u. in denen das Ca ganz oder teilweise durch Mg ersetzt sein kann, u. behandelt die Schmelze mit W. in der Weise, daß man eine schaumartige M. erhält. An Stelle von Silicaten können auch die entsprechenden Verbb. von B₂O₃, TiO₂, HfO₂, GeO₂ oder andere glasbildende Verbb. Verwendung finden. Die Si-Legierungen kann man durch Seigern, Elektrolyse oder Raffination in andere Legierungen oder Metalle zerlegen. — Gegenüber der Verarbeitung kristalliner Oxyde erhält man eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Außerdem werden keine unerwünschten Nebenprodd. (Silicatschlacken) gebildet. (F. P. 905 664 vom 5/7. 1944, ausg. 11/12. 1945. D. Prior. 22/4. 1940.)
GEISSLER. 6421

Frank Kuhn und **Airielle C. Kuhn**, übert. von: **James Fletcher**, Detroit, Mich., V. St. A., *Flußmittel zum Schmelzen u. Gießen bes. von Nichteisenmetallen bzw. -legierungen*, z. B. von Cu- oder Al-Legierungen. Es besteht aus einer Mischung von wasserfreiem Borax u. gelöschtem Kalkpulver im Verhältnis 1:1 bis 1:2 u. übt eine desoxydierende Wrkg. auf die leicht oxydierbaren Metalle aus. (A. P. 2 279 565 vom 21/4. 1941, ausg. 14/4. 1942.)
FALKENSTEIN. 6433

Titan Metal Mfg. Co., übert. von: **Jacob W. Shook**, Bellefonte, Pa., V. St. A., *Herstellung bimettallischer Steuerventilkolben für Luftbremsen*. Der aus *Muntzmetall* bestehende Scheibenkolben besitzt eine geschmiedete oder gezogene Kolbenscheibe, deren genuteter oder mit Nocken versehener Nabenteil in einem angegossenen Kolbenschaft steckt. Für die Kolbenscheibe wird eine Messinglegierung mit 58—61 (%) Cu, bis 0,1 Sn, bis 0,15 Fe, 0,5—2 Pb, Rest Zn verwendet u. für den Spritz- oder Preßgußschaft ein Messing mit

59—62 Cu, 0,25—0,75 Sn, bis 0,15 Fe, bis 0,10 Mn, bis 0,20 S, bis 0,15 Al, 0,5—1,5 Pb, Rest Zn. — Die vorzugsweise auf der Schmiedepresse hergestellte Kolbenscheibe besitzt ein dichtes Gefüge, eine hohe Zugfestigkeit, Dehnung u. Streckgrenze u. ermöglicht das Einschneiden einer fehlerfreien Umfangsrille für den Dichtungsring, während der weniger beanspruchte, dagegen kompliziert gestaltete Kolbenschaft im Spritz- oder Preßguß leichter herzustellen ist. (A. P. 2 265 873 vom 12/9. 1938, ausg. 9/12. 1941.)

FALKENSTEIN. 6433

Glyco-Metall-Werke Daelen & Loos, Deutschland, *Wärmebehandlung von Legierungen*, bes. solchen mit niedrigschm. Bestandteilen, wie *Bleibronzen*. Um einen Verlust an niedrigschm. Metall zu vermeiden, nimmt man die Wärmebehandlung in einer Atmosphäre mit einem hohen Geh. an H₂ vor. (F. P. 898 122 vom 16/9. 1943, ausg. 11/4. 1945. D. Prior. 17/7. 1942.)

FALKENSTEIN. 6433

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Deutschland, *Phosphorhaltige Legierungen* mit 1—10 (%) P, der an Cu als Cu₃P gebunden vorliegt. Cu-Legierungen oder Cu-haltige Au- oder Ag-Legierungen mit den angegebenen P-Geh. werden mit As oder As abgebenden Stoffen in einer Menge behandelt (0,05—1% As), daß sich in der erstarrten Legierung kein As mehr vorfindet. Zur Einführung des As benutzt man zweckmäßig eine As-haltige Vorlegierung mit einem Metall, das in die Endlegierung übergehen soll, z. B. Legierungen mit Cu, Ni, Ag, Au, Zn, Cd oder Sn. Die As-Behandlung kann auch nur mit dem zur Einführung des P benutzten Phosphorkupfer vorgenommen werden. Die Kalt- u. Warmverformbarkeit der Legierungen wird durch die As-Behandlung verbessert. (F. P. 897 251 vom 13/8. 1943, ausg. 16/3. 1945. D. Prior. 1/10. 1942.)

GEISSLER. 6433

André Reboud, Frankreich, *Hartlot* für Gegenstände aus Cu oder Fe besteht aus einer Cu-Legierung mit Si u. P. Zur Herabsetzung des F. kann man außerdem noch bis 10 (%) Sn, Mn oder Zn zusetzen. Geeignete Lote bestehen aus Legierungen mit 95,7—82 Cu, 3—9 P, 0,1—1 Si, 0,1—3 Sn u. 0,1—5 Mn. Im Gegensatz zu nur P enthaltenden Cu-Legierungen wird durch die Legierungsschmelze außer Cu auch Stahl benetzt. (F. P. 896 816 vom 28/7. 1943, ausg. 5/3. 1945.)

GEISSLER. 6433

Kammerer A. G., Deutschland, *Hartlot* zum Auflöten der Schneide aus Hartmetall oder Schnellstahl auf den Werkzeugschaft aus unlegiertem Stahl. Das Lot besteht aus 25—35 (%) Ni, 0,5—5 P, Rest Cu. Der P-Geh. bestimmt die Schmelztemp. des Lotes, die so eingestellt wird, daß sie ca. der Härtetemp. des Stahles für den Schaft entspricht. Man kann die fertigen Werkzeuge ohne Schaden auf die günstigste Härtetemp. erhitzen. Durch den P-Zusatz wird gleichzeitig die Dünflüssigkeit des Lotes erhöht. (F. P. 902 885 vom 22/3. 1944, ausg. 14/9. 1945. D. Prior. 22/4. 1943.)

GEISSLER. 6433

Chicago Development Co., Chicago, übert. von: **Reginald S. Dean**, Salt Lake City, Mich., V. St. A., *Legierung für Thermostaten* besteht aus 67—80 (%) Mn, 3—26 Ni u. 2 bis 25 Cu. Sie besitzt hohen Wärmeausdehnungskoeff. u. gleichzeitig hohe Zugfestigkeit u. Streckgrenze. Bei Bimetallen, von denen eine Komponente aus *Invar*, die andere aus einer Legierung in dem angegebenen Bereich besteht, erhält man bei Erwärmung Ausschläge, die ca. doppelt so groß sind, wie bei Bimetallen aus *Invar* u. Cu, Messing oder gewissen Cr-Ni-Fe-Legierungen. Die Legierungen zeichnen sich außerdem durch hohen elektr. Widerstand aus. (A. P. 2 349 577 vom 21/11. 1941, ausg. 23/5. 1944.)

GEISSLER. 6437

Karl Schmidt K. G., Aluminiumschmelzwerk, Deutschland, *Salzschmelze zum Einschmelzen von Aluminium*, Al-Abfällen oder -Rückständen. Die Schmelze besteht aus Abraumsalzen (Staßfurter Salzen), die zur Regelung der Schmelztemp. noch reine Chloride, z. B. KCl, enthalten können. Man kann vor der Benutzung der Salze die unlösl. Verunreinigungen entfernen (Lösen in W., Filtrieren u. Auskristallisieren der reinen Salzmischungen bzw. Absitzenlassen der Salzschmelze). Als Schmelzofen benutzt man zweckmäßig einen Trommelofen. (F. P. 904 366 vom 26/4. 1943, ausg. 5/11. 1945. D. Prior. 2/4. 1942.)

GEISSLER. 6443

Dürener Metallwerke A. G., Deutschland, *Aluminiumschmelzflußelektrolyse*. Zur Verhinderung der Oxydation von selbstbackenden C-Anoden an der Luft spritzt man auf die aus dem Schmelzbad herausragenden freien Flächen der Anode einen dünnen Metallüberzug, z. B. aus Al, Al-Legierungen, Fe, Cu oder Al-Bronze, auf. (F. P. 903 414 vom 17/4. 1944, ausg. 4/10. 1945. D. Prior. 19/2. 1943.)

GEISSLER. 6443

* **Tokyo Indust. Testing Laboratory** (Erfinder: **Kozo Nishida**), *Aluminiumraffination nach dem Dreischichtenverfahren*. Rohaluminium wird mit 30 (%) Cu u. 2 Si zu einer Legierung verschmolzen, die als Anode in einem Elektrolyten aus 55 BaCl₂, 23 AlF₃, 14 NaF u. 8 MgF₂ geschaltet ist. Zwischen der Anode u. der durch die gleiche Schmelze

benetzten Kathode aus Graphit wird ein Strom mit 70 V u. 600 A aufrecht erhalten. Al wird mit einer Reinheit von 99,99 abgeschieden. (Jap. P. 154 087, ausg. 8/12. 1942.)
GEISSLER. 6443

Aluminum Co. of America, Pittsburgh, übert. von: **Philip T. Stroup**, New Kensington, Pa., V. St. A., *Aluminium-Knetlegierung* besteht aus 0,1—3(%) Cu, 0,5—10 Mg, 0,25 bis 8 Zn, 0,01—1 Zr, Rest Al. Außerdem kann die Legierung zwecks Härtesteigerung 0,05 bis 1,5 Mn, 0,01—0,5 Ti, 0,05—1,5 Cr, 0,05—1 V, 0,1—1 Co u. 0,1—2 Ni einzeln oder zu mehreren in einer Gesamtmenge bis zu 4 enthalten. Durch den Zr-Zusatz wird die Rekrystallisationstemp. der kalt verarbeiteten Legierung um 100—150° erhöht. In manchen Fällen war nach kurzzeitigem Erhitzen auf 420—480° noch keine vollständige Rekrystallisation eingetreten. (A. P. 2 245 167 vom 23/8. 1939, ausg. 10/6. 1941.) GEISSLER. 6443

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Wärmebehandlung von Formstücken, besonders Blechen, aus vergütbaren Aluminium-Magnesium-Zink-Legierungen*, die gegebenenfalls bis 1(%) Mn, bis 0,5 Cr, bis 0,2 V, bis 0,3 Ti, Cr oder Zr u. bis 2, zweckmäßig bis 1, Cu einzeln oder zu mehreren in einer Gesamtmenge bis 2 enthalten können. Nach dem Lösungsglühn werden die Legierungen, gegebenenfalls bis auf Raumtemp., abgekühlt, um eine weitgehende Ausscheidung der die Vergütung bewirkenden Bestandteile zu erreichen, worauf man sie auf eine Temp. erhitzt, die nur wenig über der Ausscheidungstemp. liegt. Hierauf werden sie abgeschreckt u. bei Raumtemp. oder erhöhter Temp. gelagert. Bei der 2. Erhitzung soll die Hauptmenge der ausgeschiedenen Bestandteile gelöst werden, während ein mehr oder weniger großer Anteil an größeren Ausscheidungen ungelöst bleiben soll. Ohne Verschlechterung der mechan. Eig. soll das Korrosionsverh., bes. der Widerstand gegen Spannungskorrosion, verbessert werden. (F. P. 906 820 vom 18/8. 1944, ausg. 21/2. 1946. D. Prior. 16/7. 1943.)
GEISSLER. 6443

Tréfileries et Laminaires du Havre und **Georges Chaudron**, Frankreich (Nord), *Herstellung und Behandlung von schweißbaren Leichtmetallwerkstücken*, bes. aus Al-Mg-Legierungen mit 4—8% Mg. Legierungen dieser Art mit einem Reinheitsgrad von mindestens 99,7%, die bis zu 0,4, vorzugsweise bis zu 0,2% Mn enthalten können, werden in geschmolzenem Zustand durch Zusatz einer aus gleichen Teilen von MnCl₂, (NH₄)HF₂ u. TiCl₄ bestehenden Mischung oder nach Chlorbehandlung durch Zusatz einer aus 50 (%) KCl, 40 Na Cl u. 10 Kryolith bestehenden Mischung (10 g je 50 kg Charge) entgast u. zu Blöcken vergossen. Diese erhalten durch schnelle Erstarrung zu einer möglichst horizontalen u. ebenen Abkühlungsfläche ein feinkörniges u. kernrissefreies Gefüge mit ungelösten Partikeln unter 0,1 mm u. werden derart warmverformt (z. B. stranggepreßt), daß zur Erzielung der Endabmessungen möglichst ein einziger Kaltwalzstich, allenfalls 2 Stiche, mit einer Abnahme von 25—50% genügen. — Die derart behandelten Legierungen lassen sich ebenso wie solche mit einem Reinheitsgrad von 99,99% schweißen, ohne an der Schweißnaht aufzublähen u. infolge Gefügeveränderungen brüchig zu werden. (F. P. 912 748 vom 25/7. 1945, ausg. 19/8. 1946.)
FALKENSTEIN. 6443

Wieland-Werke A. G., Deutschland, *Verhinderung der Spannungskorrosion bei Aluminium-Zink-Magnesium-Legierungen* mit Zn-Gehh., die höher sind als die Mg-Gehalte. Preßkörper aus den Legierungen werden mindestens bei der letzten Verarbeitungsstufe, die zweckmäßig eine Kaltverformung ist, derart verformt, daß beim Glühn Rekrystallisation über den gesamten Querschnitt eintritt. Es wird angenommen, daß bei der Rekrystallisationsbehandlung die Verunreinigungen, die sich an den Korngrenzen der gereckten Kristalle vorfinden, gelöst werden, so daß sie keine Spannungskorrosion hervorrufen können. (F. P. 905 619 vom 3/7. 1944, ausg. 10/12. 1945. D. Prior. 5/7. 1943.)
GEISSLER. 6443

Vereinigte Leichtmetallwerke G. m. b. H., Deutschland, *Verbesserung des Widerstandes von Al-Zn-Mg-Legierungen gegen Spannungskorrosion*. Die Legierungen werden von der Homogenisierungstemp. in einer Fl. abgeschreckt, in der die Abkühlung weniger schroff als in W. vor sich geht. Es kommen z. B. Mineralöle, Fette, koll. Lsgg. auch von anorgan. Stoffen, z. B. Wasserglaslsgg., oder wss. Emulsionen, z. B. Extrakte von Apfelmarm, in Frage. Je nach der Dicke des abzuschreckenden Gegenstandes wird der Wassergeh. der Fl., die auch bei höherer Temp. verwendet werden kann, geregelt. Das Verf. kann auch bei anderen vergütbaren Al-Legierungen angewendet werden, die man von einer Temp. über 450° bei geregelter Abkühlungsgeschwindigkeit abschrecken will. (F. P. 53 320 vom 26/1. 1944, ausg. 16/10. 1945. D. Prior. 25/11. 1941. Zusatz zu F. P. 874 428; C. 1943. I. 2763.)
GEISSLER. 6443

Vereinigte Leichtmetallwerke G. m. b. H., Deutschland, *Wärmebehandlung von Aluminium-Zink-Magnesium-Legierungen*. Um bei der wiederholten Verformung von Blechen aus der Legierung bei Abwalzgraden von > 30% u. anschließendem Vergütungsglühn die Ausbildg. von grobem Gefüge zu vermeiden, glüht man die Bleche vor der

1. Vergütungsbehandlung bei einer unter der Vergütungstemp. liegenden Temp., vorzugsweise bei 200—400°. (F. P. 903 498 vom 24/3. 1944, ausg. 5/10. 1945. D. Prior. 13/6. 1942.)
GEISLER. 6443

Cooper-Wilford Beryllium, Ltd., Philadelphia, Pa., übert. von: **Hugh S. Cooper**, Cleveland, O., V. St. A., *Guß von Aluminium-Beryllium-Legierungen*. Al u. Be werden mit einem Flußmittel, das vorzugsweise aus 85 (%) CaCl_2 u. 15 CaF_2 , BaF_2 , SrF_2 oder MgF_2 besteht u. bei 1250—1350° keinen merklichen Dampfdruck erzeugt, in einem geschlossenen Tiegel bei 1300—1350° geschmolzen. Nach Entgasung der Legierung durch Kühlung bis zur Erstarrung u. erneuter Schmelzung bei 1300—1350° werden der Charge 0,5—4,0 Gewichts-% einer Ag-Na-Legierung mit 2—5% Na zugesetzt. Sie wird dann auf ca. 1150° abgekühlt u. in Formen vergossen, die mit einer Warmhaube versehen sind, deren Vol. 10—25% des Vol. der Form beträgt. — Der Ag-Na-Legierungszusatz der Schmelze zerfällt, wobei das freiwerdende Ag sich mit der Al-Be-Schmelze legiert u. die Härte des Gußstückes erhöht, während das freie Na mit den gasförmigen u. festen Verunreinigungen reagiert u. sie an die Oberfläche der Schmelze bringt, außerdem das Gußgefüge verfeinert. Die homogenen Gußstücke zeigen keine Ribbildungen beim Schmieden oder Walzen. (A. P. 2 399 104 vom 29/7. 1943, ausg. 23/4. 1946.)
FALKENSTEIN. 6443

William Hume-Rothery, Atomic Theory for Students of Metallurgy. Institute of Metals Monograph No. 3. London: Institute of Metals. 1946. (232 S. m. 124 Fig.) s. 7 d. 6.

IX. Organische Industrie.

Jasco Inc., Louisiana, übert. von: **Kenneth K. Kearby**, Elizabeth, N. J., *Trennung gasförmiger oder flüssiger Mischungen*. Aus Mischungen von Paraffinen mit Olefinen werden die letzteren dadurch konz. u. entfernt, daß man sie im Gegenstrom mit einem Absorptionsmittel, wie Silicagel, Holzkohle oder Tonerde, in Berührung bringt, u. aus diesem mit Wasserdampf abtreibt. Ein Teil des gewünschten Stoffes kann als Rücklauf in den Arbeitsgang zurückgeführt werden, um die Konz. zu erhöhen. — Zeichnung. (A. P. 2 384311 vom 12/2. 1942, ausg. 4/9. 1945.)
M. F. MÜLLER. H 510

Purdue Research Foundation, übert. von: **Millard Larrison** und **Henry B. Hass**, La Fayette, Ind., V. St. A., *Kondensation von Nitroalkanen mit Ketonen*. Die Kondensation erfolgt in Ggw. von bas. Katalysatoren, bes. von sek. Aminen, zweckmäßig unter Zusatz von Trockenmitteln. Z. B. läßt man Nitromethan (I) auf Diäthylketon in Ggw. von Dimethylamin u. CaSO_4 24—72 Std. bei Zimmertemp. einwirken. Es entsteht ein Gemisch von 3.3-Bis-(nitromethyl)-pentan u. 1-Nitro-2-äthyl-1-buten ($K_{p.10}$ 62,2—62,8°), das durch fraktionierte Dest. u. Krystallisation getrennt werden kann. — Die Ausbeute an Dinitroalkanen gegenüber Nitroolefinen wird durch Erhöhung der Ketonmenge, Erniedrigung der Temp. u. Verkürzung der Reaktionszeit gesteigert. Aus I u. Aceton wird kein Nitroolefin, sondern ein Gemisch von 2.2-Bis-(nitromethyl)-propan u. 1-Nitro-2.2-dimethyl-4-oxopentan erhalten. (A. P. 2 383 603 vom 29/5. 1942, ausg. 28/8. 1945.)
M. F. MÜLLER. H 510

Montecatini, Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica, Italien, *Gewinnung von Olefinchlorhydrinen aus Gasgemischen mit geringem Olefingehalt*. Gasgemische, die nur ca. 5% Olefine enthalten, werden nach dem üblichen Verf. mit $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, jedoch mit einem sehr großen Überschuß an Cl_2 behandelt. Dann werden 90% der vorhandenen Olefine in Chlorhydrine umgewandelt. Der Cl_2 -Überschuß des Reaktionsgemisches wird mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zu $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ umgesetzt u. dieses dem Chlorierungsgemisch wieder zugeleitet, wo es sich mit HCl zu HClO umsetzt, die wieder mit den Olefinen reagiert (F. P. 886 828 vom 16/10. 1942, ausg. 26/10. 1943. It. Prior. 23/10. 1941.)
KALIX. H 560

Ruhrchemie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung saurer, höhere Kohlenwasserstoffe mit mehr als 8 C-Atomen enthaltender Schwefelsäureester aus olefinhaltigen KW-stoff-Gemischen*. Die Veresterung erfolgt mit einem stark gekühlten Gemisch von H_2SO_4 u. Paraffin-KW-stoffen, dessen Paraffinanteil hauptsächlich aus den Rückständen früherer Veresterungen stammt. Nach der Verdünnung durch ein Gemisch von Eis oder kaltem W. mit einem Alkohol, bes. Methylalkohol, folgt Trennung in eine obere, paraffinhaltige u. eine untere, esterhaltige Schicht. Dann wird die untere Schicht noch einmal mit CH_2f . oder anderen Chlor-KW-stoffen in eine untere, esterhaltige Chloroformschicht u. eine obere, H_2SO_4 , W. u. Alkohol enthaltende Schicht zerlegt. Um den sauren Schwefelsäureester zu isolieren, verwendet man Alkohole, Äther, Ketone u. dgl. mit 1—4 C-Atomen. Das zur Trennung nötige W. wird ganz oder teilweise im Gemisch mit niedrigsd. organ. Lösungsmitteln zugegeben. Das von dem überwiegenden Teil an Ester befreite Gemisch wird mit alk., z. B. 40—50% ig. Lsgg. gewaschen; die festen Alkalisulfonate scheidet man durch Abkühlen auf ca. 0° ab. Zur Entfernung der S-Verbb. aus der nach der Sulfonierung abgetrennten Paraffinschicht behan-

delt man sie bei erhöhter Temp. mit Kontaktmassen, die alkal. sind oder fein verteiltes Alkali enthalten. Sie weisen z. B. Fe_2O_3 mit einem Geh. von mehr als 1%, vorzugsweise mehr als 10% Alkali auf. Reaktionstemp. ca. 300°. — Beispiele für die Veresterung von olefinhaltigen Prodd. aus Spaltbenzin usw. (F. P. 898 694 vom 11/10. 1943, ausg. 3/5. 1945. D. Priorr. 10/5. 1940, 18/2., 21/2. u. 30/4. 1941.) DONLE. H 590

*Fuel Research Institute, übert. von: Tozo Amemiya, Herstellung von Pinakolon. Pinakol wird durch Erhitzen auf 500° in N_2 und erhöhtem Druck in Ggw. von ZnCl_2 als Katalysator mit 77–89% Ausbeute zu Pinakolon dehydriert. (Jap. P. 161 386, ausg. 28/1. 1944.) KALIX. H 710

Wingfoot Corp., Akron, übert. von: Joy G. Lichty, Stow, O., V. St. A., Herstellung von halogenierten Acyloxynitrilen. Halogenierte Ketone werden durch Erwärmen mit HCN auf Temp. unter 80° in Ggw. von bas. Katalysatoren, wie NaOH oder NaCN, in Cyanhydrine u. diese mit Säureanhydriden oder Säurechloriden oder Ketonen in Acyloxynitrile überführt. Man leitet z. B. in 305 g Monochloraceton + 0,5 g NaCN so lange HCN ein, bis die Gewichtszunahme 94 g beträgt. Dann werden bei 90–100° portionsweise 374 g Essigsäureanhydrid + 2 cm³ H_2SO_4 zugesetzt. Nach dem Abdest. des Anhydridüberschusses verbleiben 252 g α -Acetoxy- β -chlorisobutyronitril, Kp.₂₄ 122°. Aus Chloräthylmethylketon erhält man in analoger Weise α -Acetoxy- α -methyl- β -chlorbutyronitril, Kp.₆ 108 bis 115°. Als Nebenprodd. entstehen α -Acetoxy- α -(chloromethyl)-propionacetimid, F. 92°, u. α -Acetoxy- α -(chloräthyl)-propionacetimid. Diese Nitrile geben beim Erhitzen 1 Mol Essigsäure ab, u. es entstehen ungesätt. Verb., die leicht zu plast. Massen polymerisiert werden können. (A. P. 2 394 520 vom 6/5. 1941, ausg. 5/2. 1946.) KALIX. H 850

* Standard Oil Development Co., Monocyclische Kohlenwasserstoffe und ihre Abkömmlinge werden hergestellt, indem man ein aliph. Monoolefin mit 3–4 C-Atomen im Mol. der Einw. eines flüchtigen Halogenides nach FRIEDEL-CRAFTS u. eines im wesentlichen nichtflüchtigen festen Katalysators aus MoS_2 u. Cu bei einer Temp. von 20–350° unterwirft. (E. P. 558 555, ausg. 11/1. 1944.) RAETZ. H 1010

Gulf Research & Development Co., Pittsburgh, Pa., übert. von: Gordon H. Stillson, Oakmont, Pa., und John B. Fishel, Hagerstown, Md, V. St. A., Entalkylierung von Alkylphenolen. Alkylphenole (I) mit 1 oder mehr Alkylgruppen mit 4 oder mehr C-Atomen werden durch Erhitzen mit phosphorsäuren Katalysatoren (II) entalkyliert. Als II verwendet man Tetraphosphorsäure (III) (erhältlich durch Mischen von konz. H_3PO_4 mit 82–84% P_2O_5) entweder allein oder im Gemisch mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Kresolen, Xylenolen oder ähnlichen Verbindungen. Die I werden dadurch entalkyliert, daß man sie 2–3 Stdn. bei 220–250° mit 0,5–10% II erhitzt, wobei die Seitenketten bis zu 90% als Olefine abgespalten werden. CH_3 -, C_2H_5 - oder C_3H_7 -Gruppen werden unter diesen Bedingungen nicht abgespalten. (A. P. 2 383 279 vom 30/9. 1942, ausg. 21/8. 1945.) M. F. MÜLLER. H 1060

Pennsylvania Coal Products Co., Petrolia, Pa., übert. von: Wm. J. Cotton, Chicora, Pa., V. St. A., Reinigung von Dioxibenzolen (I). Aus der durch Sulfonierung von Bzl. u. anschließende NaOH-Schmelze erhältlichen Lsg., die u. a. 5–20% Resorcin, 1 bis 26% Na_2SO_4 , bis 0,5% freie H_2SO_4 u. 1–15% Phenol u. andere organ. Verunreinigungen enthält, werden die letzteren durch selektive Lösungsmittel, wie Bzl., Toluol, Xylol, olefinfreies Gasolin oder chloriertes Bzl. extrahiert. Dann extrahiert man aus der verbleibenden wss. Lsg. das I mit niedrigmol. aliph. Äthern, wie Diäthyl-, Dipropyl-, Diisopropyl- oder Diisobutyläther oder Mischungen davon. Aus diesen Lsgg. wird das organ. Lösungsm. abdest., wobei ein Rückstand verbleibt, der 80% I, 19% W. u. 1% organ. Verunreinigungen enthält, F. 50–55°. Reines I gewinnt man hieraus durch Entwässerung im Vakuum. (A. P. 2 381 209 vom 3/8. 1942, ausg. 7/8. 1945.) KALIX. H 1060

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Sulfonamidomethansulfonsäuren erhält man durch Umsatz von aliph., araliph., cycl. Sulfonsäureamiden, z. B. Amiden der Methan-, Propan-, Octyl-, Dodecyl-, Cetyl-, Tetrahydronaphthalin-, Benzyl-, Benzol-, Cyclohexan-, p-Toluolsulfonsäure, der Benzol-1,3-disulfonsäure, 2,5-Dichloranilin-4-sulfonsäure, p-Stearylaminobenzolsulfonsäure, mit CH_2O u. in W. lösl. Sulfiten in alkal. Milieu nach dem Schema: $\text{R}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{R}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{Na} + \text{NaOH}$. — Werden 32 (Gewichtsteile) Benzolsulfonamid mit 100 W. bei 50° mit 18 CH_2O (40% ig.) u. 30 Na_2SO_3 zusammengeführt, geht das Sulfamid in Lsg. u. es bildet sich das Na-Salz der Benzolsulfonamidomethansulfonsäure, weiße Blättchen. — Aus einer Lsg. von 193 Octylsulfonamid in 400 NaOH (30° Be.), 75 CH_2O (40% ig.) u. 250 techn. NaHSO_3 -Lsg. (40% ig.) entsteht unter Erwärmen auf 42° das Na-Salz der Octylsulfonamidomethansulfonsäure. — Analog aus n-Dodecylsulfonamid das n-dodecylsulfonamidomethansulfonsäure Na als fast farbloses Pulver. (F. P. 896 924 vom 2/8. 1943, ausg. 7/3. 1945. D. Prior. 22/6. 1942.) GANZLIN. H 1090

Monsanto Chemical Co., Delaware, übert. von: Wm. S. Emerson, Van Buren Township, Montgomery County, O., V. St. A., Acetophenon erhält man in guter Ausbeute aus

α -Chlorstyrol (I) u. H₂O in Ggw. von HCl u. eines Metallchlorides. — Erhitzt man 28 (g) I 7 Stdn. unter Rückfluß mit 83 H₂O, 53 cm³ konz. HCl, 14 g NaCl u. 0,5 g eines Netzmittels, so erhält man Acetophenon in 74%ig. Ausbeute. An Stelle von NaCl kann man auch ZnCl₂ u. CuCl verwenden. (A. P. 2 382 867 vom 28/8. 1942, ausg. 14/8. 1945.)

M. F. MÜLLER. H 1160

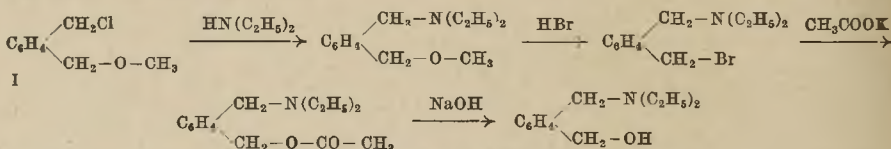
Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, übert. von: Wilhelm Wenner, Montclair, N. J., V. St. A., 4-Methylphenylacetone, p-CH₃C₆H₄CH₂COCH₃ (I), erhält man durch Kondensation von p-CH₃C₆H₄CH₂CN (II) u. CH₃COOC₂H₅ (III) u. Entfernen der CN-Gruppe aus dem erhaltenen p-CH₃C₆H₄CH(CN)COCH₃ (IV). — 30 (g) Na in 300 absol. A. versetzt man mit einem Gemisch von 131 II u. 131 III, erhitzt 2 Stdn. unter Rückfluß, hydrolysiert mit H₂O u. säuert mit CH₃COOH an. 6 des erhaltenen IV, Kp.₁₀ 155—158°, F. 98°, behandelt man mit 60 kalter 80%ig. H₂SO₄ u. erhitzt das Gemisch 2 Stdn. bei 80—100°. Man erhält I, Kp.₁₀ 104—106°. 20 I in 50 einer 25%ig. methylalkoh. CH₃NH₂-Lsg. bei 90—100° über RANEY-Ni hydriert, ergibt 1-(p-Methylphenyl)-2-methylaminopropan, Kp.₁₀ 105—106°; Hydrobromidhemihäthanolat, F. 159°. (A. P. 2 382 686 vom 16/3. 1942, ausg. 14/8. 1945. Schwz. Prior. 19/3. 1941.)

M. F. MÜLLER. H 1160

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Gewinnung von Gemischen, die chlorierte aromatische Carbonsäuren oder aromatische Carbonsäuren enthalten. Man läßt Phosgen bei 100—150° auf Lsgg. von Benzoesäuren oder ihren Salzen, Estern, Halogeniden, Amiden, Nitrilen oder Benzoylbenzolen oder ihren Ketochloriden, die mindestens eine freie m-Stellung aufweisen, in geschmolzenem, wasserfreiem AlCl₃ einwirken. Dem AlCl₃ werden dabei zweckmäßigerweise F.-Erniedrigungsmittel, wie Alkalihalogenide, zugesetzt. Als Ausgangsstoffe dienen z. B. Benzoesäure, Halogenbenzoesäuren, Alkyl- oder Arylbenzoesäuren, Oxybenzoesäuren, Mono- u. Dibenzoylbenzole. Katalysatoren, wie SiCl₄, TiCl₄, ZnCl₂, SnCl₄, POCl₃, SbCl₃ u. BiCl₃, können beigegeben werden. So erhält man z. B. aus Benzoesäure oder Benzoylchlorid *Isophthalsäure*, aus 2- u. 4-Chlorbenzoesäuren 4-Chlorisophthalsäure, aus 3-Chlorbenzoesäure 5-Chlorisophthalsäure, aus 2,4-Dichlorbenzoesäure 4,6-Dichlorisophthalsäure, aus 2- u. 4-Methylbenzoesäuren 4-Methylisophthalsäure, aus Benzamid der *Halbamid der Isophthalsäure*, aus Benzophenon *Benzophenon-3-carbonsäure* oder bei höherer Temp. *Benzophenon-3,3'-dicarbonsäure*, aus 4,4'-Dichlorbenzophenon 4,4'-Dichlorbenzophenon-3-carbonsäure oder -3,3'-dicarbonsäure. (F. P. 894 210 vom 23/4. 1943, ausg. 18/12. 1944. D. Prior. 28/8. 1940.)

PROBST. H 1220

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc (Erfinder: Ernest Fournéau und Albert Funke), Frankreich, Herstellung von durch eine Dialkylaminomethylgruppe und gegebenenfalls durch eine Alkoxygruppe substituierten Benzylalkoholen. Eine Dialkylaminomethylbenzoesäure oder ein Dialkylaminomethylbenzaldehyd werden reduziert. Man kann auch von Äthern, wie Methoxymethylchloromethylbenzol (I), ausgehen u. diese nach folgendem Schema umwandeln:



Die Dialkylaminomethylbenzaldehyde werden durch Kondensation von Dimethyl- oder Diäthylamin mit Chlormethylbenzaldehyden (aus Formaldehyd, HCl u. aromat. Aldehyden) gewonnen. — Z. B. werden 14 g p-Diäthylaminotoluylsäureäthylester in 50 g A. gelöst, mit 14 g Na u. 150 g A. red., das Gemisch 1½ Stdn. auf 90° erwärmt, mit Chlf. extrahiert u. die Lsg. fraktioniert. p-Diäthylaminomethylbenzylalkohol (II), Kp.₁₃ 165°. — Der Methyläther von 4-Chlormethylbenzylalkohol wird mit Diäthylamin zu Methoxymethyl-4-diäthylaminomethylbenzol, Kp.₃ 120—125°, umgesetzt. Hieraus mit HBr Diäthylaminomethyl-4-brommethylbenzylhydrobromid, dann durch Behandlung mit K-Acetat in Essigsäure u. Verseifung des Prod. die Verb. II. — Aus 2-Methoxy-5-chlormethylbenzaldehyd u. Diäthylamin 2-Methoxy-5-diäthylaminomethylbenzaldehyd, Kp.₃ 147°; Red. dieser Verb. mit Na-Amalgam ergibt 2-Methoxy-5-diäthylaminomethylbenzylalkohol; Hydrochlorid, F. 130°. — Aus Dimethylamin u. 4-Methoxy-3-chlormethylbenzaldehyd (III) in analoger Weise 4-Methoxy-3-dimethylaminomethylbenzylalkohol, Kp.₃ 160—165°. — Aus III u. Diäthylamin gelangt man zu 3-Diäthylaminomethyl-4-methoxybenzylalkohol, Kp._{2,4} 155 bis 160°. — Zwischenprodd. für die Herst. von Reinigungs-, kosmet. u. pharmazeut. Mitteln. (F. P. 913 968 vom 11/1. 1944, ausg. 25/9. 1946.)

DONLE. H 1320

Lummus Co., New York, übert. von: Rolf E. Schneider, Jackson Heights, N. Y., V. St. A., Binäre azeotropische Destillation von Styrol. Das bei der katalyt.

Dehydrierung von *Äthylbenzol* (I) entstehende Gemisch aus *Xylole*n, *Styrol* (II) u. I wird mit einem niedrigmol. Äthylenglykoläther, z. B. mit *Methylcellosolve* (III) als Trennungsmittel einer azeotropen Dest. bei 62 mm Hg unterworfen. Bei 50° geht ein Gemisch aus 59,6% I u. 40,4% III über, während II zurückbleibt. Das Gemisch von I + III wird bei n. Druck nochmals dest., wobei ein Teil von I zurückbleibt. Das übergehende Gemisch wird nochmals bei 62 mm Hg dest., wobei ein Teil von III zurückbleibt. Die Reste von I u. III werden dem Ausgangs-Destillationsgemisch wieder zugeführt. Abbildung der Apparatur. (A. P. 2 385 235 vom 26/10. 1942, ausg. 18/9. 1945.)

KALIX, H 1410

Heinz Hunsdiecker, Deutschland, *Herstellung von Civeton*. Nach dem Verf. des D. R. P. 591 269 zur Herst. von ungesätt. cycl. Ketonen durch Kondensation von Nitrilen von der allg. Formel $\text{NC}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$ kann auch Civeton dargestellt werden, da es die Struktur eines cycl. Ketons hat. Zur Kondensation verwendet man die *Dinitrile der Octadecen-1.18-dicarbonensäuren*, die in äther. Lsg. mit 70% Ausbeute das cycl. α -Cyan-Ketonimid geben, aus dem man durch eine Verseifung, die nicht die Doppelbindungen angreift, die beiden raumisomeren Formen des Civetons erhält, von denen die eine dem Naturprod. entspricht. Die Kondensation wird in Ggw. von Alkaliverbb. von sek. Aminen ausgeführt. Die genannten Säuren erhält man aus natürlicher *Aleuritinsäure* nach NAGEL (Ber. dtsh. chem. Ges. 60. [1927.] 605) durch Bromierung zu *9.10.16-Tribrompalmitinsäure*, Umwandlung derselben in *16-Bromhexadecen-9-carbonsäure* (F. 42°), u. Malonestersynthese. Aus der Säure mit dem F. 39° erhält man ein Civeton mit dem F. 39°, dem $\text{Kp}_{0,8}$ 150° u. der $D_4 = 0,9135$ (*Semicarbazon*, F. 191°). Die isomere Säure mit dem F. 70° liefert ein Civeton mit dem F. 31°, $\text{Kp}_{0,5}$ 140°, $D_4 = 0,9137$ u. einem *Semicarbazon* vom F. 186—187°. (F. P. 896 875 vom 30/7. 1943, ausg. 6/3. 1945. D. Priorr. 4/8. 1942 u. 6/2. 1943.)

KALIX, H 1960

Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, übert. von: John Lee, Essex Fells, und Leo Berger, Nutley, N. J., V. St. A., α -*Anilin-N-d-ribofuranosid* (I). Man erhitzt 10 g α -*Anilind-ribofuranosid* (F. 125—127°, $[\alpha]_D^{24} = 63,4^\circ \rightarrow 48,6^\circ$) in Pyridin; erhältlich durch Einw. von Anilin auf die rohe Ribose in kalter alkoh. Lsg.) mit A. 1 Stde. unter Rückfluß, kühlt ab u. läßt I (F. 138—140°, $[\alpha]_D^{27} = 176,5^\circ \rightarrow 156,6^\circ$) in Pyridin) auskristallisieren. Ferner kann I unmittelbar durch 2std. Erhitzen von Anilin mit Ribose in Ggw. von A. hergestellt werden. Durch Hydrolyse geht I leicht in Ribose über. (A. P. 2 383 977 vom 30/9. 1943, ausg. 4/9. 1945.)

M. F. MÜLLER, H 3450

Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, übert. von: John Lee, Essex Fells, Ulrich V. Solmsen, Clifton, und Leo Berger, Nutley, N. J., V. St. A., *Ribitylaminobenzole*. Aus einem prim. arom. Amin u. einer Pentose in verd. alkoh. Lsg. erhält man arom. N-Pentoside, die mit Alkalimetall- oder NH_4 -Salzen Komplexverb. bilden. Diese Verb. können in Ggw. eines Metallkatalysators bei gewöhnlichen oder überatmosphär. Drucken u. bei Temp. bis zu 100° unter Verwendung von A., H_2O , Dioxan u. dgl. als Lösungsmittel hydriert werden. — 25,3 (g) α -Xylidin-d-ribofuranosid (I) u. 2,5 RANEY-Ni in 125 cm^3 absol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ bei 500 lbs. u. 60° 1 Stde. hydriert, ergibt in 90% ig. Ausbeute *N-Ribityl-3.4-xylidin* (II), F. 144°, $[\alpha]_D^{25} = -29^\circ$ (Pyridin, $c = 5$), $-37,5^\circ$ (2nHCl, $c = 5$); mit der Na_2SO_4 -Komplexverb. von I beträgt die Ausbeute an II 88,2%. α -Anilind-ribofuranosid ergibt nach 3std. Hydrierung 90% *Ribitylanilin*, F. 125—127°, $[\alpha]_D^{25} = -42,7^\circ$ (Pyridin, $c = 2,5$); mit der Na_2SO_4 -Komplexverb. beträgt die Ausbeute 92%. Die Acetyl- u. Benzoylderivv. können in ähnlicher Weise red. werden. (A. P. 2 384 105 vom 30/9. 1943, ausg. 4/9. 1945.)

M. F. MÜLLER, H 3450

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

— *Färben von Kunstseide*. — *Faktoren beim gleichmäßigen Färben*. Besprochen wird der Einfl. der verschied. Schichten nach deren Aufbringung u. Entfernung von der Faser auf die Gleichmäßigkeit der Färbung. Auch die Technik des Entschlichtens, Kreppens u. Mattierens von Acetatseide findet Erwähnung. (Silk and Rayon 17. 570. 572. Sept. 1943.)

RAERTZ, 7020

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Echte Färbungen* auf tier. Fasern oder den in Mischgeweben mit pflanzl. Fasern oder Fasern aus regenerierter Cellulose enthaltenen tier. Fasern erhält man dadurch, daß man die Fasern mit wasserlös. Farbstoffen färbt, die in o- oder o'-Stellung zu einer Azogruppe eine Oxy- oder eine Amino- u. eine Oxygruppe enthalten, u. die Färbungen anschließend mit *Co-Salzen* behandelt. Die Behandlung mit den Co-Salzen kann gleichzeitig mit dem Färben erfolgen. — Die so erhaltenen Färbungen sind unter anderem bes. licht-, wasch-, walk- u. schweißecht. — In ein Färbebad, das 20 (g) des Farbstoffs *2-Oxy-3.5-dichlor-1-aminobenzol* \rightarrow *1-Phenylamino-7-oxynaphthalin-3-sulfon-*

säure, 15° krist. Mg-Sulfat u. 30 30%ig. Essigsäure enthält, geht man bei ca. 40–50° mit 1000 angefeuchteter Zephyrwolle ein, erhöht die Temp. langsam bis zur Siedetemp., hält die Temp. ca. $\frac{3}{4}$ Std. auf dieser Höhe, gibt gegebenenfalls eine kleine Menge Essigsäure hinzu u. setzt das Erhitzen bei Siedetemp. nach $\frac{1}{4}$ Std. fort. Man kühlt dann das Bad auf 75° herab, versetzt mit 20 Co-Nitrat, erhitzt nach $\frac{3}{4}$ Std. zum Sieden, spült u. trocknet. Man erhält eine olivgrüne Färbung, die lebhafter u. lichtechter ist als die entsprechende chromierte Färbung. Die erhaltene Färbung besitzt auch eine gute Abendfarbe u. ist von bemerkenswert guter Walk-, Schweiß-, Potting- u. Carbonisierbarkeit. Andere Farbstoffe zeigen nach dem Färben auf Wolle u. bei gleichzeitiger oder anschließender Behandlung mit Co-Salzen den folgenden Farbton: 4-Nitro-2-amino-1-oxybenzol-6-sulfonsäure → 3-Oxydiphenylenoxyd, dunkelbraun; 3-Nitro-5-methyl-6-oxy-1-aminobenzol → 1-(3'-Sulfo-phenyl)-3-methyl-5-pyrazolon, orangegelb; 3-Chlor-4-nitro-6-oxy-1-aminobenzol → 1.8-Dioxy-naphthalin-3.6-disulfonsäure, rotstichig blau; 3-Methyl-5-nitro-6-oxy-1-aminobenzol → 1-(4'-Methylphenyl)-amino-8-oxynaphthalin-4-sulfonsäure, grünstichig grau; 3.5-Dichlor-6-oxy-1-aminobenzol → 1-Carbäthoxyamino-7-oxynaphthalin-3-sulfonsäure, marineblau; 2.3.5-Trichlor-6-oxy-1-aminobenzol → 1-Acetylamino-8-oxynaphthalin-4-sulfonsäure, rotviolett; 2-Nitro-6-oxy-1-aminobenzol → 2-Aminonaphthalin-5-sulfonsäure, grau; 4-Chlor-1-aminobenzol-3-sulfonsäure → 1-Amino-3-methyl-6-oxybenzol → 2-Oxy-naphthalin, grünstichig blau; 2.3.4.5-Tetrachlor-6-oxy-1-aminobenzol → 1-Acetylamino-8-oxynaphthalin-4-sulfonsäure (Färbung erfolgt aus einem Färbebad, das 30 des Farbstoffs, 20 Co-Sulfat u. 50 Ammonacetat enthält), violett; 3-Chlor-6-oxy-1-aminobenzol-5-sulfonsäure → N-n-Butyl-2.4-dioxychinolin (gefärbt werden vorher mit einer Co-Sulfatlg. behandelte Wollfasern), rot. Man kann auch Farbstoffgemische verwenden, die einerseits aus den oben beschriebenen Farbstoffen u. andererseits aus substantiven wasserlös. Farbstoffen bestehen. (F. P. 893 488 vom 13/4. 1943, ausg. 28/7. 1944. D. Prior. 6/5. 1942). ROICK. 7007

Durand & Huguenin Akt.-Ges., Schweiz, *Drucken von Alkalisalzen von Leukoestern schwerlöslicher Küpenfarbstoffe*. Man verwendet Druckpasten, die außer den Alkalisalzen von Leukoestern der schwerlös. Küpenfarbstoffe Salze enthalten, die aus organ. prim. bis tert. N u. mindestens eine wasserlös. machende OH-Gruppe enthaltenden Basen mit organ., keine veresterten Carbonsäuregruppen enthaltenden Säuren hergestellt werden können. Diese Salze üben eine gute verteilende Wrkg. auf die Leukoestersalze der schwerlös. Küpenfarbstoffe aus. — 40 (Teile) des Na-Salzes des Schwefelsäureesters des Leuko-2.1.6.5-anthrachinondiphenylthiazols mit einem 50%ig. Küpenfarbstoffgeh. löst man unter Erhitzen in 320 W., 80 des Formiats des Trioxäthyläthers (a) des Triäthanolamins (b) u. 500 eines Stärke-Tragant-Verdickungsmittels, läßt erkalten u. gibt unter ständigem Rühren 40 einer 30%ig. Na-Nitritlg. u. 20 einer 10%ig. Na-Carbonatlg. hinzu. Man erhält eine Druckpaste, die den gefällten Farbstoff in äußerst fein verteilter Form enthält. Drückt man diese Paste auf Baumwollgewebe, dampft 4 Min., entwickelt 8 Sek. bei 70° in einem 20 ccm konz. H₂SO₄ pro Liter enthaltendem Bad u. wäscht u. seift in üblicher Weise, so erhält man einen kräftigen kanariengelben, sehr egalen Druck. An Stelle des Formiats des a des b kann man das Acetat, Lactat, Oxalat oder Tartrat des a, des b oder das Lactat des Tetraoxy-polyäthyläthers des Tetraäthanoläthylendiamins zu Druckansätzen mit dem oben angegebenen oder Leukoschwefelsäureestersalzen anderer schwerlös. Küpenfarbstoffe verwenden. In weiteren Beispielen wird die Herst. von Druckansätzen beschrieben, in denen auch das Phthalat des b, das Tartrat des Trioxypolyäthyläthers () des b (erhältlich durch Einw. von 18 Mol Äthylenoxyd auf b in wss. Lsg.), das Dimethylanilin-p-sulfonat des a des b, das Naphthalin-1-sulfonat des a des b, das Ricinoleat des a des b, das Phthalat des c des b oder das Lactat des Oxyäthergemisches des Dimethylaminoäthanol Verwendung finden können. (F. P. 894 243 vom 20/10. 1942, ausg. 18/12. 1944. Schwz. Prior. 27/10. 1941.) ROICK. 7007

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Färbungen und Drucken auf Glasfasern und ähnlichen Substanzen*. Man versieht Glasfasern oder Asbestfasern, die keine Affinität für organ. Farbstoffe besitzen, mit einem Überzug von in W. unlösl. Celluloseäthern, bes. wasserunlösl., aber in Alkali lösl., schwach methylierter Cellulose, u. färbt diese Celluloseäther mit Textilfarbstoffen, bes. Farbstoffen für Baumwolle. Das Verd. wird je nach der Art des verwendeten Farbstoffes verschied. durchgeführt. Man kann z. B. die Fasern zuerst mit dem Überzug versehen u. dann anschließend mit substantiven Farbstoffen färben, man kann die Farbstoffe (bes. alkalilösl. Küpenfarbstoffe, substantiv Farbstoffe oder Leukoschwefelsäureester von Küpenfarbstoffen) der Celluloseätherlg. in Alkali vor dem Überziehen zusetzen u. die Entw., z. B. der Leukoschwefelsäureester mit Oxydationsmitteln, mit dem Aufbringen der Celluloseätherschicht auf die Faser verbinden oder die Behandlung anschließend vornehmen. In dem Fall, in dem der endgültige

Farbstoff sich erst auf der Faser bildet, wie bei Farbstoffen der Naphthol-AS-Reihe, kann man die alkal. Celluloseätherlsg. mit den alkalilösl. Bestandteilen des Farbstoffs versehen u. anschließend die Behandlung mit den anderen Komponenten vornehmen. So gefärbte Glas- oder Asbestfasergewebe zeigen allen Witterungseinflüssen gegenüber eine gute Widerstandsfähigkeit. — 10 Beispiele. (F. P. 895 584 vom 17/6. 1943, ausg. 29/1. 1945. D. Prior. 13/5. 1942.)

ROICK. 7021

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Schweiz, Herstellung neuer wasserlöslicher Azofarbstoffe und ihrer Zwischenprodukte. Man läßt auf tert. Amine der allg. Zus. R—N(X)(Alkylen—OH), in der X einen Alkylrest u. R einen in p-Stellung zur Aminogruppe kupplungsfähigen arom. Kern bedeuten, in beliebiger Reihenfolge unsulfonierte, vorzugsweise nitrierte, Diazoverbb. einerseits u. aliph. Säurehalogenide mit beweglichem Halogenatom andererseits einwirken u. läßt dann das bewegliche Halogenatom mit Salzen von schwefliger Säure reagieren. — Z. B. verestert man 1-(Äthyloxyäthyl)-aminobenzol mit Chloracetylchlorid (II), behandelt mit NaHSO₃ u. kuppelt mit diazotiertem 1-Amino-4-nitrobenzol (I). Der Farbstoff gibt auf Acetatseide (E) aus neutralem Bad scharlachrote Töne. — Ersetzt man I durch 1-Amino-2-chlor-4-nitrobenzol bzw. 1-Amino-2-methoxy-4-nitrobenzol, so gewinnt man rubinrote bzw. rote Farbstoffe. — 1-(Dioxyäthyl)-amino-3-methylbenzol wird mit II verestert u. der Ester mit NaHSO₃ behandelt, dann mit diazotiertem 1-Amino-2-cyan-4-nitrobenzol bzw. 1-Amino-2,6-dichlor-4-nitrobenzol bzw. 1-Amino-2-cyan-4,6-dinitrobenzol gekuppelt. Violett bzw. rotbraun bzw. blau auf E. — Der Ester aus 1-(Methyloxyäthyl)-aminobenzol u. II kuppelt (nach Behandlung mit Na₂SO₃) mit diazotiertem I zu einem Farbstoff, scharlachrot auf E. (F. P. 901 795 vom 7/2. 1944, ausg. 6/8. 1945. Schwz. Prior. 24/2. 1943.)

DONLE. 7053

Imperial Chemical Industries Ltd., London, England, Monoazofarbstoff. Durch Kupplung von 4-[N-Äthyl-N-(β-chlorpropionyl)-amino]-anilin (I) mit 2-Acetylamino-5-naphthol-7-sulfonsäure erhält man ein scharlachrotes Pulver, das Wolle im sauren Bad rötlichorange färbt. — Beispiel. (Schwz. P. 238 790 vom 7/10. 1942, ausg. 16/11. 1945. E. Prior. 8/10. 1941. Zusatz zu Schwz. P. 236 996.)

KALIX. 7053.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Schweiz, Azofarbstoff. Durch Kupplung von 3,5-Dinitroaminobenzol (I) mit o-Toluidin-ω-methansulfonsäure (II) u. Abspaltung des Säurerestes nach erfolgter Kupplung erhält man ein oranges Pulver, das sich in organ. Lösungsmitteln gelb löst u. Acetatseide gelb färbt. Man diazotiert z. B. 18,3 (Teile) I mit 150 30%ig. HCl u. 7 NaNO₂, gibt unter Eiskühlung 22,3 II-Na in 200 W. + 200 Na-Acetat zu u. rührt bis zur beendeten Kupplung. Der abfiltrierte Farbstoff wird in 500 W. gelöst u. mit 25 NaOH (30%ig.) solange auf 50—60° erhitzt, bis er in Essigester klar lösl. ist. (Schwz. P. 237 130 vom 10/8. 1942, ausg. 16/7. 1945.)

KALIX. 7053

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Azofarbstoff. 20,1 (Teile) 1-Aminobenzol-4-(β-oxyäthylsulfon) (I) werden in HCl diazotiert, das Diazoniumsalz mit 10,8 1-Oxy-4-methylbenzol (II) gekuppelt. Man rührt bei 10—15° bis zur Beendigung der Farbstoffbildg., saugt den Nd. ab, wäscht mit 200 W. u. trocknet bei 50—60°. 20 Teile des Farbstoffes werden z. B. mit 100 H₂SO₄ von 60° Bé bei 0—5° ca. 1 Std. sulfoniert usw. Es tritt in jedem Falle ein Eingreifen der Diazoverb. in die 2-Stellung von II u. eine Veresterung der Oxygruppe von I zu einem H₂SO₄-Ester ein. Der neue Farbstoff ist ein gelbbraunes Pulver, das Acetatseide aus neutraler Na₂SO₄-Lsg. echtgelb färbt. (Schwz. P. 238 460 vom 2/9. 1943, ausg. 1/11. 1945. Zusatz zu Schwz. P. 236 764.)

KALIX. 7053

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Azofarbstoffe. Bei Einw. von 1 (Mol) diazotiertem 1-Aminobenzol-4-(β-oxyäthyl)-sulfon (I) auf 1 3-Methyl-5-pyrazolon oder 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (II) greift die Diazoverb. in die 4-Stellung des Pyrazolonkernes ein; die OH-Gruppe des Oxyäthylsulfonrestes wird in einen sauren H₂SO₄-Ester überführt. Es entstehen gelbbraune Pulver, die sich in W. klargelb lösen u. Acetatseide aus neutraler Na₂SO₄-Lsg. grünstichig gelb mit großer Echtheit färben. Man löst z. B. 20,1 (Teile) I in 25 30%ig. HCl + 50 W., diazotiert bei 5—10° mit NaNO₂, läßt die Lsg. bei 5—10° zu einer Lsg. von 17,4 II in 15 30%ig. NaOH + 25 Na₂CO₃ in 200 W. fließen. Man rührt bei 10 bis 15° bis zur beendeten Farbstoffbildg., saugt die en ab u. trocknet bei 50—60°. 20 Teile davon werden in 100 H₂SO₄ von 60° Bé bei 0—5° eingetragen, das Reaktionsgemisch nach 1 std. Rühren auf Eis gegossen, der Nd. mit NaCl gewaschen usw. An Stelle von H₂SO₄ ist auch ClSO₃H verwendbar. (Schwz. PP. 238 461 u. 238 462 vom 2/9. 1943, ausg. 1/11. 1945.)

KALIX. 7053

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Azofarbstoffe. 1-Aminobenzol-4-(β-oxyäthyl)-sulfon (I) wird mit 1-(2'-Chlor)-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (II) gekuppelt u. eine Lsg. des erhaltenen Farbstoffs mit Bernstein- oder Maleinsäureanhydrid (III) erhitzt. Hierbei greift das Anhydrid in die 4-Stellung des Pyrazolonkernes ein u. die OH-Gruppe des Oxyäthyl-

sulfonrestes wird in eine saure Estergruppe umgewandelt. Es entstehen gelbe Pulver, die Acetatseide aus Na₂SO₄-Bad reingelb echt färben. Man löst z. B. 20,1 (Teile) I in 25 30%ig. HCl + 50 W., diazotiert bei 5° u. läßt das Gemisch in eine Lsg. von 21 II + 15 30%ig. NaOH + 25 Na₂CO₃ in 200 W. fließen. 72 Teile des Farbstoffes werden in 270 Eisessig von 60—70° gelöst, 2 Std. mit 12,5 III auf 100—110° erhitzt, das Gemisch auf Eis gegossen, der Farbstoff abfiltriert usw. (Schwz. P. 238 463 u. 238 464 vom 2/9. 1943, ausg. 1/11. 1945. Zusatz zu Schwz. P. 236 764.) KALIX. 7053

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Azofarbstoff*. Man kuppelt 1 (Mol) 1-Aminobenzol-4-(β-oxyäthyl)-sulfamid mit 1 1-(2'-Chlor)-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon u. sulfoniert den erhaltenen Farbstoff in 4-Stellung zum Pyrazolonkern, wobei die OH-Gruppe des Oxyäthylsulfamidrestes in einen sauren H₂SO₄-Ester verwandelt wird. Das Reaktionsprod. färbt Acetatseide in neutraler wss. Lsg. echtgelb. Die Sulfonierung kann mit H₂SO₄, Oleum oder Chlorsulfonsäure ausgeführt werden. — Beispiel. (Schwz. P. 238 465 vom 2/9. 1943, ausg. 1/11. 1945. Zusatz zu Schwz. P. 236 764.). KALIX. 7053

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Azofarbstoff*. 1 (Mol) diazotiertes 1-Aminobenzol-2-(β-oxyäthyl)-sulfon (I), 1 1-(2'-Methyl)-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (II) u. ein Sulfonierungsmittel läßt man so miteinander reagieren, daß die Diazoverb. in die 4-Stellung des Pyrazolonkernes eingreift u. die Oxygruppe des Oxyäthylsulfonrestes zu einem sauren H₂SO₄-Ester umgewandelt wird. Dabei entsteht ein braunes Pulver, das Acetatseide in Ggw. von Na₂SO₄ echtgelb färbt. 20 des Farbstoffs (I → II) werden bei 0—5° in 100 H₂SO₄ (60° Be) gelöst, das Gemisch nach 1 Std. auf Eis gegossen, der Nd. mit NaCl-Lsg. gewaschen usw. u. im Vakuum bei 50—55° getrocknet. Die Sulfurierung kann auch mit ClSO₃H oder Oleum ausgeführt werden. (Schwz. P. 238 466 vom 2/9. 1943, ausg. 1/11. 1945. Zusatz zu Schwz. P. 236 764.) KALIX. 7053

I. R. Geigy Akt.-Ges., Schweiz, *Herstellung chromierbarer Monoazofarbstoffe* durch Kupplung diazotierter 2-Aminophenol-6-sulfonsäuren, die in 4-Stellung durch einen Cycloalkylrest oder einen 3—8 C-Atome enthaltenden Alkylrest substituiert sind, mit Pyrazolonen, die keine freien Sulfonsäure- oder Carbonsäuregruppen aufweisen. An Ausgangsstoffen sind genannt: 2-Amino-4-isopropyl- bzw. -4-tert. butyl- bzw. -4-n-butyl- bzw. -4-tert. amyl- bzw. -4-diisobutyl- bzw. -4-cyclohexylphenol-6-sulfonsäure (die man durch Sulfonierung, Nitrierung u. Red. der entsprechenden Alkylphenole gewinnt); 3-Methyl-, 1-Phenyl-3-methyl-, 1-(2'-Methylphenyl)-3-methyl-, 1-(2'-Chlorphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon (III), 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-3'- oder -4'-sulfonamid (II), 1-(3'- oder -4'-Chlorphenyl)-5-pyrazolon-3-carbonsäureäthylester, 1-(3'-Chlorphenyl)-5-pyrazolon-3-carbonsäureamid (VII), 1-(3'-Chlorphenyl)-5-pyrazolon-3-carbonsäurebutylamid (IX). — Die Farbstoffe färben Wolle aus saurem Bad in gelben Tönen, die nach Chromierung rötlich werden. — Beispiele: 2-Amino-4-isopropylphenol-6-sulfonsäure (graues, kristallin. Pulver, durch Sulfonierung, Nitrierung u. Red. von 4-Isopropylphenol erhältlich) → 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (I). — 2-Amino-4-n-butylphenol-6-sulfonsäure (aus 4-n-Butylphenol) → 1-(3'-Chlorphenyl)-5-pyrazolon-3-carbonsäureäthylester (IV). — 2-Amino-4-diisobutylphenol-6-sulfonsäure (VIII) (aus 4-Diisobutylphenol) → 3-Methyl-5-pyrazolon (V). — 2-Amino-4-tert. butylphenol-6-sulfonsäure → I oder II oder III oder IV. — 2-Amino-4-n-butylphenol-6-sulfonsäure → I oder 1-(3'-Chlorphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon (VI) oder V. — 2-Amino-4-tert. amylphenol-6-sulfonsäure → I oder VI oder 1-(2'-Methylphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon. — 2-Amino-4-cyclohexylphenol-6-sulfonsäure → I oder V oder VII. — VIII → I oder VI oder II oder IX. (F. P. 894 753 vom 15/5. 1943, ausg. 5/1. 1945. Schwz. Prior. 16/5. 1942.) DONLE. 7053

Sandoz Soc. An., Schweiz, *Kupferhaltige Azofarbstoffe*. Zu Schwz. P. 249 288 sind folgende Farbstoffe nachzutragen: 1-Oxy-naphthalin-3.6.8-trisulfonsäure (II) → 4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxydiphenyl (I) → 2-Phenylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure (III), färbt Baumwolle (A) u. Fasern aus regenerierter Cellulose rein blau, ebenso die Cu-Verb.; II ← I → 2-[4'-Methylphenyl]amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure oder II ← 4,4'-Diamino-3,3'-diäthoxydiphenyl → III, Farbstoffe mit ähnlichen Eigg.; II ← I → 1-p-Tolylazo-2-amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure oder II ← I → p-Anisidyl-2-amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure, A blau. (F. P. 913 506 vom 21/8. 1945, ausg. 12/9. 1946. Schwz. Prior. 24/8. 1944.) STABGARD. 7053

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von 4,4'-Dihalogenbenzophenon-3,3'-disulfonsäuren* durch Behandlung von 4,4'-Dihalogenbenzophenon mit Oleum bei erhöhten Temp., z. B. oberhalb 100°. — Z. B. trägt man 251 (Teile) 4,4'-Dichlorbenzophenon in 750 Monohydrat ein u. läßt 500 Oleum (65%ig.) Zutropfen, wobei die Temp. auf 50—60° steigt. Dann rührt man bei 140—150°, bis eine Probe wasserlöslich geworden ist, kühlt auf 30—40°, gießt in Eiswasser, filtriert, salzt mit NaCl aus, filtriert das Na-Salz

u. wäscht es mit gesätt. NaCl-Lsg. neutral. *Di-Na-Salz von 4,4'-Dichlorbenzophenon-3,3'-disulfonsäure.* — In analoger Weise das *Na-Salz von 4,4'-Dibrombenzophenon-3,3'-disulfonsäure.* — *Farbstoffzwischenprodukte.* (F. P. 897 785 vom 2/9. 1943, ausg. 30/3. 1945. D. Prior. 2/9. 1942.) DONLE. 7057

XIa. Farben. Anstriche. Lacke. Naturharze.

Clare Alexander Osborne, Toronto, Ontario, Canada, *Pigmentpaste* direkt aus wss. Pigmentbrei, der mit dem gewünschten filmbildenden Mittel (Lein-, Ricinus- u. andere Naturöle, Kunstharze, z. B. Nitro- oder Äthylcellulose, Chlorkautschuk; erforderlichenfalls gelöst in Bzl., Toluol, Kerosin, Terpentin usw.) emulgiert wurde, gegebenenfalls in Ggw. eines Emulgiermittels. Diese Emulsion wird auf eine bewegte Fläche (Drehrohrmantel) gesprüht, durch Erwärmen (vorzugsweise Infrarotstrahlen) entwässert u. als wasserfreie Öl- oder dgl. Pigmentpaste durch Schaber von der Fläche abgestreift. Je nach Art u. Menge der einemulgierten Stoffe können (z. B. noch zu verdünnende) Zwischen- oder bereits gebrauchsfertige Endprodd. für Anstrich, Druck usw. gewonnen werden. Abb. geeigneter Vorrichtungen. (A. P. 2 378 786 vom 27/2. 1942, ausg. 19/6. 1945.)

SCHREINER. 7093

Standard Oil Development Co., übert. von: Henry B. Kellogg, Union City, N. J., und Harold C. Reynolds jr., Roselle Park, N. J., V. St. A., *Verhütung der Hautbildung auf streichfertigen Farben in Büchsen.* Den sogenannten schnelltrocknenden streichfertigen Farben in nicht vollständig gefüllten Blechdosen werden Na-Salze von Rohphenolen zugesetzt, die aus Erdöldestillaten mit einem höheren Kp. als der des Gasolins gewonnen werden. Sie enthalten 9—27 C-Atome, davon 3—17 in einer gesätt. Kette u. höchstens 5% Wasser. Die Menge des Zusatzes soll 0,1—7% der Menge der streichfertigen Farbe betragen, wobei außerdem die üblichen Sikkative aus Pb- u. Mn-Oxyden zugesetzt werden können. (A. P. 2 396 050 vom 2/3. 1940, ausg. 5/3. 1946.)

KALIX. 7093

Thorium Ltd. und Walter Patrick Grove, England, *Anbringen von Leuchtmassen auf den Zifferblättern von Uhren, Meßinstrumenten (z. B. für das Flugwesen) u. dgl. aus Metall, Glas, plast. Massen usw.* Man druckt die gewünschte Zeichnung entweder direkt auf das Zifferblatt oder auf ein Übertragungspapier mittels einer Klebmasse u. streut dann die pulverförmige Leuchtmasse auf die Klebstoffoberfläche. Die Klebmasse soll einen geringen Lichtabsorptionskoeff. in dem Spektralbereich, in dem das maximale Emissionsvermögen der Leuchtmasse liegt, haben u. sich aus Bestandteilen von niedrigem At.-Gew. zusammensetzen, damit die Absorption der von dem radioakt. Stoff ausgesandten α -Teilchen auf ein Minimum red. wird. Das Material besteht z. B. aus einer transparenten Druckmasse oder aus einer Lsg. von Nitrocellulose, Formaldehydharzstoffharzen oder polymerisierten, organ., ungesätt. Verb. mit der Gruppe $\text{CH}_2\text{:C}$ in flüchtigen organ. Lösungsmitteln, etwa einer Lsg. von Methacrylsäurebutylester. Die Schicht der Leuchtmasse soll eine Dicke von ca. 0,3 mm haben u. kann durch wiederholtes Auftragen hergestellt werden. — Beispiel. (F. P. 912 219 vom 10/7. 1945, ausg. 2/8. 1946. E. Prior. 9/7. 1943 u. 16/6. 1944.)

DONLE. 7093

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Verbesserung der Eigenschaften von trocknenden Ölen.* Das Verf. des Hauptpatents (Umsetzung von OH-haltigen Estern, die aus mehrwertigen Alkoholen u. ungesätt. Fettsäuren entstanden sind, mit Mono- oder Diisocyanaten) wird in der Weise abgeändert, daß Tri- oder Tetraisocyanate zur Einw. auf die Ester gelangen. Z. B. erhitzt man 878 (Teile) *Leinöl* mit 80,4 *Hexantriol* in Ggw. von 4,4 *Leinölsäure* in einer CO_2 - oder N_2 -Atmosphäre 6 Stdn. auf 250—255°, versetzt das Veresterungsprod. bei 100° mit 166 *Diphenyl-2,4,4'-trisisocyanat* u. hält die Temp. 1—2 Stdn. bei 100°. Das entstandene klare, sehr viscose Öl ist lösl. in KW-stoffen, wie Bzn., u. trocknet sehr schnell. Andere geeignete Isocyanate sind *Toluol-2,4,6-trisisocyanat*, *2,4,4'-Diphenylmethantrisisocyanat*, *4,4',4''-Triphenylmethantrisisocyanat* u. *2,2',4,4'-Ditolylmethantetraisocyanat*. Statt Hexantriol können auch *Trimethylolpropan*, *2-Methyl-1,6-hexandiol* oder *1,4-Butendioxyäthylglykol* benutzt werden. An Stelle von *Leinöl* sind *Leinölsäure* oder Säuren der Oxydation von Paraffin brauchbar. (F. P. 52 862 vom 7/5. 1943, ausg. 13/8. 1945. D. Prior. 23/5. 1942. Zusatz zu F. P. 883 646.) NOUVEL. 7097

„Fides“ Gesellschaft für die Verwaltung und Verwertung von gewerblichen Schutzrechten m. b. H., Berlin, *Herstellung eines hochwertigen Dicköls.* *Leinöl* wird in Abwesenheit von O_2 bei Temp. unter 100° (20—50°) stillen elektr. Entladungen, z. B. 8000 V u. 50 Perioden, ausgesetzt. (Schwz. P. 239 346 vom 24/12. 1941, ausg. 3/1. 1946. D. Prior. 18/12. 1940.)

BRÄUNINGER. 7097

Monsanto Chemical Co., Louis, Mo., übert. von: André N. Laus, Newton, Mass., V. St. A., *Mattierungsmittel für Anstrichfarben.* Hochglänzenden Lacken u. Firnissen werden in der Farbmühle Gele von anorgan. Oxyden zugesetzt, in denen das W. teilweise

durch organ. Lösungsm. verdrängt ist. Hierzu werden zunächst mit W. mischbare Fl. angewandt wie Aceton, A. usw. u. diese dann durch mit W. nicht mischbare Fl. ersetzt. Hierzu verwendet man Oxyde bzw. Hydroxyde von Si, Al, Ti, Th, Mg, Ni, Cr, Fe usw. u. stellt davon Aquagele mit 10—15% festen Bestandteilen her, die dann in der beschriebenen Weise in Organogeale mit 25—90, vorzugsweise 40% Oxyd übergeführt werden. Zur Herst. von Mattlack vermählt man z. B. 32,2 g Alkogel mit 13% SiO₂, 78% A. u. 9% W. in einer Porzellankugelmühle mit 200 cm³ eines Lacks von folgender Zus.: 29 (Gew.-%) Butylacetat, 26,4 Butylalkohol, 32,7 Toluol, 5,6 Ricinusöl u. 6,3 Nitrocellulose 3 Std. mit 72 U./Minute. Dieses Gemisch wird dann mit Lack verd., bis es 15% SiO₂ enthält, das Endprod. zeigt dann im HUNTER-Glanzmesser 8 Einheiten. (A. P. 2 396 051 vom 7/3. 1942, ausg. 5/3. 1946.) KALIX. 7097

Dr. A. Wander, G. m. b. H., Deutschland, *Lösungsmittel für Harze und Öle*. Eine gute Lösungsfähigkeit besitzen diejenigen Ester der Naphthensäure, die bei n. Temp. fl. sind u. mit solchen Alkoholen hergestellt sind, die schwer verseifbar sind, z. B. der *Methyl-, Propyl- u. Butylester der Naphthensäure*. Sie besitzen keinen unangenehmen Geruch u. sind nach bekanntem Verf. leicht herstellbar. (F. P. 896 944 vom 3/8. 1943, ausg. 7/3. 1945. D. Prior. 8/10. 1942.) KALIX. 7101

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt/M., *Herstellung von Lacken, Folien usw.* Gemisch aus Celluloseestern von organ. Säuren u. Alkydharzen, bei deren Herst. ein Lactam mitverwendet wurde. Die Prodd. liefern auf den verschiedensten Unterlagen ausgezeichnet haftende, elast. u. glänzende Überzüge. (Schwz. P. 239 012 vom 10/2. 1943, ausg. 3/12. 1945. D. Prior. 27/5. 1942.) BRÄUNINGER. 7107

*E. I. du Pont de Nemours & Co., *Lack für Gegenstände aus Polymethylmethacrylat*. Es wird ein Gemisch aus folgenden Komponenten aufgetragen: 1. eine organ. Verb., die nur eine CH₂:C-Gruppe im Mol. enthält, 2. eine organ. Verb., die 2 oder mehr CH₂:C-Gruppen im Mol. besitzt, 3. ein O₂-abgebender Katalysator. Eine erfindungsgemäße Mischung besteht z. B. aus 98 g *Methylmethacrylat*, 2 g *Äthylidendimethacrylat*, 0,14 g *Lauroylperoxyd* u. 0,2 g *Diacetyl*. Sie wird solange auf 100° erhitzt, bis sie ein Gel bildet. Dieses wird nach Auftragen auf die zu lackierende Oberfläche durch 1 Std. Einw. von UV-Licht polymerisiert. (E. P. 574 692, ausg. 16/1. 1946.) KALIX. 7107

American Can Co., New York, übert. von: Herbert J. Wolfe, Maspeth, N. Y., V. St. A., *Ölharzlack*. Zur Verbesserung der Benetzungsfähigkeit von Ölharzfirnissen für die Behandlung von Metalloberflächen (Metallbehälter oder -kannen) findet Trialkylphosphat Verwendung. Dadurch wird weniger Lösungsm. beim Firnis benötigt, u. der Lack kann einen höheren Prozentsatz Harz- oder Pigmentteilchen aufnehmen. Die Oberflächendeckfertigkeit wird verbessert, desgleichen die Undurchsichtigkeit u. Härte des Endfilmes. Z. B. werden 25 (lbs) eines festen Alkydharzes von Maleinsäureanhydrid, Glycerin u. Naturharz in 50 rohem Leinöl bei einer Temp. von 400—500° F bis zur klaren Lsg. gekocht. Das Kochen erfolgt 45 Min. bis 1 Std. in einem Standardfirniskessel. Die M. wird im Kessel auf 300° F abgekühlt. Es wird ein lb Tripropylphosphat zugegeben u. in der M. verrührt. Dabei sinkt die Temp. der Mischung. Wenn nur ein äußerst geringer Prozentsatz Trialkylphosphat zugegeben wird, kann außerdem ein geeignetes KW-stofflösungsm. zugefügt werden, um die Mischung zu verdünnen. Es wird dann noch ca 1 lb Kobaltlinoleat als Trockenmittel eingerührt. Nach völliger Durchmischung ist der klare Firnis fertig zum Gebrauch. Benötigt man einen gefärbten oder opaken Überzug, muß man noch geeignete Pigmente einmischen, was mittels Durchmahlens der Gesamt Mischung in einer Kugelmühle geschieht. (A. P. 2 397 179 vom 17/12. 1941, ausg. 26/3. 1946.) BEWERSDORF. 7107

Chemisches Werk Schollene GmbH., Schollene/Neumolkenberg bei Rathenow, *Lösl. machen von harten, schwer löslichen fossilen Harzen*. Die Oxydation von z. B. Kopal durch Einw. O₂-abgebender Stoffe (Perborate) erfolgt in Ggw. von W., zweckmäßig in Ggw. eines Katalysators (AlCl₃). — Beispiel: 10 kg gemahlener Kongokopal, 2 kg Perborat u. 100 g AlCl₃ unter Zusatz von 0,5 kg Wasser. Nach 2 Std. Stehen in der Wärme werden die gequollenen Harzteile wieder getrocknet u. gemahlen. Sie sind beliebig lange lagerbar u. ohne weiteres in den üblichen Lacklösungsmitteln löslich. (Schwz. P. 239 389 vom 12/6. 1944, ausg. 3/1. 1946. D. Prior. 5/4. 1943.) BRÄUNINGER. 7141

* András Andó, übert. von: András Vitályos, Ungarn, *Harzgewinnung aus Pflanzen*. Zur Gewinnung von farblosen oder nur schwach gefärbten Harzen aus Pflanzenteilen werden diese mit Lösungsmitteln extrahiert, deren Kpp. niedriger als die des Terpentinöls sind, z. B. mit Gasolin. (Ung. P. 129 865 ausg. 15/7. 1942.) KALIX. 7141

* Klotild Vegyipari RT., übert. von: János Frank und András Andor, Ungarn, *Harzgewinnung aus Pflanzen*. Zerkleinertes Pflanzenmaterial wird zuerst mit Gasolin u. dann mit Methanol extrahiert. Die Extrakte werden auf ihren Harzgeh. geprüft u. aus dem

mit dem höheren Geh. an Harz das letztere durch Verdampfen des Lösungsm. gewonnen. (Ung. P. 131 834, ausg. 2/8. 1943.) KALIX. 7141

Mathieson Alkali Works, Inc., New York, übert. von: George P. Vincent, Briavell Manor, N. Y., V. St. A., *Bleichen von Schellack*. Als Bleichmittel dient eine wss. Lsg. eines Chlorites (NaClO₂ oder Ca(ClO₂)₂) in Verb. mit einem Hypochlorit (NaClO oder Ca(ClO)₂). Das Chlorit zerstört die Farbstoffe des Harzes, greift aber das Harz selbst nicht an. Die Lsg. soll einen p_H-Wert von 7—11 besitzen. Temp., Konz. u. Verhältnis von Chlorit zu Hypochlorit hängen von der Art des zu bleichenden Materials ab. Z. B. werden 118 (Teile) Schellack in einer Lsg. aus 11,8 calcinierter Soda in 1000 W. unter 4std. Rühren bei 50—60° gelöst. Die Lsg. wird zur Entfernung von Fremdstoffen filtriert. In abgetrennten Teilen dieser Lsg. werden 5—10% NaClO u. 2—5% NaClO₂ innig vermischt. In jedem Teilgemisch wird die Behandlung bei 40° ca. 3½ Std. durchgeführt. Am Ende dieser Zeit war jede Sonderteilmischung im wesentlichen gebleicht. Um den gebleichten Schellack aus der Lsg. zu fällen, wird jeweils 1 Vol. von der gebleichten Lsg. auf ca. 8 Vol. mit W. bei 70° verd. u. außerdem 5% H₂SO₄ zugefügt, bis die Mischung mit Lackmus gerade saure Rk. anzeigt. Der gefällte Schellack wird filtriert, gewaschen u. auf Schalen verteilt u. so bei 43° getrocknet. Eine Probe von 20 g mit 40 cm³ A. versetzt, ergibt eine orange gelbe Färbung gegenüber einer dunkelpurpurroten Färbung bei ungebleichtem Schellack. (A. P. 2 397 389 vom 12/1. 1943, ausg. 26/3. 1946.) BEWERSDORF. 7141

XIb. Polyplaste (Kunstharze. Plastische Massen).

Cilag, Chemisches Industrielles Laboratorium Akt.-Ges., Schaffhausen, Schweiz, *Plastische Massen* aus organ. Kunststoffen, wie synthet. Polymerisate, Kunststoffe aus Cellulose u. ihren Derivv. (Nitro-, Acetylcellulose, Celluloseäther), aus Eiweißstoffen (Gelatine, Casein) u. von Naturharzen, werden durch Zusatz eines oder mehrerer Ester der *Triglykolamidsäure* (*Triglykolamidsäurebutylester*) in den weichmachenden Eigg. verbessert. (Schwz. P. 242 855 vom 2/6. 1945, ausg. 2/12. 1946.) G. KÖNIG. 7171

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Isolieren von Polyvinylchlorid* (I) erfolgt dadurch, daß man eine gebrochene Polyvinylchloridemulsion (II) mit in W. unlösl. oder schwerlösl. Fil. (III), welche bei der Behandlungstemp. (30—50°) ein geringes Lösungsvermögen für I aufweisen, versetzt, rührt, anschließend das feste I, z. B. durch Schleudern, trennt u. elektrolytfrei wäscht. Nach völligem Trocknen läßt sich I leicht zu mehlfinem Pulver zerdrücken. Das Brechen von II erfolgt z. B. durch MgSO₄ oder Ultraschallwellen. Als III finden Verwendung: Ae., CHCl₃, Bzl., monomeres Vinylchlorid (IV) oder für besondere Verwendungszwecke auch hochsd. organ. Verb., die als Gelierungs- oder Weichmachungsmittel im Polymerisat verbleiben. IV kann aus dem Polymerisationsvorgang herrühren, indem man die Polymerisation unterbricht, wenn noch genügend IV vorhanden ist, die Emulsion bricht u. IV vor der Weiterbehandlung abläßt. (Schwz. P. 241 420 vom 9/3. 1943, ausg. 16/7. 1946.) G. KÖNIG. 7173

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Polyvinylchlorid* (I) enthaltene Kunststoffmassen werden durch den Zusatz von *Alkalisinnaten* (II) hitzebeständiger. Die Mengen an II schwanken in weiten Grenzen je nach der Art von I u. der sonstigen Zusätze. I auf eine Temp. von 180° längere Zeit erhitzt, zeigt keine Zersetzungserscheinung. (Schwz. P. 242 851 vom 25/8. 1945, ausg. 1/10. 1946.) G. KÖNIG. 7173

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Plastische Massen aus Polyvinylchlorid* werden durch den Zusatz von Weichmachern in Mengen von 10—60% der fertigen Mischung, bestehend aus Estern (I) von aliph. Monocarbonsäuren, die durch eine Äthergruppe substituiert sind, u. mehrwertigen Alkoholen in der *Kältefähigkeit* sehr günstig beeinflusst. Die Alterungsbeständigkeit ist auch gut. Derartige Massen eignen sich zu folgenden techn. Zwecken: Herst. von Gebrauchsgegenständen aller Art, Zwischenschichten für *Verbundglas*, von Filmen, Folien, Fäden, von *Kabelmassen*, *Wachstuch*, *Kunstleder*, *Bodenbelagmassen* u. von Überzugmassen für Holz, Metall, Geweben, Papier. Als I sind geeignet: *Triäthylenglykoldi-γ-butoxybuttersäureester* (—39); *Trimethylolpropantributoxyessigsäureester* (—37,5); *Hexantrioltributoxyessigsäureester* (—20); *Thiodiglykoldiisohexyloxyessigsäureester* (—50); *Thiodiglykoldibutoxyessigsäureester* (—50). (Zahlenangaben sind Kältebeständigkeit in C-Graden.) (Schwz. P. 234 119 vom 5/3. 1943, ausg. 16/12. 1944. D. Prior. 14/3. 1942.) G. KÖNIG. 7173

Wingfoot Corp., V. St. A., *Stabilisieren von Polyvinylacetatverbindungen*. Die durch Behandlung eines Polyvinylalkohols mit einem Aldehyd erhältlichen Polyvinylacetale, bes. aber das handelsübliche *Polyvinylbutyralharz*, können gegen die beim Erhitzen auftretende Zers. u. Verfärbung durch Zugabe einer geringen Menge (mindestens 0,5% der Polyvinylacetalmenge) Guanidin, eines alkyl- oder arylsubstituierten Guanidins, eines

Guanidinsalzes oder eines Salzes substituierter Guanidine geschützt werden. — Gießt man 1 (Gewichtsteil) Polyvinylbutyralharz u. 0,02 Guanidincarbonat, verrührt mit 4,6 A., in eine Glasform, verdampft den A. u. erhitzt den Film 3 Std. bei 110°, so erhält man einen fast farblosen Film, während man unter den gleichen Arbeitsbedingungen u. mit den gleichen Mitteln, aber ohne Zugabe des Stabilisators einen gelblichen Film erhält. Auch nach Ablauf von 24 Std. erweist sich der mit dem Stabilisator versetzte Film als der Bessere. — Nach F. P. 915 792 setzt man als Stabilisator Cyanamid oder Dicyandiamid hinzu u. verfährt in der gleichen Weise wie oben beschrieben. Die mit diesen Stabilisatoren hergestellten Filme sind fast farblos u. nach längerem Stehen viel weniger verfärbt als die Filme ohne Stabilisatoren. — Nach F. P. 915 793 verwendet man als Stabilisator ein Alkylendiamin der allg. Zus. R¹.R²N.C₂H₄.NR¹R², worin R¹ eine gegebenenfalls substituierte oder hydrierte Arylgruppe u. R² H (wobei der Stabilisator als Aminosalz vorliegen kann) oder Alkyl bedeutet u. die beiden R² zusammen in Form einer Äthylen-gruppierung Bestandteile eines Piperazinringes sein können. Stabilisatoren dieser Art sind z. B.: N,N'-Di-2-methylcyclohexyl-, N,N'-(2,4-Dimethylcyclohexyl)- oder N,N'-Di-*o*-tolylpiperazin, N,N'-Di-2-methylcyclohexyläthylendiamin, N,N'-Di-3-methylcyclohexyl-äthylendiamindithiocarbamat, N,N'-Diphenylpiperazin, N,N'-Diphenyläthylendiamin usw. In den oben angegebenen Mengen schützen diese Stabilisatoren die aus Polyvinylacetalen erhältlichen Filme ebenfalls in beträchtlichem Maße gegen Zers. u. Verfärbung. (F. PP. 915 791, 915 792 u. 915 793 alle vom 12/10. 1945, ausg. 18/11. 1946. A. Priorr. 29/12. 1942.) ROICK. 7173

N. A. Ssyehra, UdSSR, *Verfahren zum Färben plastischer Massen auf der Grundlage von Acrylharzen*. Plast. Massen aus Acrylharzen, z. B. Kunstglas, werden bei einer Temp. von 200—210° in eine Farbstofflg. eingetaucht, die aus einem öllösl. Farbstoff, z. B. Sudan, in Mineralölen besteht. Die so gefärbten plast. Massen können Temp. von 160 bis 180° vertragen, ohne daß die Färbung verändert oder zerstört wird. (Russ. P. 65 563 vom 10/6. 1944, ausg. 31/12. 1945.) R. RICHTER. 7173

Röhm & Haas GmbH., Darmstadt, *Polymerisationsverfahren*. Man polymerisiert monomere ungesätt., organ. Verb., z. B. *Methacrylsäuremethylester* (I), in Ggw. von sauerstoffabgebenden Verb. (bes. *Dibenzoylperoxyd*), Hochbeschleunigern (bes. tert., aromat. Aminen) u. als Regler wirkenden organ., hochmol. Verb., die in den Monomeren löslich und quellbar u. von den entstehenden Polymerisaten verschieden sind, z. B. Kautschuk, Kautschukderiv. v., Cellulosederivaten. — Z. B. erwärmt man 0,5 (g) Cellulose-tripropionat, 0,225 Dibenzoylperoxyd, 5 I, 0,225 Essigsäureanhydrid u. 0,0225 Dimethylanilin bis auf 46°. (Schwz. P. 234 593 vom 6/11. 1942, ausg. 16/2. 1945. D. Prior. 5/12. 1941.) FABEL. 7173

Röhm & Haas G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung von Spritzgußmassen*. Man verwendet an Stelle der Mischpolymerisate des Hauptpatents, die aus 85—95% *Methacrylsäuremethylester* u. 15—5% *Acrylsäuremethylester* (I) hergestellt werden u. geringen Polymerisationsgrad aufweisen, solche Polymere, die anstatt I etwa die gleiche Menge *Styrol* enthalten. Sie können in Ggw. von W. bereitet u. gegebenenfalls warm gewalzt werden u. zeichnen sich durch verbesserte Fließeigg. aus. (F. P. 53 047 vom 16/7. 1943, ausg. 6/9. 1945. D. Prior. 30/11. 1940. (Zusatz zu F. P. 858 868; C. 1941. II. 3291.) DONLE. 7173

Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für Elektrochemische Industrie G. m. b. H., Deutschland, *In Wasser fein verteilte Aldehydharze*. Das Verf. des Hauptpatents (alkal. Verharzung von Aldehyden in Ggw. von Emulgiermitteln, wie Polyvinylalkohol) wird in der Weise abgeändert, daß die Verharzung in Ggw. einer kleinen Menge W. u. eines Emulgiermittels begonnen u. dann mit mehr W., das ein Netzmittel enthält, fortgesetzt wird. Dadurch lassen sich noch feinere Emulsionen herstellen. Z. B. versetzt man ein Gemisch von 100 cm³ *Acetaldehyd* oder *Aldol* u. 5 cm³ Toluol bei 0—10° tropfenweise mit 8 cm³ 50% ig. NaOH, gibt 26 cm³ einer 10% ig. wss. Lsg. von teilverseiftem hochviscosen Polyvinylacetat hinzu u. erwärmt 1—1½ Std. auf 80°. Das rote viscosse Anfangsprod. wird dann mit 6 cm³ 50% ig. Essigsäure versetzt u. mit 72 cm³ W., das 1 g Seife oder Igepon enthält, verrührt. Es entsteht eine zur Herst. von Überzügen oder plast. Massen geeignete *Emulsion*. (F. P. 53 832 vom 31/7. 1944, ausg. 9/9. 1946. Zusatz zu F. P. 881 720.) NOUVEL. 3177

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung linearer Polykondensationsprodukte*. Man kondensiert *Harnstoff* (I) mit einem Alkohol, der eine prim. oder sek. Aminogruppe trägt, die von der OH-Gruppe durch eine, gegebenenfalls durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochene Kette von mindestens 3 C-Atomen getrennt ist, oberhalb 200° u. vorzugsweise zwischen 220 u. 280°. Solche Alkohole sind *3-Aminopropanol-(I)*, *4-Aminobutanol-(I)* (II), *5-Aminopentanol-(I)*, Reduktionsprodd. der Verb., die bei der Kondensation von äquimol. Mengen an Diolen u. Acrylsäurenitril entstehen, z. B. *N-Methyläthanolamin- ω -aminopropyläther* (III), u. a. m. — Für die Kon-

densation benützt man etwa äquimol. Mengen der Komponenten, erhitzt zunächst über 150° (unter NH₃-Entw.), dann sehr schnell auf 220—280°, allenfalls in Ggw. von Katalysatoren, wie AlCl₃, SnCl₄ oder FeCl₃, bis eine homogene Schmelze entsteht. Flüchtige Anteile können durch ein inertes Gas, wie N₂, u. Verminderung des Druckes entfernt werden. Feste, hochelast. Erzeugnisse, die in W. u. den meisten organ. Lösungsmitteln unlösl. sind, sehr viscose verspinnbare Schmelzen liefern u. auf *Kunstfasern, plast. Massen, Formkörper usw.* verarbeitet werden können. — Z. B. erhitzt man 90 (Teile) II u. 60 I rasch auf 220°, erhöht die Temp., sobald die Rk. abklingt, in 1 Std. auf 250°, hält die Schmelze noch 10 Min. bei dieser Temp. u. einem Druck von 10 mm Hg, kühlt zu einer hornartigen M. ab, die beim Erhitzen eine hochviscose, spinnbare Schmelze gibt. — Ein weiteres Beispiel für die Umsetzung von I mit III. (F. P. 894 887 vom 24/5. 1943, ausg. 9/1. 1945. D. Prior. 17/6. 1942.) DONLE 7181

Max Singher, Frankreich, *Verwertung von Abfällen von Natur- und Kunststoffen.* Abfälle von Cellophan, Bakelit, Rhodoid, Leder, Kautschuk, Caseinkunststoffen usw., werden scharf getrocknet u. so fein gemahlen, daß das Pulver durch ein 150—200-Maschen-sieb hindurchgeht. Dann wird mit 3—10% Bindemittel (Kunstharz, Cellophan, Latex + Vulkanisierungsmittel usw.) gemischt u. bei 80—100° in beliebige Formen gepreßt. (F. P. 909 883 vom 9/11. 1944, ausg. 21/5. 1946.) KALIX. 7205

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

B. F. Goodrich Co., New York, N. Y., übert. von: Charles F. Fryling, Akron, O., V. St. A., *Herstellung von Kunstkautschuk* besserer Zugfestigkeit. Man polymerisiert *Butadien-(1,3)*-KW-stoffe oder deren Mischungen mit anderen polymerisierbaren Verb. in Ggw. einer Mischung von Xanthogen u. einem Mercaptanmodifikator. Die Xanthogene besitzen die Formel R·O·C(:S)·(S)_n·C(:S)·O·R, worin R Alkyl, wie Methyl, Äthyl, Isopropyl, Butyl, sek. Butyl, tert. Amyl, Hexyl, 2-Äthylhexyl, Tetrahydrofurfuryl, Allyl, Chloräthyl u. Cyclohexyl u. n eine niedrige ganze Zahl (1—4) bedeutet. Als Mercaptane sind Hexyl-, Isoheptyl-, 2-Äthylhexyl-, Octadecyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tributyl-, Triisobutyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Triamyl-, Hexadecyl-, Octadecyl-, Tetracosanyl- u. Cerylmercaptan genannt. Im allg. verwendet man 0,1—1 Gew.-% (der Monomeren) von jedem der beiden Modifikatoren, vorzugsweise mit einem Mercaptan:Xanthogen-Verhältnis 1/4:1 bis 4:1. Zweckmäßig gibt man das Mercaptan am Polymerisationsbeginn zu u. setzt das Dixanthogen kontinuierlich oder portionsweise nach Polymerisationsbeginn zu. Die erhaltenen Polymeren zeigen eine erhöhte Zugfestigkeit. — Eine Emulsion aus 70 (Gewichtsteilen) Butadien, 30 Styrol, 0,2 Bis-(isopropylxanthogen), 0,9 Cetylmercaptan, 160 W., 5 Fettsäureseife, 0,3 H₂O₂ u. 0,05 eines Katalysatorgemisches aus komplexen Fe- u. Co-Pyrophosphaten wird 14 Std. bei 40° gerührt. Das Koagulat ist plast. u. zeigt als Vulkanisat hohe Zugfestigkeit. (A. P. 2 401 348 vom 25/2. 1944, ausg. 4/6. 1946.) PANKOW. 7225

B. F. Goodrich Co., New York, N. Y., übert. von: Elbert E. Gruber, Cuyahoga Falls, O., V. St. A., *Beschleunigte Emulsionspolymerisation von Butadien-(1,3)-Kohlenwasserstoffen* in Ggw. organ. Polysulfidmodifikatoren unter Zusatz eines Ketols, in dem ein H u. das OH mit dem C verbunden sind, das seinerseits mit der Ketogruppe verbunden ist. Maximale Polymerisation erhält man z. B., wenn 75 (Teile) Butadien-(1,3) u. 25 Styrol mit 180 einer wss. Lsg. mit 5 Seife, 0,3 K₂S₂O₈, 0,05 Benzoin, 0,4 Bis-(isopropylxanthogen) u. 0,5 Na-Ferricobaltpyrophosphat emulgiert u. 16,2 Std. bei 50° bewegt werden u. die Polymerisation bei dem gewünschten Polymerisationsgrad mit einem Verhinderer, wie Phenyl-β-naphthylamin, abgebrochen wird. Arbeitet man mit Ketol allein ohne Polysulfidmodifikator, so verläuft die Polymerisation schnell, die Polymeren sind aber nicht so plast. wie in Ggw. von Polysulfidmodifikatoren. Als Ketole sind genannt: Benzoin, Cuminoin, Anisoin, Acetoin, Butyroin, Isovaleroin, Pivaloin, Capronoin, Adipoin, Acetol, Äthylketol, Methyläthylketol, Pentanol-2-on-3, 2-Methylbutanol-4-on-3, 2-Methylpentanol-5-on-4, 2,5-Dimethylhexanol-4-on-3, Phenacylalkohol, p-Isopropylphenacylalkohol, Benzylacetylcarbinol. Man verwendet 0,05—1 Gew.-% (des Monomeren) an Ketol u. kann es auch während der Polymerisation zusetzen. Andere ungesätt. Verb., wie Acryl- u. Vinylverb., Äthylen, Isobutylen, können zusammen mit den Butadien-KW-stoffen polymerisiert werden. (A. P. 2 391 233 vom 7/12. 1944, ausg. 18/12. 1945.) PANKOW. 7225

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Formung von Emulsionspolymerisaten aus Butadienkohlenwasserstoffen.* Prodd., die so weit auspolymerisiert sind, daß sie nicht mehr plast. wie Kautschuk, sondern brüchig oder pulverförmig sind, lassen sich in einfacher Weise auf Formgegenstände verarbeiten, wenn sie ohne vorübergehende Plastifizierung in fein zerteiltem Zustand u. bei Ggw. von Verfestigungsmitteln in geschlossener Form unter Druck vulkanisiert werden. — Z. B. emulgiert man 500 (Teile) Butadien in

einer Lsg. von 25 Ölsäure in 250 NH₄OH (1% ig) bei Ggw. von 250 W. u. 15 H₂O₂ (30% ig), polymerisiert bei 35°, fügt 10 Phenyl-β-naphthylamin zu, koaguliert mit verd. Essigsäure u. NaCl, wäscht u. trockenet das Koagulat. Zu 100 Polymerisat werden 30 Naphthalinruß, 5 alkoh. Extrakt aus Lignitteeer, 5 ZnO („Rotsiegel“), 1 S u. 1 Benzothiazol-2-sulfendiäthylamid gegeben; dann füllt man das Gemisch in eine Form u. vulkanisiert es unter Druck bei 140°. E. des sehr elast. Vulkanisats: —76°. (F. P. 901 780 vom 7/2. 1944, ausg. 6/8. 1945. D. Prior. 22/12. 1942.) DONLE. 7225

Continental Gummi-Werke Akt.-Ges., Deutschland, *Haftfeste Verbindung zwischen vulkanisierten Massen, die aus Polymerisationsprodukten von Butadien mit Acrylsäure-nitril oder ihren Gemischen mit Naturkautschuk bestehen, einerseits und festen Stoffen, besonders Metallteilen, andererseits.* Die Massen werden mit Chlo kautschuk oder einer Lsg. vor künstlichem Chlorkautschuk überzogen, dann vulkanisiert u. mit den Metallteilen vereinigt, nachdem diese gegebenenfalls gebeizt u. mit einer Schicht von Chlorkautschuk versehen oder mit einer Lsg. von künstlichem Chlorkautschuk behandelt worden sind. Die Vereinigung kann in der Kälte vorgenommen werden; Spezialformen erübrigen sich. — Verwendung für Konstruktionselemente von Maschinen, schwingungsdämpfende Vorrichtungen u. dergleichen. — Beispiel. (F. P. 895 113 vom 31/5. 1943, ausg. 16/1. 1945. D. Prior. 18/7. 1941.) DONLE. 7225

Standard Oil Development Co., übert. von: **Wendell W. Waterman**, Cranford, N. J., und **Paul T. Parker**, Baton Rouge, La., V. St. A., *Koagulieren von wässerigen Emulsionen von Styrol-Diolefin-Mischpolymerisaten* aus bes. 65—95% Styrol (oder einer anderen arom. Vinylverb.) u. 35—5% Diolefin. — Man koaguliert unter geeigneter Bewegung der Emulsion u. bei einer passenden Temp., vorzugsweise 85—130° F. Am besten gibt man die Emulsion langsam zu dem stark bewegten Koagulierungsmittel. Man leitet die Emulsion z. B. durch eine Sprühdüse oder einen Verteilerling unter die Oberfläche des Koagulierungsmittels an der Stelle, wo es am heftigsten bewegt wird. Man kann auch beide Fil. unter guter Bewegung in einen Kessel geben, wobei in dem Kessel ein Überschuß an Koagulator aufrechterhalten wird. Zum Koagulieren dient vorzugsweise eine 13—20% ig. NaCl-Lösung. Man erhält so einen feinen, nicht klebrigen u. leicht verarbeitbaren Niederschlag. (A. P. 2 393 208 vom 22/8. 1942, ausg. 15/1. 1946.) PANKOW. 7225

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: **Charles A. Thomas**, Dayton, O., V. St. A., *Emulsionsmischpolymerisation von Diolefin, Olefinen und Olefinbenzol.* Bei der Dehydrierung von Olefinen wie Butylen entstehen Mischungen aus Diolefinen u. Olefinen, z. B. aus Butadien u. Butylen, die direkt zur Polymerisation verwendet werden können. — Man kühlt eine Emulsion aus 127,1 (Gewichtsteilen) W., 1,3 Sapamin (höherer Fettsäure-N-carbonsäureester symm. substituierter Äthylendiamine), 27 Styrol u. 1 Benzoylperoxyd mit einer Trockeneis-Aceton-Mischung u. gibt dazu eine gleichfalls gekühlte Mischung aus 90,5 einer Mischung aus 29,6 Gew.-% Butadien u. 70,4 Gew.-% Butylen. Man hält im Druckgefäß 10 Tage bei 60—65° u. erhält nach Koagulation ein leicht walzbares vulkanisierbares Polymerisat. (A. P. 2 398 976 vom 18/4. 1940, ausg. 23/4. 1946.) PANKOW. 7225

H. D. Roosen Co., Inc., übert. von: **Isidor M. Bernstein**, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Behälterüberzug.* Um das Anhaften von synthet. Kautschuk an den Wänden von Behältern, bes. von Pappbehältern, zu verhindern, werden diese mit einem Überzug versehen, der aus einer 30—40% ig. Dispersion von Lecithin in Sojabohnenöl (I), einem Stabilisator, wie Al(OH)₃ (II), u. Stärke (III) besteht. Beispielsweise setzt sich die Überzugsmasse aus 79 (Teilen) I, 19 II u. 2 III zusammen. (A. P. 2 396 633 vom 23/11. 1943, ausg. 19/3. 1946.) HANS HOFFMANN. 7225

Établissements H. B., Soc. à Responsabilité Limitée, Frankreich, *Herstellung von Thio-kol* aus Ca-Polysulfid (I) u. Äthylenchlorid (II). Die D. der Polysulfidlg. soll >1,1 u. vorzugsweise bei 1,15—1,18 sein. Die Lsg. wird bei ca. 72° mit II versetzt. I wird kontinuierlich aus gepulvertem S u. CaS hergestellt; die wss. Lsg. soll 38—40 g S pro Liter enthalten. Da die Rk. zwischen I u. II exotherm ist u. die Temp. nicht über 72° steigen soll, wird II nach u. nach zugepumpt. Die Rk. wird in geschlossener Vorr. unter Luft-ausschluß durchgeführt, das Prod. mehrmals mit kochendem W. ausgewaschen. Nicht umgesetztes II wird in die Rk. zurückgeleitet. — Vorrichtungen. (F. P. 897 913 vom 6/1. 1943, ausg. 5/4. 1945.) DONLE. 7225

XV. Gärungsindustrie.

J. De Clerck, *Neue Richtung in der Frage des Brauwassers.* Kurzer Bericht über den Einfl. der Zus. des W. auf die Qualität des Bieres u. entsprechende Behandlungsverfahren. (Bull. Assoc. anciens Étudiants Brasserie Univ. Louvain 42. 21—27. Sept. 1946. Löwen, Univ.) GRAU. 7544

Franz Wollrab, *Beitrag zum Erfahrungsaustausch über Brauwasserenthärtung nach dem Wofatitverfahren*. Bericht über erfolgreiche Enthärtung von Brauwasser, wobei gleichzeitig eine Verbesserung des biol. Reinheitsgrades festgestellt wurde. Letzteres ist wichtig zum Verschneiden bei der Herst. schwachprozentiger Biere. (Dtsch. Brauerei 1944. 429—30. 15/12. 1944.) SCHINDLER. 7544

J. De Clerck, *Wichtige Punkte in der Bierherstellung*. Vortrag. (Bull. Assoc. anciens Étudiants Brasserie Univ. Louvain 41. 115—27. Dez. 1945. Löwen, Univ.) GRAU. 7544

J. De Clerck und C. Konovaloff, *Untersuchung über die Herstellung von Bier mit geringem Alkoholgehalt*. Die Herst. eines haltbaren Bieres mit nur 1% A. bei 10% Stammwürze gelang durch einen mit α -Amylase bei 76° erfolgten Stärkeabbau, wobei sich viel Dextrine u. wenig vergärbare Maltose bildete; p_H u. Verdünnung spielten nur eine untergeordnete Rolle. Eine nicht zu verhindernde Trübung konnte ohne Geschmacksbeeinflussung mit Tannin behoben werden. (Bull. Assoc. anciens Étudiants Brasserie Univ. Louvain 42. 101—16. Nov.; 149—89. Dez. 1946. Löwen, Univ.) GRAU. 7550

K. Schwabe, *Die Verwendung von Süßstoff und Couleur bei der Herstellung von Malzeinschäbier*. Von Saccharin wurden 5—10 g, von Dulcin 10—20 g je hl Bier benötigt. Dulcin wird zweckmäßig in kochender Würze gelöst. Couleur wird in Mengen von ca. 7—10 kg je 100 kg Schüttung angewendet. Zusatz von Farbmalz oder Farbebier ist dann nicht vorgesehen. (Dtsch. Brauerei 1944. 415. 15/11.) SCHINDLER. 7550

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

H. E. Croxall, *Faktoren, welche die Haltbarkeit von Zwiebeln bei der Lagerung beeinflussen*. Bericht über Lagerungsverss. mit 6 verschied. Zwiebelnarten, wobei eine „Danvers Yellow“ am stärksten abfiel. Warmhauslagerung eignet sich besser als Freilagerung. Knollenbehandlung mit Schwefel, Tetramethylthiuramdisulfid- u. Trichlornitrobenzolsäuren hatten keinen Einfl. auf die Lagerfestigkeit. (Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat., Long Ashton Bristol 1945. 143—47.) GRIMME. 7690

I. Zaporojanu, *Chemische Kennzeichnung der Sorte Virginia-Bright, Ernte 1942*. Die gelb-rötliche Qualität ist als eine Klasse besserer Tabake anzusehen. Der Ertrag der Sorte Virginia an besserem Tabak betrug in einigen Gebieten 60—90%, im Gebiet von Arad dagegen nur 20%. Der Tabak, der nach der Trocknung eine grünliche Färbung annahm, besitzt bes. hinsichtlich des Geh. an Kohlenhydraten eine sehr günstige chem. Zus., durch entsprechende Fermentation könnte eine andere Färbung erhalten werden. Die Tabake von roter u. bes. von brauner Farbe, die von zu früh geernteten Blättern stammen, besitzen nicht die für die Virginiasorte charakterist. chem. Zusammensetzung. Die unteren u. mittleren Blätter zeigen in der chem. Zus. u. einer klaren Farbe eine gewisse Überlegenheit über die oberen Blätter. (Bul. Cult. Ferment. Tutunului [Bull. Inst. exp. Cult. Ferment. Tabac] 34. 223—42. Juli/Dez. 1945.) FÖRSTER. 7734

Pomosing-Werke Komm.-Ges. Fischer & Co., Frankfurt/M., *Entfernung der Mineralbestandteile aus Pektinstoffen durch Austausch gegen Wasserstoffionen*. Die bei der Pektinherst. anfallenden Extraktionsdünnsäfte werden durch eine mit Basenaustauschern gefüllte Glasröhre geleitet. Als Füllung eignen sich Derivv. von hochmol. Huminoxysäuren, hergestellt durch Humifizierung kohleartiger Ausgangsstoffe, oder Kunstharzbasenaustauscher mit arom. Kernsulfosäuregruppen. Der Aschegeb. wird dadurch z. B. von 6 auf 0,6% herabgesetzt u. außerdem eine für die Gelierung optimale Acidität erreicht. (Schwz. P. 236 751 vom 14/10. 1942, ausg. 2/7. 1945.) VOGEL. 7703

Claude Wickard, Secretary of Agriculture, übert. von: **Hans Lineweaver und Rolland M. McCready**, Berkeley, Calif., V. St. A., *Verseifung von Pektinestern*. Die Abspaltung von Citruspektinen in alkal. Umgebung mit einem p_H -Wert von ca. 10,5 wird durch die Zugabe geringer Mengen von NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂, Na₂SO₄ oder Ammonacetat erheblich beschleunigt; bei einer Salzkonz. von 0,3% beträgt die Reaktionsgeschwindigkeit das 2½fache derjenigen ohne Salzzusatz. Am wirksamsten sind hierbei Salze mit zweiwertigem Kation. Man stellt z. B. 1 Liter 2%ig. Citruspektion mit 0,5nNaOH auf einen p_H -Wert von 10,5 ein, gibt 5,8% NaCl zu u. verseift durch Titration mit 0,5nNaOH. Die Zeit für eine 50%ig. Verseifung, die ohne NaCl-Zusatz 80—85 Min. beträgt, wird dadurch auf 40 bis 45 Min. herabgesetzt. (A. P. 2 386 323 vom 13/3. 1944, ausg. 9/10. 1945.) KALIX. 7703

Unipektin Akt.-Ges., Zürich, Schweiz, *Depolymerisieren von Pektinen*, z. B. in Fruchtsäften an Stelle von Filtrationsenzymen durch Behandeln der Pektine mit einer Endiolverb., wie Ascorbinsäure, Rednetinsäure, Redneton oder dergleichen. Der Abbau erfolgt ohne gleichzeitige Entmethoxylierung. Er kann gesteuert werden durch gleichzeitige Zugabe von Aktivatoren, wie Methylenblau, Cystein, Chinon, weiter durch schweflige

Säure, Sauerstoff oder ein inertes Gas. Die Behandlung erfolgt vorteilhaft in einem pH-Bereich zwischen 3 u. 7. (Schwz. P. 237 377 vom 27/3. 1943, ausg. 1/8. 1945.) KRANZ. 7703

Hendrik Maal, Birsfelden, Schweiz, *Milchsaures Gärprodukt*. Pflanzen- u. Fruchtextrakte werden 24 Std. auf 60—90° erhitzt, mit Glucose oder Fructose versetzt u. bei einer Temp. von 10° mit einer Reinkultur von *Termobacterium mobile* Lindner geimpft. Die in sterile Behälter abgefüllten Extrakte werden dann bei Temp. zwischen 10 u. 40° 12—36 Std. vergoren. Das Gärprod. dient als Zusatz zu Obstsäften, zur Herst. eines kefirähnlichen Getränks, zur Behandlung von minderwertigen Kakaobohnen sowie zur Silage von Futtermitteln. (Schwz. P. 241 893 vom 27/8. 1943, ausg. 16/8. 1946.)

KRANZ. 7707

Schering Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung löslicher Alginate*. Da Alginat von mehrwertigen Metallen prakt. unlöslich sind, können sie zur Verarbeitung auf wasserlöslich. Alginat nur durch Zusatz alkal. Salze gebrauchbar werden. Es genügen 0,5—2 Mol auf 1 Mol Alginat. So wird z. B. Zn-Alginat mit Na-Acetat, Al-Alginat mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ u. Ca-Alginat mit Trinatriumphosphat zum Lösen bzw. Aufquellen gebracht. (F. P. 905 535 vom 27/6. 1944, ausg. 6/12. 1945. D. Prior. 28/6. 1943.)

SCHINDLER. 7709

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von cyclischen Arylen-sulfocarbonimiden*. Ester aus niedermol., aliphat. Alkoholen u. aromat. o-Mercaptocarbonsäuren oder Diaryldithio-o-o'-dicarbonsäuren oder Diarylpolythio-o-o'-dicarbonsäuren werden in Ggw. von W. u. vorzugsweise zusammen mit einem gegenüber Halogen bei gewöhnlicher Temp. beständigen organ. Lösungs- oder Verdünnungsmittel mit Halogen u. anschließend die Reaktionsprodd. mit NH_3 oder NH_3 entwickelnden Verb. behandelt. Die Zwischenprodd. sind Alkyläther von aromat. o-Chlor-sulfonylecarbonensäuren. Geeignete Ausgangsstoffe sind z. B. *Thiosalicylsäuremethylester*, *2-Thionaphthol-3-carbonsäuremethylester*, *1-Thionaphthol-2-carbonsäuremethylester*, *Diphenyldithio-2,2'-dicarbonsäuredi-n-butyl- oder -di-tert.-butylester* (*2,2'-Dicarbutoxybiphenyldisulfid*) u. ähnliche im aromat. Kern unter Umständen durch Halogen, Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Acylamino-, Nitrogruppen substituierte Verbindungen. Als Lösungsm. verwendet man Chlf., CCl_4 , Tetrachloräthan, Chlorbenzol, α -Chlornaphthalin, Nitrobenzol, o-Dichlorbenzol, Trichlorbenzol usw. Die Rk. wird im allg. bei Temp. unterhalb 20° ausgeführt; überschüssiges Halogen soll vor der Einw. von NH_3 mit Hilfe von Reduktionsmitteln, wie SO_2 oder Sulfiten, entfernt werden. Eine Isolierung der Zwischenprodd. ist nicht erforderlich. — 167 (Gewichtsteile) *Diphenyldithio-o-o'-dicarbonsäuredimethylester* (I) werden in 1600 o-Dichlorbenzol gelöst, die Lsg. mit 1200 W. versetzt. Dann kühlt man auf 2° ab u. führt unter Rühren bei 2—6° gasförmiges Cl_2 in geringem Überschuss ein, entfernt den Überschuss mit NaHSO_3 , trennt die dichlorbenzol. Lsg. ab, wäscht sie mit W. neutral u. gibt sie unter Rühren u. Kühlen langsam in 2000 NH_4OH (4%ig). Man hält alkal., trennt die dichlorbenzol. Schicht ab, säuert die wss. Schicht mit Mineralsäure stark an. Das ausfallende *Saccharin* (II) gibt einen kristall., farblosen Nd., F. 224—225°. *Na-Salz*. I wird durch Veresterung der entsprechenden freien Säure u. diese durch Diazotierung von *Anthranilsäure* u. Umsetzung der *Diazoniumverb.* mit überschüssigem Na_2S gewonnen. — Aus *Dithiosalicylsäuredibutylester* mit Cl_2 das *Sulfochlorid* der Zus. (1) $-\text{CISO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ (2) $-\text{COOC}_4\text{H}_9$ u. hieraus mit NH_3 II. (F. P. 906 741 vom 10/8. 1944, ausg. 17/1. 1946. D. Prior. 12/8. 1943.) DONLE. 7713

Fahlberg-List Akt.-Ges., Magdeburg, und Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul, *2-Amino-4-nitrophenylalkyl- oder -alkenyläther* erhält man durch partielle Red. der ertsprechenden 2,4-Dinitroäther mit SnCl_2 in einem W. u. HCl enthaltenden Lösungsm. (z. B. Ae., Dioxan, Propanol, Diisopropyläther oder dgl.) u. Abscheidung des Reaktionsprod. als Molverb., die zerlegt wird. — Z. B. werden zu 1,45 Liter Ae. 700 g wasserhaltiges SnCl_2 (auf 3 Mol SnCl_2 131 g W.) gegeben, trockener HCl bis zur Gewichtszunahme um 350 g eingeleitet, wobei alles SnCl_2 in Lsg. geht, vorsichtig 95 cm³ W. zugefügt u. dieses Gemisch unterhalb 4° unter Rühren zu einer Lsg. von 226 g (1 Mol) 2,4-Dinitrophenyl-n-propyläther gegeben. Die auskristallisierende Verb. wird abgetrennt, mit W. gewaschen u. mit Alkali behandelt, wobei sich 2-Amino-4-nitrophenyl-n-propyläther (I) kristallin abscheidet. Ausbeute ca. 50 g; F. 47,5—48,5°. Durch Eindampfen der Mutterlauge auf ca. $\frac{1}{3}$ erhält man nach Waschen mit Ae. weitere ca. 70 g I (Gesamtausbeute ca. 61% der Theorie). — I ist 4000 mal süßer als Rohrzucker u. (wie auch andere dieser Äther) als Süßstoff verwendbar. (Schwz. P. 243 332 vom 19/9. 1944, ausg. 16/12. 1946.)

MÜLLER-MEININGEN. 7713

Ges. für Industrieforschungen und Betriebsversuche, Lausanne, Schweiz, *Kaffee-Extrakt*. Kaffeesorten von verschied. Herkunft werden getrennt voneinander geröstet, wobei der Röstgrad je nach Qualität verschieden hoch gewählt wird. Anschließend werden die Sorten einzeln vermahlen, extrahiert, der Extrakt mit aromastoffbindenden Stoffen behandelt. u. durch Zerstäubung getrocknet. Die einzelnen Trockenextrakte werden dann gemischt. (Schwz. P. 238 140 vom 8/4. 1943, ausg. 16/10. 1945.) KRANZ. 7721

XVII. Fette. Seifen. Wasch- u. Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw.

—, *Seife in der Wolle verarbeitenden Industrie*. Allg. über die Herst. von Seifen aus Fetten u. Ölen u. den Waschvorgang bes. bzgl. der Wolle. Ferner wird auf den Einfl. des E. (Titer) der Fettsäuren auf die Wascheigg. der daraus hergestellten Seifen bei niedriger Temp. sowie auf die leichte Oxydierbarkeit derartiger Seifen hingewiesen. JZ. u. Mol.-Gew. der einzelnen Fettsäuren werden erwähnt, u. die Prüfung auf reinigende Eigg. der verschied. Seifen mittels des „Stalagmometers“ u. die Meth. des Schüttelns von feinverteilter Kohle mit den Seifenlsg. zur Best. der „Kohlenstoffzahl“ werden beschrieben. (Text. Colorist 62. 478—79. 485. Juli 1940.) ROICK. 7910

Vereinigte Ölfabriken Hubbe & Fahrenholz, Deutschland, *Abtrennung von Fettsäuren aus dem Reaktionsgemisch der Paraffinoxydation*. Nachdem aus dem W., das zur Zers. der in der üblichen Weise gewonnenen Seifen durch H_2SO_4 gedient hat, die ausgefallenen Fettsäuren abgeschieden worden sind, wird das W. auf -3 bis $+5^\circ$ abgekühlt, wobei $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ auskristallisiert. Dieses wird abzentrifugiert u. das Vol. des dabei aus der Lsg. als Kristallisationswasser entfernten W. wieder ergänzt. Das W. wird zur Zers. wieder benutzt u. die Operation mehrmals wiederholt. Dadurch reichern sich im W. die leichtlösl. Fettsäuren an, wodurch die Löslichkeit von Na_2SO_4 herabgesetzt wird, ferner auch die organ. Nebenprod. der Paraffinoxydation (Alkohole, Aldehyde, Ketone), u. zwar in dem Maße, daß sich ihre Wiedergewinnung durch Fraktionierung lohnt, während man sie bisher mit dem W. verlorengehen ließ. (F. P. 896 022 vom 29/6. 1943, ausg. 9/2. 1945. D. Prior. 17/7. 1942.) KALIX. 7903

Böhme Fettchemie G. m. b. H., Deutschland, *Kondensationsprodukte von Hexamethylentetramin mit Halogenalkylen* werden in vollkommen farblosem Zustande ohne besondere Reinigung erhalten, wenn als Lösungsm. bei der Kondensation ein- oder mehrwertige aliphat., carboeycl. oder heterocycl. Alkohole, ihre Äther oder Acetale mit offener Kette mit einem Wasserzusatz von 0,1—40% verwendet werden. Unter diesen Bedingungen können auch sonst schwer kondensierbare Halogenalkyle oder Alkylester von anderen einwertigen Mineralsäuren, wie z. B. HNO_3 , mit Hexamethylentetramin (I) kondensiert werden. Hierzu kocht man ein Reaktionsgemisch aus äquimol. Mengen von I u. Alkylester mit der 1— $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge an Lösungsm. (bezogen auf I + Alkylester) am Rückflußkühler mehrere Stdn. lang, bis sich I restlos gelöst hat. Auf diese Weise lassen sich z. B. mit I kondensieren: *Laurylchlorid in 1.2-Propandiol + 10% W.*, in *2.2-Pentamethylen-4-oxymethyldihydrodioxol + W.* u. in *Tetrahydrofurfurylalkohol + 11% W.*; ferner *Laurylnitrat in Äthylenglykolmonooäthyläther (II) + 11% W.*, *Octadecylchlorid in II + 11% W.*, *Isobutylbromid in II + 11% W.*, *Dodecylbromid in Diäthylformal + 11% W.*; ferner *Laurylchlorid in A. mit 11% W.*, der mit Pyridin oder Mineralöl denaturiert ist. Nach Verdampfen des Lösungsm., gegebenenfalls im Vakuum, hinterbleiben fast farblose Prodd., die sich klar in W. lösen u. stark schäumend wirken. (F. P. 904 477 vom 20/5. 1944, ausg. 7/11. 1945. D. Prior. 30/3. 1943.) KALIX. 7913

Cirinwerke Böhme & Lorentz, Deutschland, *Hautreinigungsmittel*. Die nach dem Verf. des Hauptpatents (F. P. 872 121; C. 1942. II. 2978) den als Hautreinigungsmittel verwendeten Na-Salzen von *Fettalkoholsulfonaten* zugesetzten *Hexametaphosphate* werden durch andere Verb. ersetzt, die wasserlösl., säurebeständig u. neutral oder sauer sind u. deren 8%ig. Lsg. in bezug auf die menschliche Haut hyperton. ist, so daß keine Aufquellung, sondern eine geringe Zusammenziehung eintritt. Es kommen hierfür z. B. Verb., wie $MgCl_2$, *Na-Citrat* oder *NaCl* in Frage. Dieser Zusatz hat auch den Vorteil, daß die damit hergestellten festen Hautreinigungsmittel nicht wie die hexametaphosphathaltigen hygrokop. sind u. zu Auskristallisationen neigen. Die gemäß dem Verf. des Hauptpatents ferner zugesetzte Meta- oder Hexametaphosphorsäure kann auch durch andere Säuren ersetzt werden, die für die Haut verträglich sind, z. B. *Milchsäure*, *Salicylsäure*, *Borsäure* u. *Gallussäure*. Sie müssen so gepuffert werden, daß die Lsg. des Reinigungsmittels einen p_H -Wert von 2—5 hat. (F. P. 52 634 vom 9/12. 1942, ausg. 2/5. 1945. D. Prior. 13/12. 1939. Zusatz zu F. P. 872 121.) KALIX. 7917

Heinrich Maek, Nachf., Ulm a. d. D., *Hautreinigungsmittel in Stückform*, das mindestens ein Eiweiß-Fettsäure-Kondensat, mindestens ein verdickend wirkendes Koll., z. B. Cellulosemethyläther, wasserlösl. Polyacrylsäurederiv., Gelatine, Tragantenschleim u. wenigstens einen durch Feuchtigkeitsaufnahme zusammengebackenen Stoff, wie $CaSO_4$ oder Na-Hexametaphosphat, enthält. Ein geeignetes Eiweiß-Fettsäure-Kondensat kann durch Umsetzen von Deriv. höherer Fettsäuren mit Eiweißspaltprodd. vom Typ der Lysalbin- u. Protalbinsäure gewonnen werden. Das Mittel kann ferner Überfettungs-, Seifenfüllmittel, Farb-, Riechstoffe, Wachse u. Desinfektionsmittel enthalten. (Schwz. P. 236 664 vom 2/4. 1943, ausg. 2/7. 1945. D. Prior. 17/3. 1942.) E. PETERSEN. 7917

Pierre-Jaques-Eloi Tarbès, Frankreich, *Reinigungsmittel*. Es werden Ammoniak enthaltende Reinigungsmittel beschrieben, die jedoch ihrer Zus. nach ohne Schädigung der Faser zum Waschen verschiedenster Gewebe, zum Reinigen von Gebrauchsgegenständen u. für kosmet. Zwecke verwendet werden können. Man setzt den ammoniakal. Prodd. Substanzen, bes. Na-Phosphate, zu, die die Menge des freien Alkalis herabdrücken u. im Verlauf der Reinigung die erforderliche Menge Alkali allmählich freimachen, so daß eine schädigende Einw. auf den mit den neuen Reinigungsmitteln behandelten Gegenständen nicht eintritt. An Stelle von freiem Ammoniak können lösl. Ammonverb. in Pulverform verwendet werden. Ferner werden die Gemische je nach dem Verwendungszweck des Reinigungsmittels mit verschiedenen Zusätzen versehen, z. B. mit Weichmachungsmitteln, wie Glycerin für Reinigungsmittel zur Pflege der Haut, Bleichmitteln, wie Perborate, Füllmitteln, Wäscheblaufarben oder Schaummitteln. — So können Gemische, die man zum Gebrauch mit 200 Liter W. anrührt, erhalten werden aus 1500 cm³ NH₄OH von 22° Bé, 2650 (g) Na₂HPO₄ u. 10 Liter W. allein oder noch mit Zusätzen von: 100 Na₂CO₃, 200 cm³ Natronwasserglas von 35° Bé, 500 Na₂CO₃, 200 cm³ Natronwasserglas von 35° Bé u. 500 cm³ Terpentinöl, 1500 cm³ Glycerin oder 2000 Saponin. Weitere geeignete Gemische setzen sich zusammen aus 1500 cm³ NH₄OH von 22° Bé, 500 NaHCO₃, 600 Na-Perborat, 1710 Na₂HPO₄ u. 200 Wasser. Trockene Reinigungspulver, die man je nach Bedarf in W. auflösen kann, erhält man z. B. aus Ammoncarbonaten u. Tri-natriumphosphat. (F. P. 905 172 vom 29/1. 1944, ausg. 27/11. 1945.) ROICK. 7917

Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: **William Edward Booth**, Runcorn, England, *Entfetten von Metallgegenständen, besonders Stahlwolle mit sehr großem Oberflächenvolumen*. Als Lösungsm. für die Fettschicht finden Trichloräthylen, Chlf. u. Äthylen-dichlorid Verwendung. Z. B. wird in das Entfettungsgefäß zunächst eine Schicht Trichloräthylen von genügender Tiefe für die zu entfettenden Gegenstände eingelassen. Dann wird eine Schicht W. von der gleichen Tiefe darübergerbracht. Trichloräthylen hat einen n. Kp. von 86,7°, bildet aber mit W. ein Azeotrop, das bei 73° siedet. Die Trichloräthylenschicht wird daher auf Temp. von 65—70° gehalten, die Wasserschicht auf 80—85°. Es besteht prakt. keine Schwierigkeit für die Erhaltung der W.-u. Trichloräthylenschichten auf diese Weise, selbst wenn das W. eine Temp. über dem Kp. des Trichloräthylen aufweist. In einer separaten Destillieranlage werden Dämpfe von W. u. Trichloräthylen in azeotropen Teilverhältnissen erzeugt. Dieses Dampfgemisch wird unmittelbar über die Wasserschicht geleitet, wo es in azeotropen Anteilen erhalten bleibt u. lagert. Die Metallgegenstände werden untergetaucht durch das W. hindurch in das Chloräthylen. Ein wenig W. wird so in das Trichloräthylen mit hinabgeführt, aber es wird bald verdunstet sein, da solches W. eine Temp. über dem Kp. des Azeotrops aufweist. Das am Metall anhängende Fett wird von dem Trichloräthylen aufgelöst. Nach vollständiger Entfettung gelangen die Metallgegenstände in die Wasserschicht. Das mitgeführte Trichloräthylen wird als Azeotrop mit W. verdunsten, so hervorbrechen aus der Wasserschicht u. sich mit den Dämpfen über der Wasserschicht mischen, welche von gleicher Zus. sind. Die Ggw. der azeotropen Dunstschicht über der Wasserschicht verbürgt, daß keine unkontrollierbare Mischung von Dunst mit einer geringen Menge Lösungsmitteldampf über der Wasserschicht gebildet wird, gerade wenn die letzten Spuren Lösungsm. vom Gegenstand verdunstet sind. Beim Entfernen ist dann der Gegenstand auch vollständig frei vom Lösungsmittel. (A. P. 2 310 569 vom 29/5. 1942, ausg. 9/2. 1943. E. Prior. 18/7. 1941.) BEWERSDORF. 7917

Böhme Fettechemie G. m. b. H., Chemnitz, *Herstellung von Ledereinfettungsmitteln*. Das Verf. nach N. P. 67 613 zur Herst. von Ledereinfettungsmitteln aus dem sogenannten Kühleröl der *Paraffinoxydation* durch Einw. von NH₃ wird dahin abgeändert, daß die Verseifung der Kühleröle mit Hilfe von *Triäthanolamin* an Stelle von NH₃ durchgeführt wird. (N. P. 68 121 vom 2/2. 1943, ausg. 24/7. 1944. D. Prior. 22/6. 1942. Zusatz zu N. P. 67 613.) J. SCHMIDT. 7927

XVIIIa. Holz. Cellulose. Zellstoff. Papier. Papierdruck. Celluloid. Linoleum.

W. J. Carter, *Schutz von Cellulosematerialien. Wirksamkeit der Metallnaphthenate*. Zum Schutz von Holz oder Cellulosefasern gegen Insekten oder Mikroorganismen erwies sich Cu-Naphthenat als das wirksamste. Für Luftfilterbeutel ist auch Zn-Naphthenat geeignet. (Chem. Age 51. 517—20. 2/12. 1944.) FRANZ. 7952

Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y., übert. von: **Walker F. Hunter** und **Howard A. Tanner**, Newport, **Robert E. Gillmore**, Kingsport, Tenn., V. St. A., *Gießlösungen für Rohfilm*. Es wird eine Lsg. von Celluloseestern organ. Säuren verwendet, z. B. Cellulosepropionat, -butyrat u. -acetatbutyrat, die mindestens 5% Propionyl- oder Butyryl-

gruppen besitzen. Die Ester sollen vorzugsweise einen Gesamtgeh. von 40% Acylgruppen besitzen u. werden in einer Fl. gelöst, die erst bei Tempp. über 50° als Lösungsm. auf sie wirkt, bes. in Gemischen, die nichtaromat. KW-stoffe, wie Ligroin, Cyclohexan, Methylcyclohexan, 5—30% eines einwertigen Alkohols mit mindestens 5 C-Atomen, u. 40—80% eines Alkylchlorids mit 2—3 C-Atomen, z. B. Äthylchlorid, enthalten. (15 Diagramme über geeignete Lösungsmittelgemische.) Die Herst. der Filme kann mit der üblichen Gießgeschwindigkeit erfolgen, sie sind nach 6 Min. erstarrt. Man löst z. B. 500 (Gewichtsteile) Celluloseacetatpropionat mit 29% Acetyl- u. 15% Propionylgruppen in 500 einer Mischung aus 75% Äthylchlorid, 10% Butanol u. 15% Ligroin (Kp. 90 bis 100°) bei 60°, setzt 12 Triphenylphosphat zu u. vergießt bei 40°. (A. P. 2 367 503 vom 1/8. 1940, ausg. 16/1. 1945.) KALIX. 7971

Soc. Rhodiaceta, Frankreich, *Herstellung eines Ersatzproduktes für Fensterglas aus synthet. filmbildenden durchsichtigen Stoffen*, z. B. *Celluloseacetat*, oder aus *polymerem Harzmaterial*, durch Auftragen auf ein weitmaschiges Gewebe aus Metall, Kunststoffen oder entsprechendes Papier. Das Fertigprod. soll eine hinreichende Lichtdurchlässigkeit besitzen. (F. P. 908 327 vom 21/12. 1944, ausg. 5/4. 1946.) M. F. MÜLLER. 7971

Trinz Co., Inc., übert. von: **Leo Roy W. Staunton, John W. Close und Roy A. Hess**, Chicago, Ill., V. St. A., *Parfümierte Tapete*. Dem Papier wird bei seiner Herst. *Cedernholzöl* oder ein ähnlicher, nicht zu stark flüchtiger Riechstoff zugesetzt, indem man ihn in der Harzleimung des Papiers oder in einer besonderen Harzimpregnierung verteilt, um schnelle Verdunstung zu verhindern u. eine möglichst lange andauernde, gleichmäßige Abgabe zu erzielen. Zum gleichen Zwecke wird die Tapete noch mit einem besonderen Schutzüberzug versehen. (A. P. 2 397 817 vom 3/3. 1943, ausg. 2/4. 1946.) KALIX. 7987

Soc. An. de Publications Périodiques (Imprimerie E. Desfossés), Frankreich (Erfinder: **Jacques Jean Pierson**), *Wasserhaltige Druckfarben*. Zur Erhöhung der Trocknungsgeschwindigkeit von wasserhaltigen Druckfarben für Vervielfältigungs- u. ähnliche Verff. setzt man denselben *Vinylpolymerisate* u. *Kondensationsprodd. von Aldehyden u. Ketonen* mit Kalk oder Trinatriumphosphat zu u. verwendet ein Pigment, das 2—3% *Tannin* enthält. Man quillt z. B. 75 g Polyvinylalkohol in 675 cm³ W. 24 Stdn. auf, löst durch Erwärmen auf 100—130° u. verrührt mit der Paste eines Pigments, das 2—3% Tannin enthält. Dann setzt man noch 1—2% einer Verb. hinzu, die durch 48std. Kondensation von Aldehyden oder Ketonen mit Kalk bei 40—50° gewonnen worden ist. Die Menge der Zusätze muß sich nach der notwendigen Trocknungsgeschwindigkeit des Druckes richten, die ihrerseits vom angewandten Druckverf. u. App. abhängig ist. (F. P. 896 817 vom 4/12. 1941, ausg. 5/3. 1945.) KALIX. 7989

Interchemical Corp., New York, N. Y., übert. von: **Werner F. Goeppfert, Oradell, N. J.**, V. St. A., *Toner für schwarze Druckfarben*. Der Druckfarbe werden *Salze von Farbstoffbasen*, wie Indulin- u. Methylviolettbase mit Laurin-, Palmitin- u. Myristinsäure, zugesetzt. Andere Salze von Fettsäuren, bes. Stearate u. Oleate, sind dazu nicht verwendbar. Ein solches Salz wird hergestellt, indem man z. B. 91,2 (Teile) Myristinsäure auf 85° erhitzt, 50 Methylviolettbase zugibt u. das Gemisch 15 Min. auf 100° erwärmt. Zum Anreiben einer Buchdruckfarbe benutzt man 1½—4% dieses Toners, 10—14% Ruß, 1—5% Terpentinöl, Rest Mineralöl. Diese Farbstoffsalze können auch Tiefdruck- u. Lithographiedruckfarben zugesetzt werden. (A. P. 2 392 376 vom 15/5. 1942, ausg. 8/1. 1946.) KALIX. 7989

XVIII b. Textilfasern.

Soc. d'Application Pratique de Produits Chimiques (S. A. P. P. C.), S. à. R. L., Frankreich, *Konservierung fester Bleichmittel*. Zur Verlängerung der Haltbarkeit von festen, leicht O₂ oder Cl₂ abgebenden Verbb., die als Bleich- u. Waschmittel benutzt werden, überzieht man sie mit einem Lack, der durch O₂ u. Cl₂ nicht angegriffen u. vom Wasserdampf der Luft nicht durchdrungen wird, oder man mischt sie mit einem Fett, das mit einem Verseifungsmittel im Überschuß gemischt ist. Die Bleichmittel verwendet man vorzugsweise nicht in Pulver-, sondern in granulierter oder Tablettenform. Man preßt z. B. Chlorkalk in Tabletten u. lackiert sie mit einer Lsg. von 40 (Teilen) *Cumaronharz* in 60 Benzol. An Stelle des letzteren kann (bei Chlorkalk) auch *Chlorkautschuk* verwendet werden u. als Lösungsm. ein Gemisch von 70—80% Bzl. u. 30—20% CCl₄, Xylol, Trichloräthylen. Auch Weichmacher, wie Trikresylphosphat oder Triphenylphosphat können zugesetzt werden. Weiterhin kann auch so verfahren werden, daß man 12 g Chlorkalk mit 100 g Talg u. 18 g Na₂CO₃ mischt u. das Präp. mit einer Schutzschicht aus „Rhodoviol HS 10“ überzieht. (F. P. 909 345 vom 12/10. 1944, ausg. 6/5. 1946.) KALIX. 8033

Soc. Rhodiaceta, übert. von: Pierre Bludow und Paul Cesar Joly, Frankreich, *Synthetische Harze für die Imprägnierung von Textilien*. Harze von beliebiger, genau regelbarer Konsistenz erhält man durch Zugabe von NaOH-Lsg. zu kochenden Gemischen von Aceton + Acetaldehyd. Man erhitzt z. B. am Rückflußkühler 15 Liter Acetaldehyd + 30 Liter Aceton auf 36°, unterbricht die Wärmezufuhr u. gibt 4 Liter 5%ig. NaOH zu. Die Temp. steigt dadurch infolge exotherm. Rkk. auf 57°. Wenn das Gemisch nicht mehr sd., werden nochmals 2 Liter 5%ig. NaOH u. zuletzt 6 Liter 10%ig. NaOH zugesetzt. Das Gemisch wird dann dest. u. der bei 90° übergehende Anteil abgesondert; er bildet ein ölartiges Harz; Viscosität bei 40°: 20,4 cP Setzt man zuletzt nur 3 (statt 6) Liter 10%ig. NaOH zu, so erhält man ein Reaktionsprod. mit der Viscosität 8,07 cP. bei Zusatz von 1½ Liter (statt 6 Liter) 10%ig. NaOH nur eine solche von 0,6 cP. (F. P. 913955 vom 19/4. 1943, ausg. 25/9. 1946.) KALIX. 8037

Max Landecker, Schweiz, *Farbige Firnisse*. Ein Gemisch von Harnstoff u. CH₂O wird mit einem Farbstoff versetzt, worauf durch Zusatz eines sauren Katalysators die Harzbdg. bewirkt wird. Z. B. versetzt man ein Gemisch von 300 g Harnstoff u. 400 ccm 40%ig. CH₂O mit 2 g Brillantrot B u. gibt 10 ccm HCl u. 400 ccm heißes W. hinzu. Nach 2 Min. ist die Kondensation erfolgt. Mit dem *Firnis* können Gewebe imprägniert werden. Auch kann man das Verf. in Ggw. von Geweben durchführen. (F. P. 899484 vom 8/11. 1943, ausg. 31/5. 1945. Schwz. Prior. 13/10. 1942.) NOUVEL 8037

* **Bleachers Association Ltd., Wilfred Kershaw, Cyril J. Whitelegg und Gerhard W. Eisig**, *Schichtstoffe*. Man erhält einen Schichtstoff durch Auftragen einer wss. Emulsion einer Polyvinylpaste aus in Tritolyphosphat dispergiertem Polyvinylchlorid auf eine oder beide der zu vereinigenden Gewebeflächen, Zusammenpressen der letzteren u. Erhitzen des Ganzen. (E. P. 577569, ausg. 23/5. 1946.) RAETZ. 8039

Charles Clay & Sons, Ltd., England, *Herstellung von Bändern aus Textilmaterial*. Zur Herst. von Bändern, die nicht als solche gewebt, sondern aus breiten Stoffbahnen geschnitten werden, verwendet man thermoplast. Cellulosederivv., deren Schnitt-ränder durch Erhitzen u. Verschmelzen der Fäden vor dem Ausfransen geschützt werden. Die Erhitzung wird zweckmäßig zugleich mit dem Schneiden durch Verwendung von auf 289—343° erwärmten Tellermessern ausgeführt. — 10 Abbildungen der verwendeten Apparatur. (F. P. 912979 vom 30/7. 1945, ausg. 26/8. 1946. E. Priorr. 11/12. 1940 u. 31/10. 1941.) KALIX. 8041

* **Charles B. Taylor, Albert Parker und Bernard A. Southgate**, *Rösten von Flachs*. Man röstet Flachs durch Liegenlassen in W., das durch Belüftung oder biolog. Filtration mit Sauerstoff versehen wurde. (E. P. 569849, ausg. 12/6. 1945.) RAETZ. 8051

* **N. P. Batzin, A. B. Surowaja und L. Ss. Schub**, *Behandeln von pflanzlichen Fasern*. Man überzieht pflanzliche Fasern, z. B. Linters, vor dem alkal. Kochen mit einer dünnen Schicht aus einer verseifbaren Säure, beispielsweise mit der wss. Emulsion eines mit NH₄OH teilweise verseiften Harzes. (Russ. P. 66500, ausg. 30/6. 1946.) RAETZ. 8051

* **John L. Raynes, Francis M. Stevenson und Stevensons (Dyers) Ltd.**, *Behandeln von tierischen Fasern*. Man behandelt ganz oder teilweise aus Wolle oder anderen tier. Fasern bestehende Stoffe mit einer verd. wss. Permanganatlsg. u. mit einer verd. wss. Lsg. oder Suspension entweder einer Stickstoff-Chlor-Verb., in welcher das Chloratom unmittelbar an das Stickstoffatom gebunden ist, oder eines Alkali- oder Erdalkalimetallhypochlorites oder -hypobromites. Die natürliche Neigung derartiger Stoffe zum Schrumpfen beim Waschen in wss. Fl. wird auf diese Weise herabgesetzt. (E. P. 569730, ausg. 6/6. 1945.) RAETZ. 8061

* **Camille Dreyfus**, übert. von: George W. Seymour und George C. Ward, *Wasserbeständige Kunstseide*. Man behandelt die Stoffe mit einer wss. Lsg., die ein Oxydationsmittel enthält, beispielsweise mit einer wss. Lsg. von 0,1—3,0 Gew.-% KMnO₄ bei 40 bis 90° 15 Min. bis 8 Stdn. lang, bevor man sie mit einer wss. Emulsion von Wachs u. einem unlösl. Aluminiumsalz behandelt. (Can. P. 438963, ausg. 31/12. 1946.) RAETZ. 8071

* **British Celanese Ltd.**, *Behandeln von Garnen, Folien und ähnlichen Stoffen aus organischen Cellulosederivaten*. Es werden ein Verf. u. eine Vorr. zum Strecken von Kunstseidenfäden, -folien u. ähnlichen Stoffen in Dampf oder heißem W. unter Druck beschrieben. (E. PP. 570588 u. 570646, ausg. 13/7. 1945.) RAETZ. 8077

* **British Celanese Ltd.**, *Offengewebter Stoff und Vorhänge*. Es wird ein offengewebter Stoff beschrieben, der als Insektenschutz für Fenster geeignet ist u. aus starken, glatten, zusammengesetzten Fäden aus gestreckten Fasern auf Grundlage eines organ. Celluloseesters besteht. Die den zusammengesetzten Fäden bildenden Fasern sind mittels 15 bis 20% Äthylcellulose — auf das ursprüngliche Fadengewicht bezogen — miteinander verbunden. (E. P. 577721, ausg. 29/5. 1946.) RAETZ. 8077

* **Courtaulds Ltd. und Robert L. Wormell, Kunstfasern, -fäden und dgl.** Man stellt Fäden durch Pressen einer Lsg. von Casein oder einer ähnlichen Eiweißsubstanz durch eine mit einer oder mehreren Öffnungen versehene Düse in eine Koagulierfl., darauffolgendes Behandeln der entstandenen Fäden mit einem Härtemittel aus einem HCHO u. NH₃ oder (CH₂)₆·N₄ enthaltenden Bade, Strecken der so behandelten Fäden und anschließendes wiederholtes Behandeln derselben mit einem Härtemittel unter Verhindern des Sichzusammenziehens her. (E. P. 570 205, ausg. 27/6. 1945.) RAETZ. 8079

Zellwolle- & Kunstseide-Ring G. m. b. H., Deutschland, *Gewinnung von Albumin aus verdünnten Lösungen*, bes. industriellen Abwässern, wie Molken, Fleischarten, Abwässern der Stärkegewinnung aus Kartoffeln, unter gleichzeitiger Trennung mit verd. Säuren fällbarer Albuminfraktionen von mit Säuren nicht fällbaren, wasserlös. Fraktionen, dad. gek., daß die Abwässer mit Wasserstoffaustauschern, bes. solchen der Kunstharzreihe, die Sulfon- u. Phosphorsäuregruppen enthalten, behandelt werden. Man arbeitet in einer oder mehreren Adsorptionskolonnen, in die die Abwässer unten eintreten, bis zur Erschöpfung des Adsorptionsvermögens u. bewirkt die anschließende Elution mit neutralen oder sauren Lsgg.; die mit Säure fällbaren Fraktionen werden dabei herausgespült. Um sie in leicht filtrierbare Form zu bringen, eluiert man bei 48–50°. Die Lsgg. werden wiederholt verwendet, damit sich die wasserlös. Albumine in ihnen anreichern. Die Adsorption erfolgt bei einem p_H, dessen Wert kleiner als der dem isoelekt. Punkt entsprechende ist; dagegen liegt das p_H bei der Elution im allg. oberhalb dieses Punktes u. kann im Laufe der — phasenweise durchführbaren — Elution geändert (erhöht) werden. — Geeignete Austauscher sind Zeolith, Huminsäuren, mit H₂SO₄ usw. behandelte Kohle, Formaldehyd-Phenol-Harze mit den genannten sauren Gruppen, usw. — Zeichnungen. (F. P. 904 900 vom 6/6. 1944, ausg. 19/11. 1945. D. Prior. 6/8. 1943.) DONLE. 8079

Thüringische Zellwolle Akt.-Ges. und Zellwolle & Kunstseide-Ring G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung von linearen Polyurethanen*. Man kondensiert dixanthogenisierte Alkylene, die aus Alkylendixanthogenaten erhalten worden sind, zusammen mit prim. oder sek. Diaminen bei erhöhter Temp. unter Luftabschluß (im Vakuum oder in Ggw. inerter Gase); aus Hexamethylen glykol (I) z. B. u. CS₂ stellt man unter Zugabe von Ätzkali das Xanthogenat des I her, fügt Methyljodid zu u. erhält ein goldgelbes Öl, auf welches man Hexamethyldiamin zur Einw. bringt. Sobald die M. fadenziehende Eig. besitzt, kann sie zu Fäden, Bändern u. Häutchen verformt werden. (F. P. 909 187 vom 29/4. 1944, ausg. 1/5. 1946.) KALIX. 8081

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Kräuseln von Polyurethanfasern*. Fasern aus Polyurethan, das nach einem beliebigen Verf. hergestellt worden ist, können nach der Art von Wollfasern durch Behandlung mit Säuren wie HCl, H₂SO₄, HCOOH, CH₃COOH oder CCl₃COOH, evtl. unter Zusatz von CaCl₂ oder mit Säurechloriden, z. B. Acetyl- oder Sulfurylchlorid, gekräuselt werden. Die Fasern werden dadurch gleichzeitig mattiert. Die Behandlung der Fasern kann in einem beliebigen Stadium ihrer Herst. erfolgen. Die Fasern werden z. B. 20 Min. lang bei n. Temp. in eine Lsg. eingetaucht, die 1100 g HCOOH im Liter enthält. (F. P. 903 984 vom 5/5. 1944, ausg. 23/10. 1945. D. Prior. 17/11. 1942.) KALIX. 8081

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Polymerisieren cyclischer Lactame* mit mindestens 7 cycl. Gliedern in Ggw. von alkal. Stoffen (NaOH, Na-Zinkat, Na-Chromit, Na₂CO₃, NaHCO₃, KCN, K-Citrat, -Adipat u./oder organ. Basen), wobei die Polymerisation am Kp. des Lactams oder bei einer Temp. in der Nähe des Kp. beginnt, gegebenenfalls in Ggw. von kettenabbruchenden Stoffen. ε-Caprolactam (I), Onantholactam, ζ-Heptan- oder η-Octansäurelactam sind genannt. — Man erhitzt 300 g I im Glaskolben am Rückfluß unter sehr reinem N₂ im Salzbad von 230°, so daß die Temp. des I auf 268–270° steigt, u. gibt portionsweise in 3–4 Min. 0,6 g NaOH zu. Man steigert auf 274°. I wird viscoser u. geht unter Temperaturanstieg bis 295° in eine zähe Schmelze über. Polymerisationsdauer 8 Minuten. Die Polymeren können zu Fäden ausgezogen werden. (F. P. 894 096 vom 19/4. 1943, ausg. 13/12. 1944. D. Prior. 25/4. 1942.) PANKOW. 8031

Bata A. S., Tschechoslowakei, *Hochmolekulare Kondensationsprodukte*. Das Verf. des Hauptpatents (Kondensation von Ureidosäuren der Formel H₂N·CO·NH·[CH₂]_n·COOH mit Diaminen) wird in der Weise abgeändert, daß Hydrazin statt der Diamine verwendet wird. Z. B. erwärmt man 10 g ε-Ureidocaprinsäure oder eine entsprechende Menge ihres Äthylesters mit 2,8 g Hydrazin, erhitzt das gebildete krist. Prod. 25 Stdn. auf 180°, wobei NH₃ entweicht, u. entwässert. Es entsteht ein glasartiges *Polykondensat*, das im geschmolzenen Zustande zu Fäden versponnen werden kann. (F. P. 53 835 vom 3/8. 1944, ausg. 9/9. 1946. Zusatz zu F. P. 906 227.) NOUVEL. 8081

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

B. A. Onussaitss und N. P. Jurjewskaja, *Die Untersuchung des Prozesses der Struktur- bildung beim Koks. 2. Mitt. Elektrische Leitfähigkeit, Benetzungswärme und Sorptions- eigenschaften des Kokses.* (Vgl. C. 1948. II. 261.) Die Struktur- bldg. der Koks- kohle ist im Temperaturintervall von 700—800° beendet, worauf bei Temperatur- steigerung eine allmähliche Änderung der Struktur stattfindet, die durch verminderte elektr. Leit- fähigkeit der Oberflächenschicht gekennzeichnet ist. Bis zum genannten Temperatur- gebiet erfolgt im Laufe der Leitfähigkeitsänderung eine Zers. des verkokenden Stoffes in Gas u. Dampf- form unter Abgabe von H₂ u. O₂. Die gebildete Koksstruktur durchläuft bei Temperaturerhöhung einen Abschnitt von 50—100° von relativer Beständigkeit. Der quali- tative u. quantitative Charakter der endgültigen Beschaffenheit zeigt sich in der Ver- minderung der Mikroporosität. Die Verkleinerung der inneren Oberfläche erfolgt auf Kosten der kleinsten Poren u. Mikrorisse, wobei die Abnahme der Sorption für Wasser- dämpfe verhältnismäßig größer als für Benzoldämpfe ist. Sie ist mit einer Erhöhung der Festigkeit u. einer Änderung der Reaktionsfähigkeit verbunden. Die Anwendung der Meth. der Messung der Benetzungswärme kommt gegebenenfalls als einfaches Ver- zur Bewertung der Verkokbarkeit der Kohlen in Frage. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1946. 1635—47. Inst. für fossile Brennstoffe der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

FÖRSTER. 8144

—, *Schmiermittel für Tunnelofenwagen in der keramischen Industrie.* Die neueren Transportwagen für keram. Tunnelöfen weisen geschlossene Achsenlager auf. Infolge dessen sind für die Schmierung dieser Lager, wie auch für die Durchzugsketten u. die Getriebe nur Natronseifenfette mit Tropfpunkt zwischen 120 u. 180°, gegebenenfalls mit Graphit- oder Graphit-Ölemulsions-Zusatz, geeignet. In einzelnen Fällen können die Ketten auch mit Warmlagerfettbriketts geschmiert werden. (Sprechsaal Keram., Glas Email 76. 276. 20/9. 1943.)

J. SCHMIDT. 8222

—, *Bestimmung der Sauerstoffaufnahme und Kohlensäureabgabe von Holzkohle und anderen Stoffen.* Bei der O₂-Aufnahme durch Holzkohle wird gleichzeitig CO₂ gebildet, wodurch die Kohleprobe an Gewicht abnimmt. Die Kohlemenge, die der in Ascarite oder Natronkalk aufgenommenen CO₂ entspricht, muß bei der Best. der O₂-Aufnahme dem Gewicht der Kohle zugerechnet werden. Es wird eine Anordnung beschrieben, die es gestattet, durch einen Dampfmantel erhitze Holzkohle mit gereinigtem (NaOH, Ascarite, CaCl₂)₂O₂ zu beladen; das Abgas wird durch CO₂-gesätt. CaCl₂ u. Ascarite einem Gas- messer zugeleitet. Die Berechnung der O₂-Aufnahme u. CO₂-Abgabe wird erläutert. (Jernkontorets Ann. 128. 17—18. 1944.)

R. K. MÜLLER. 8242

„L'Air Liquide“ Soc. An. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés G. Claude, Paris Frankreich, *Erzeugung von Acetylen aus Calciumcarbid u. Wasser.* Unmittelbar nach der ersten Wasserzugabe wird ein von außen zugeführter kalter Acetylenstrom durch den Reaktionsbehälter geleitet, der durch Abführung der Reaktionswärme die Acetylenpoly- merisation verhindert u. gleichzeitig den Innendruck vermindert. (Schwz. P. 239 906 vom 1/2. 1943, ausg. 1/3. 1946.)

FALKENSTEIN. 8163

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt, Main, *Verfahren zur fortlaufenden Erzeugung von Acetylen aus Calciumcarbid und Wasser,* unter Gewinnung von prakt. trockenem, staubförmigem, carbidfreiem Kalkhydrat. Mindestens zum Teil aus Calciumcarbid bestehendes Gut wird von einem aus einer Düse unter einem Überdruck von mindestens 2,5 atü austretenden, wenigstens zum Teil aus W. bestehen- den Druckmittel in einer injektorartigen Vorr. derart angesaugt, daß es sich mit dem Druckmittel mischt, worauf dieses Gemisch unter Acetylenentw. in den Vergaserraum geblasen wird. — Zeichnung. (Schwz. P. 235 539 vom 31/12. 1941, ausg. 3/4. 1945 D. Priorr. 16/12. 1940, 51/1. u. 27/1. 1941.)

FALKENSTEIN. 8163

Antony Vila und Raoul Desalme, Frankreich, *Raffinieren von Holzteeölen.* Das Rohöl wird zunächst einer Oxydation mit Luft oder H₂O₂ in einem alkal. Medium in Ggw. von Aktivierungsmitteln, wie Fe, Mn, Cu oder Ni, unterworfen. Die Alkalität wird durch Zusatz von Na₂CO₃ bis zu einem pH von 8—9 hergestellt. Als Metallverb. ist FeSO₄ oder Fe-Resinat genannt, welche geeignet sind, den Oxydations-Katalysatorkomplex zu bilden. Man leitet 24—30 Stdn. Luft bei gewöhnlicher Temp. hindurch. Danach wird das Öl mit Natronlauge verrührt, um die Phenole zu entfernen, u. destilliert. Der Destillationsrückstand wird gecrackt. — Aus 100 kg Holztee werden 42 kg Rohöl gewonnen, welche bei der Raffination folgende Mengen liefern: 7,2 (kg) einer Leichtfraktion bis 130°, 10, einer Mittelfraktion bis 175°, 8,4 Schweröl bis 200°, 1,8 einer Crackfraktion, Kp. oberhalb 200°, 7 kg Koks. (F. P. 908 205 vom 21/6. 1944, ausg. 3/4. 1946.)

M. F. MÜLLER. 9179

* **Phillips Petroleum Co.**, übert. von: Thomas H. Valey jr., *Regelung der Verdampfungs-geschwindigkeit von Flüssigkeiten, besonders von Kohlenwasserstoffen*. Innerhalb der Fl. befindet sich eine Kapsel, die eine andere Fl. enthält, deren Dampfdruck von der der zu verdampfenden Fl. etwas verschieden ist. Der Inhalt der Kontrollkapsel steht in Flüssigkeitsverb. mit einem Mechanismus, der die Menge der Dämpfe regelt, die aus dem Verdampfer abfließen. Ist in diesem der Dampfdruck höher als in der Kontrollkapsel, so wird das Ventil etwas geschlossen, im umgekehrten Falle etwas weiter geöffnet. (A. P. 2 389 244, ausg. 20/11. 1945.)

KALIX. 8201

Schistes, Carburants et Lubrifians (Erfinder: René Petit), Frankreich, *Veredelung und Verarbeitung von Mineralölabfallprodukten*, welche bei der Raffination von Mineralölen, z. B. Schmierölen, u. bei der Entparaffinierung von Schmierölen, bei der Entphenolierung von Ölen mit Lauge u. bei der Aufarbeitung von therm. Crackprodd. anfallen. Die Abfallprodd. werden gleichzeitig mit bituminösen Schiefen in einem therm. Crackofen umgewandelt. Dabei entstehen bes. olefinreiche Gase, KW-stoff-Benzene u. Schmieröle. (F. P. 908 434 vom 7/8. 1944, ausg. 9/4. 1946.) M. F. MÜLLER. 8201

* **N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.**, *Entfernung von schwach sauren Substanzen aus Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten mittels alkalischer Lösungen*. Die zu entfernenden sauren Bestandteile haben eine Dissoziationskonstante von weniger als 10^{-5} ; dazu gehören z. B. Mercaptane, Alkylphenole oder Thiophenole. Die Behandlung findet statt in Ggw. eines Gemisches von polaren Stoffen, welche die Löslichkeit in alkal. Lsgg. erhöhen. Dazu gehören z. B. aromat. Oxyverb. mit antioxidierenden Eigg., wie Alkylphenolate. Da diese die Viscosität sehr stark erhöhen, erfolgt ein Zusatz von Diaminoalkoholen, Glykolen oder Aminoglykolen mit 3—5 C-Atomen, Alkylglycerin mit 1—4 C-Atomen im Alkylrest, ferner Glycerinmonomethyläther, Diamino-, Dioxy- oder Aminoxyalkyläther oder -thioäther, deren Alkylgruppen 2—3 C-Atome enthalten, Alkalisalzen von Fettsäuren mit 3—5 C-Atomen, Amino- oder Oxyfettsäuren mit 2—7 C-Atomen, Phenylelessigsäure, Oxy- oder Aminophenylelessigsäure. — *Texasgasolin*, welches 0,073% Mercaptanschwefel enthält, wird bei 32° in einem 3- u. 6stufigen Verf. mit 30 Vol.-% einer 6n KOH, welche K-Isobutyrat u. K-Alkylphenolat enthält, behandelt. Der Mercaptanschwefelgeh. beträgt nach der dritten Behandlung 0,0045% u. nach der sechsten 0,0020%. (Holl. P. 54 691, ausg. 15/6. 1943.)

M. F. MÜLLER. 8201

* **Shell Development Co.**, übert. von: Lawrence E. Lovell, Parker E. Malson und Louis F. Bouillion, *Entschwefeln von Kohlenwasserstoffölen*, welche organ. Schwefelverb., bes. Mercaptane, enthalten, durch Verrühren mit einer Aufschlämmung von Ton in einem KW-stoff-Öl bei einer Temp., welche über dem Verdampfungspunkt, aber unterhalb der Cracktemp. liegt. Es wird H₂S frei gemacht, welcher mit dem KW-stoff-Dampf übergeht u. auf diese Weise von dem fl. Schlamm getrennt wird. Das erhaltene Öl ist frei von aromat. Verb. u. hat einen Anfangs-Kp., welcher über der Kontaktemp. liegt. Der bei diesem Verf. verwendete Ton wird vorher durch Behandlung mit einer elektrolyt. spaltbaren Verb. einer anorgan. Polyoxyverb. behandelt. Der Tonschlamm wird durch Erhitzen auf eine Temp. oberhalb 585° F (307 C°) regeneriert. (E. P. 560 225, ausg. 27/3. 1944.)

M. F. MÜLLER. 8201

Universal Oil Products Co., übert. von: Warren W. Johnstone, Chicago, Ill., V. St. A., *Entfernung von Mercaptanschwefelverbindungen aus Kohlenwasserstoffölen* durch Behandlung derselben mit einer Alkalihydroxydlsg., welche 5—50 Gew.-%, bes. 5—15% eines Nitroparaffins, z. B. Nitromethan oder Nitropropan, enthält. — Gecracktes *West-Texas-Gasolin*, welches 0,043% Mercaptanschwefel enthält, wird mit 10 Vol.-% einer wss. 6n KOH-Lsg., welche 3n Nitromethan enthält, behandelt. Der Mercaptangeh. wird dabei auf 0,005% herabgesetzt. (A. P. 2 318 495 vom 26/7. 1941, ausg. 4/5. 1943.)

M. F. MÜLLER. 8201

Soc. An. Vitex, Frankreich, *Verbesserung von Harzölen*. Man erhitzt Harzöle allein oder zusammen mit ähnlichen Prodd. in Ggw. von Katalysatoren, die aus Verb. der Gruppen 2, 3 oder 4 des Period. Syst. bestehen, auf Temp. von ca. 200°, u. sammelt das aus CO, CO₂, Methan, Butan sowie anderen acycl. u. cycl. KW-stoffen bestehende Gasgemisch. Dieses Gasgemisch läßt man unmittelbar in Ggw. der oben genannten Katalysatoren auf das auf 100° herabgekühlte Harzöl einwirken oder chloriert es in an sich bekannter Weise, nachdem man es gegebenenfalls gereinigt u. vom CO₂ u. sogar vom CO befreit hat u. läßt dann das so vorherbehandelte Gasgemisch in Ggw. der Katalysatoren auf das Harzöl einwirken. In beiden Fällen kann man die Behandlung beträchtlich verbessern, wenn man sie unter energ. Bedingungen durchführt. — Man erhitzt ein Harzöl mit der SZ. 75 u. Rückstände aus einem vorhergehenden Vers. in einem stählernen Destillierkolben 3 Stdn. zusammen mit 4% eines Gemisches von wasserfreiem Al- u. Zn-Chlorid, sammelt die entwickelten Gase, mischt sie in der Kälte in einem belichteten Glasrohr mit Cl u. erhitzt sie in einem Quarzrohr. Die Fl. im Destillierkolben kühlt man auf 100° ab,

versetzt mit 1% trockenem AlCl_3 u. unter Rühren mit den oben erhaltenen chlorierten Verbindungen. Das erhaltene Öl wird dann dekantiert, mit einer Base verrührt u. zentrifugiert. Durch Fraktionieren kann man Gas-, Transformator- u. Schmieröle erhalten. (F. P. 893 971 vom 4/2. 1943, ausg. 11/12. 1944.) ROICK. 8221

* Atlantic Refining Co., übert. von: Max H. Reynolds, *Antioxydationsmittel für Paraffinwachs*, bestehend aus *Guajakharz* oder aus einem Extrakt daraus. Das Mittel wird in Mengen von 0,0001—2,0% angewandt. (Can. P. 430 114, ausg. 18/9. 1945.) M. F. MÜLLER. 8227

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Charles A. Cohen, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Herstellung eines mit Wasser leicht emulgierbaren Mineralöles* zum Zwecke der Verwendung in der Textilindustrie zur Behandlung von Baumwolle, Wolle, Kunst- u. Naturseide sowie in der Lederindustrie u. als Schmier- u. Schneidölemulsion, ferner als Spritzfl. in der Schädlingsbekämpfung. Das Öl entsteht bei der Behandlung von Petroleumöl mit H_2SO_4 , wobei eine wesentliche Menge von öllösl. Mahogany-sulfonsäuren in Form ihrer Salze in dem Öl gelöst bleibt. — 1000 gal. eines mit H_2SO_4 behandelten Petroleumöles werden durch Absitzenlassen oder Schleudern von dem Schlamm befreit u. danach mit 20 lbs. Diatomeenerde bei 30° ca. 15 Min. verrührt. Man läßt $\frac{1}{2}$ Stde. absitzen u. filtriert das Öl in einer Filterpresse. Danach wird durch das Öl ca. 1 Stde. Luft hindurchgeblasen, wobei das freie SO_2 mitgeführt wird, u. mit 10%ig. wss. NaOH neutralisiert. Schließlich wird das Öl durch Erhitzen auf 110° entwässert. Es enthält in 100 cem ca. 5 g Mahoganyseifen. Mit W. gibt das Öl eine stabile Emulsion. (A. P. 2 388 677 vom 26/12. 1940, ausg. 13/11. 1945.) M. F. MÜLLER. 8231

Elliott A. Evans, *Lubricating and allied oils*. 3rd ed. revised. London: Chapman & Hall Ltd. 1945. (210 S. m. 39 Abb.) s. 15. —

XXI. Leder. Gerbstoffe.

Joseph R. Kanagy, Arbella M. Charles, Edward Abrams und Rees F. Tener, *Die Einwirkungen von Schimmel auf pflanzlich gegerbtes Riemenleder*. Sieben halbe Kernstücke pflanzliches Riemenleder wurden nach besonderem Schema aufgeteilt u. die Abschnitte unter Verhältnissen, die für Schimmelwachstum günstig sind, entweder in den Boden so vergraben, daß noch $\frac{1}{3}$ der Länge aus dem Boden herausragte, oder in einem Tropenraum oder einer feuchten Kammer aufbewahrt. Für die Verss. in der feuchten Kammer erhielten die Leder teilweise keine u. teilweise geringe Zusätze an p-Nitrophenol oder Pentachlorphenol. Die Leder wurden vor Beginn u. nach 4, 8 u. 12 Wochen Lagerung untersucht. Schimmelwachstum wirkt sich in der chem. Zus. in einer Verminderung an Fett, Wasserlöslichem (Gerbstoff u. Nichtgerbstoff) u. Glucose aus. Bei der physikal. Unters. führt Schimmelwachstum zu einer Versteifung, einer Verminderung der Zugfestigkeit u. Bruchdehnung u. einer Neigung zum Narbenplatzen. Eine merkliche Zerstörung von Hautsubstanz ist nicht feststellbar. Die Schimmelpilze greifen das Fett an, wie u. a. aus der Abnahme der VZ. hervorgeht. Leder, das mit einem Gemisch von p-Nitrophenol u. Pentachlorphenol behandelt war, zeigt nach 12 Wochen noch keinen Schimmel. (J. Res. nat. Bur. Standards 36. 441—54. Mai 1946.) GIERTH. 8340

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Gerbstoffe* erhält man dadurch, daß man mit Hilfe von Mitteln, die Kerne zu binden vermögen, bes. aliphat. Aldehyde, Naphtholsulfonsäuren mit mehrwertigen Phenolen kondensiert, deren Oxygruppen sich nicht in o-Stellung zueinander befinden, oder mit Kondensationsprodd. aus Verbb., die Kerne zu binden vermögen, u. mehrwertigen Phenolen (die in diesem Falle Oxygruppen in o-Stellung enthalten können), oder schließlich mit Kondensationsprodd. aus Verbb., die Kerne zu binden vermögen, mehrwertigen Phenolen u. Harnstoff, seinen Homologen oder Substitutionsprodd. kondensiert. — Die erhaltenen Prodd. besitzen eine bemerkenswerte Gerbwirkg. u. können vollständig oder mindestens zum Teil pflanzliche Gerbstoffe ersetzen. — Man erhitzt 144 (Gewichtsteile) 2-Naphthol bei 115—120° mit 129 konz. H_2SO_4 , versetzt nach dem Verdünnen mit 265 W., die entstandene Naphtholsulfonsäurelsg. (I) mit 220 Resorcin u. trägt in das Gemisch bei 30—35° 165 30%ig. wss. Formaldehyd (II) ein. Man rührt das Gemisch, bis der Formaldehyd verbraucht ist, neutralisiert mit Ammoniak u. stellt den gewünschten pH -Wert mit einer organ. Säure (Ameisen-, Essig-, Glykol- oder Milchsäure) ein. — Zu 220 Brenzcatechin gibt man 200 W., 100 30%ig. II u. 2 konz. H_2SO_4 , erhitzt 1 Std. unter Rückfluß, versetzt dann mit I u. in kleinen Anteilen mit 130 30%ig. II. Die Temp. steigt auf ca. 30—40°. Man erhitzt dann noch 1 Std. auf 90—95°, bis der II-Geruch verschwunden ist, neutralisiert mit Ammoniak u. säuert mit Ameisensäure an. — Man mischt 88 Resorcin mit 48 Harnstoff u. trägt dieses Gemisch in 50 30%ig. II, dem einige Tropfen konz. HCl zugegeben worden sind, ein. Man rührt das Gemisch bei 35°, bis es durchsichtig geworden u. der II verbraucht worden ist.

oxazol-(1-dodecyl-2.5-dimethyl-3-pyrrol)-dimethincyaninjodid, orangefarbene Kristalle, F. 206 bis 207° (Zers.). In analoger Weise werden dargestellt: (3-Äthyl-2-benzthiazol)-(1-dodecyl-2.5-dimethyl-3-pyrrol)-dimethincyanin-p-toluolsulfonat, zinnoberrote Kristalle, F. 181 bis 182° (Zers.); (1-Methyl-2-quinolin)-(1-dodecyl-2.5-dimethyl-3-pyrrol)-dimethincyanin-p-toluolsulfonat, rote Kristalle, F. 163—165° (Zers.); 3-[3-(3-Äthyl-2(3)-benzoxazolyliden)-äthyliden]-2-methylindolenin-HJ, braune Kristalle, F. 287°; 3-[3-(3-Äthyl-2(3)-benzthiazolyliden)-äthyliden]-2-methylindolenin, rote Kristalle, F. 290—292°; (3-Äthyl-2-benzoxazol)-(1-äthyl-3-indol)-dimethincyaninjodid, orangefarbene Kristalle, F. 247—249°; 3-[3-(3-Äthyl-2(3)-benzoxazolyliden)-äthyliden]-2-hexylindolenin-HJ, braune Kristalle, F. 272—274°; (3-Äthyl-2-benzoxazol)-(1.2-dimethyl-3-indol)-dimethincyaninjodid, orangefarbene Kristalle, F. 264—265° (Zers.); (3-Äthyl-2-benzoxazol)-(2.5-dimethyl-1-phenyl-3-pyrrol)-dimethincyaninjodid, F. 249 bis 251°; (1-Benzyl-2.5-dimethyl-3-pyrrol)-(3-äthyl-2-benzoxazol)-dimethincyaninjodid, braune Kristalle, F. 219—221°; (3-Äthyl-2-benzoxazol)-(1-p-methoxyphenyl-2.5-dimethyl-3-pyrrol)-dimethincyaninjodid, braune Kristalle, F. 214—215°; [(1-Octadecyl)-(1-cetyl)-2.5-dimethyl-3-pyrrol)-(3-äthyl-2-benzoxazol)-dimethincyaninjodid, braune Kristalle, F. 180 bis 183° (Zers.); (1-p-Dimethylaminophenyl-2.5-dimethyl-3-pyrrol)-(3-äthyl-2-benzoxazol)-dimethincyaninjodid, braune Kristalle, F. 264—266°; [3-(β-Oxyäthyl-2-benzthiazol)-(1-dodecyl-2.5-dimethyl-3-pyrrol)-dimethincyaninbromid, braune Kristalle, F. 234—235°; (3-Äthyl-2-benzoxazol)-(2-phenyl-1-pyrrocolin)-dimethincyaninjodid, rote Kristalle, F. 204—205°; (3-Äthyl-2-benzoxazol)-(2-methyl-1-pyrrocolin)-dimethincyaninjodid, grüne Kristalle, F. 245 bis 246° (Zers.); (3-Äthyl-2-benzoxazol)-(1-β-methoxymethyl-2.5-dimethyl-3-pyrrol)-dimethincyaninjodid, braune Kristalle, F. 219—221°; (3-Äthyl-2-benzoxazol)-(2.5-dimethyl-1-tetrahydrofurfuryl-3-pyrrol)-dimethincyaninjodid, braune Kristalle, F. 250—251° (Zers.); (3-Äthyl-2-benzoxazol)-(1-cyclohexyl-2.5-dimethyl-3-pyrrol)-dimethincyaninjodid, orangefarbene Kristalle, F. 250—252° (Zers.); (3-Carbäthoxy-2.5-dimethyl-3-pyrrol)-(3-äthyl-2-benzoxazol)-dimethincyaninjodid, gelbe Kristalle, F. 226—227° (Zers.); (3-Äthyl-2-benzoxazol)-(2.5-dimethyl-1-pyrrocolin)-dimethincyaninjodid, rotgrüne Kristalle, F. 266—267° (Zers.); (1-Lauryl-2.5-dimethyl-3-pyrrol)-(1.3.3-trimethyl-2-indol)-dimethincyaninjodid, rote Kristalle, F. 283—285° (Zers.); 3-[4-(3-Äthyl-2(3)-benzothiazolyliden)-2-butylyliden]-methylindolenin-HBr, blaue Kristalle, F. 269—270° (Zers.); (3-Äthyl-5-benzothiazol)-(2-phenyl-1-pyrrocolin)-tetramethincyaninchlorid, grüne Kristalle, F. 257—259°; (3-Äthyl-2-benzoxazol)-(2-methyl-1-pyrrocolin)-tetramethincyaninjodid, grüne Kristalle, F. 247—250° (Zers.); (3-Äthyl-2-benzthiazol)-(2.3-dimethyl-1-pyrrocolin)-tetramethincyanin-p-toluolsulfonat, grüne Kristalle, F. 272—273°; 3-[1-Äthyl-2(1)-β-naphthothiazolyliden)-äthyliden]-2-methylindolenin-HCl, rote Kristalle, F. 258—260° (Zers.) u. 3-[3-(3-Lauryl-2(3)-benzothiazolyliden)-äthyliden]-2-methylindolenin-HJ, grüne Kristalle, F. 219—220°. Von jedem Farbstoff wird die Darst. ausführlich beschrieben u. die Strukturformel angegeben. (A. P. 2 409 612 vom 15/8. 1941, ausg. 22/10. 1946. E. Prior. 17/2. 1939.)

KALIX. 8613

* **Canadian Kodak Ltd.**, übert. von: **Louis M. Minsk**, **Walter J. Weyerts** und **Wendell H. McDowell**, Kopieren von nassen Negativen. Der verwendete Film besteht über der lichtempfindlichen Schicht noch eine solche eines Copolymers aus Methacrylsäure u. einem Alkylmethacrylat, das in W. unlösl., für alkal. photograph. Behandlungsbäder jedoch durchlässig ist, z. B. eine solche aus α-Methylmethacrylat. (Can. P. 432 945, ausg. 5/2. 1945.)

KALIX. 8625

Burt L. Berry, San Francisco, Calif., übert. von: **Burt L. Berry**, **Victorsville, Calif.**, und **Lyle B. Youngdahl**, San Francisco, Calif., V. St. A., Herstellung von Halbtonkopien. Die Tonabstufung der Kopie wird dadurch verbessert, daß für die Lichter außer der Belichtung durch den Raster eine Zusatzbelichtung mit einer Fluoreszenzschicht vorgenommen wird, so daß punktfreie Spitzlichter entstehen. Diese wird so ausgeführt, daß die lichtempfindliche Schicht mit einer Lsg. von fluoreszierenden Stoffen getränkt oder mit einer Schicht überzogen wird, die aus einer Suspension solcher Stoffe hergestellt worden ist. Hierfür kommen bes. die Sulfide von Ba, Ca u. Se, sowie Thioflavin, Eosin u. Anthracen in Frage. Die Zusatzbelichtung wird gleichzeitig mit oder getrennt von der n. Belichtung ausgeführt. Zur Anregung der Fluoreszenz werden Kathodenstrahlen, Röntgenstrahlen, UV-Licht von $\lambda = 3500\text{—}4500\text{ \AA}$ oder eine ähnliche Lichtart verwendet. (A. P. 2 395 986 vom 2/7. 1941, ausg. 5/3. 1946.)

KALIX. 8625

Ernst Opplinger, Zofingen, Schweiz, Schnelltrocknung von photographischen Aufnahmen und Kopien auf Film und Papier. Nach Beendigung der Naßbehandlung werden die Bilder ein oder mehrere Male zwischen Walzen hindurchgeführt, die die Hauptmenge des W. aus Schicht u. Schichtträger auspressen, so daß nur eine ganze kurze Nachrocknung mit einem Luftstrom erforderlich ist. Die Trocknung kann weiter beschleunigt werden, wenn eine der Walzen erwärmt wird oder die Bilder vor dem Pressen kurz mit A. angefeuchtet werden. (Schwz. P. 243 119 vom 3/5. 1945, ausg. 2/12. 1946.)

KALIX. 8625

* Kodak Ltd., übert. von: George Ehrenfried, *Farbige photographische Bilder*. In einer gleichmäßig gefärbten Schicht, die ein photograph. erzeugtes Silberbild enthält, wird das letztere wieder halogeniert. Dann wird das Halogensilber mit einem Reduktionsmittel behandelt, das gleichzeitig den Farbstoff an den Stellen zerstört, an denen Ag entsteht. (E. P. 564 446, ausg. 28/9. 1945.) KALIX. 8631

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Beseitigung von Purpurfarbstichen bei der farbigen Entwicklung*, die durch Reaktionsprodd. der oxydierenden Kondensation von Dialkylaminoanilinen, z. B. mit Pyrazolonen oder Isoxazolonen, hervorgerufen sind, ist durch Behandlung der Mehrfarbenderbilder zuerst mit starken Mineralsäuren u. anschließenden alkal. Bädern möglich. In der sauren Lsg. (I) werden alle Farbtöne ganz oder fast ausgebleicht, im alkal. Bade (II) erscheinen dann die Purpurtöne nur abgeschwächt wieder, die anderen dagegen in voller Stärke. Für I werden wss. Lsgg. von H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , H_3PO_3 , von sauren Salzen, wie Hydrzinsulfat, oder von starken organ. Säuren, wie Pikrin- oder Trichloressigsäure, verwendet, für II wss. Lsgg. von Alkalihydroxyden u. Carbonaten oder von Borax. (Schwz. P. 235 051 vom 12/4. 1943, ausg. 1/3. 1945. D. Prior. 15/4. 1942.) KALIX. 8631

Fritz Noack, Berlin, *Subtraktiver Doppelschicht-Dreifarbenpositivfilm mit Schwarzteibild*. Farbbilder von erhöhter physiol. Schärfenwrkg. werden erhalten, wenn man an Stelle des bisherigen Blaubildes ein Rotbild gemeinsam mit dem Schwarzbild auf der der Lichtquelle zugewandten Seite des Doppelschichtfilms erzeugt, während auf der dem Objektiv zugewandten Seite das Blaubild u. das Gelbbild angebracht werden, da das Rotbild auf der Netzhaut nur sehr geringe Schärfeverluste erleidet u. außerdem infolge der größeren Wellenlänge beim Durchgang durch den Schichtträger geringere Streuung erfährt als das Blaubild. (Schwz. P. 237 196 vom 9/9. 1943, ausg. 1/8. 1945. D. Prior. 11/9. 1942.) KALIX. 8631

Eastman Kodak Co., übert. von: Leroy M. Dearing, Rochester, N. Y., V. St. A., *Farbkorrektur bei Mehrschichtmaterial*. Das Material enthält 3 Halogensilberschichten, die für Rot, Grün u. Blau empfindlich sind, außerdem eine Maskenschicht aus Halogensilber, die für eine Farbe mit einer Wellenlänge kleiner als Blau empfindlich ist. Die Maskenschicht kann unabhängig von den übrigen farbig entwickelt werden, indem man z. B. nur ihr einen Farbkuppler zusetzt, wenn die übrigen keinen solchen enthalten, u. die umgekehrt frei von Farbkupplern ist, wenn die anderen damit versehen sind. Im allg. macht man die Maskenschicht rotempfindlich u. entwickelt sie in einem violettstichigen oder neutralen Grau. Hierdurch werden bes. diejenigen Farbverfärbungen ausgeglichen, die durch Überlappungen in den Empfindlichkeitsbereichen der übrigen Schichten entstehen. (A. P. 2 393 756 vom 6/3. 1942, ausg. 29/1. 1946.) KALIX. 8631

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt/Main, *Farbgebende Entwicklung*. Außer der Entwicklersubstanz wird der Entwicklerlsg. polymeres Methylendicyanid (Malonitril) (I) zugegeben. Der dabei entstehende Farbstoff ist weniger wasserlös. u. weniger gelbstichig als der mit der monomeren Verbb. erzeugte Farbstoff. Ein Entwickler enthält z. B. 1 g I + 5 cm³ 20% ig. NaOH + 20 cm³ Methanol, 1 g Na_2SO_3 u. 3 g p-Aminodimethylanilin in 1 Liter 5% ig. Sodalsg. u. gibt einen purpurroten Farbstoff mit einem Absorptionsmaximum bei ca. 530 m μ u. steilen Flanken der Absorptionskurve. (Schwz. P. 240 810 vom 6/12. 1944, ausg. 1/6. 1946. D. Prior. 6/12. 1943.) KALIX. 8631

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt/Main, *Beseitigung von Farbstichen, die durch Indophenolfarbstoffe hervorgerufen worden sind*. Blaustichig entwickelte Bilder können durch Behandlung mit alkal. Lsgg. von Verbb., die akt. CH_2 -Gruppen enthalten, irreversibel von dieser Farbverfälschung befreit werden, wobei in manchen Fällen die Farbnuance nur nach Grün verschoben wird. Die bei der üblichen Farbtent. erzeugten gelben Farbstoffe werden von den genannten Verbb. nicht angegriffen, die roten nur sehr langsam. Verwendbar sind z. B.: Acetessigester, Acetessiganilid, Benzoylessiganilid, Benzoylacetone, Phenylmethylpyrazolon, Cyanacetanilid u. andere. (Schwz. P. 235 050 vom 30/3. 1943, ausg. 1/3. 1945. D. Prior. 15/4. 1942.) KALIX. 8631

Wilhelm Pleyer, Zürich, Schweiz, *Herstellung dreifarbigter Aufsichtsbilder*. Ein mehrfarbig entwickeltes, zweiseitig beschichtetes Diapositiv wird in ein 2 von den 3 Grundfarben aufweisendes Zweifarbenpositiv umgewandelt u. dieses auf ein drittes Grundfarbe enthaltendes photograph. hergestelltes Papierbild aufgelegt. Die Erzeugung der Teilbilder kann auf verschied. Weise erfolgen. Man zieht z. B. vom Dreifarbenpositiv unter Vorschaltung von Komplementärfarbenfiltern auf panchromat. Material 3 Schwarzweißnegative, kopiert 2 davon auf eine zweiseitig beschichtete durchsichtige Folie mit Lichtisolierzwischenschicht u. verwandelt diese Kopien nach bekannten Verf. (z. B. Beizfarben- oder Bichromatverf.) in Farbstoffbilder, z. B. Blau u. Rot. Das gelbe Papierbild kann dann z. B. mit Hilfe einer Gerbschichtfolie gewonnen werden. (Schwz. P. 243 356 vom 15/1. 1945, ausg. 16/12. 1946.) KALIX. 8631

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt/Main, *Kopieren komplementärfarbiger subtraktiver Negative auf Mehrschichtpositivmaterial*. Eine richtige Wiedergabe von Gelb im Positiv erhält man nur, wenn ein Negativaufnahmestoff verwendet wird, bei dem die Lage der Absorptionsmaxima, bes. des Purpurfarbstoffs, gegenüber der im Positiv nach größeren Wellenlängen hin etwas verschoben ist, z. B. um 15–30 μ . Damit hierdurch nicht das rote Teilbild des Positivs beeinträchtigt wird, wird zweckmäßig auch die Blaugrünabsorption etwas ins langwellige Gebiet verschoben. Die Sensibilisierungsmaxima des Positivmaterials müssen dabei mit den Absorptionsmaxima der Negativbildfarbstoffe zusammenfallen. Das Negativ hat z. B. folgende Absorptionsmaxima: für Purpur bei 550 bis 570 μ , für Blaugrün bei 690–710 μ , für Gelb bei 440–460 μ , das ihm entsprechende Positivmaterial: für Purpur bei 525 μ , für Blaugrün bei 640–660 μ , für Gelb bei 430 μ . Auch bei nichtkomplementärer Anordnung der Farbstoffe (z. B. nach F. P. 828 502) kann dieses Korrekturverf. sinngemäß angewandt werden. (Schwz. P. 237 798 vom 18/9. 1943, ausg. 1/9. 1945. D. Prior. 9/10. 1942.) KALIX. 8631

Eastman Kodak Co., übert. von: A. C. Yule, Rochester, N. Y., V. St. A., *Maske für Farbkorrekturen beim Kopieren mehrfarbiger Bilder*. Die Maske besteht aus mehreren farbenempfindlichen Halogensilberschichten auf einem gemeinsamen Träger, die verschied. sensibilisatoren u. Farbkuppler enthalten. Es wird z. B. eine Kombination angewandt, bei der eine Schicht grünempfindlich ist u. einen Farbkuppler für Gelbgrün enthält u. die zweite rottempfindlich u. mit einem Farbkuppler für Blau versehen ist. Die rottempfindliche Schicht kann auch in 2 Schichten zerlegt werden, deren Sensibilisierung gleich ist, die jedoch verschied. Farbkuppler, z. B. einen solchen für Blau u. einen solchen für Violett, enthalten. Die γ -Werte der einzelnen lichtempfindlichen Schichten können gleich oder verschied. sein. (A. P. 2 367 551 vom 1/4. 1942, ausg. 16/1. 1945.) KALIX. 8631

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt/Main, *Film für Bildtonkopien*. Der Film enthält 2 lichtempfindliche Schichten, von denen die eine nur für langwelliges Licht empfindlich ist u. blauschwarze Kopien ergibt, sie wird für das Bild benutzt. Die zweite ist nur für kurzwelliges Licht empfindlich u. sehr feinkörnig, darauf wird die Tonspur kopiert. Die Differenzierung der spektralen Empfindlichkeiten kann durch Sensibilisierung u. Filterschichten verbessert werden, jedoch ist die Einw. des kurzwelligen Lichts auf die Bildschicht nicht nachteilig, da sie nur in den Schattenstellen auftritt u. dort den schwarzen Bildton nicht sichtbar verändern kann. (Schwz. P. 237 195 vom 4/12. 1942, ausg. 1/8. 1945. D. Prior. 20/12. 1941.) KALIX. 8637

Färberei und Appretur G. m. b. H. Schusterinsal, Weil/Rhein, Baden, *Übertragung einer Mustervorlage auf Druckschablonen für Rahmendruck*. Als Vorlage wird ein Muster benutzt, das nur einen Bruchteil der Größe der endgültigen Schablone darstellt. Dieses wird mit Hilfe einer Addierkopiermaschine photograph. auf die Schablone übertragen. Beim Entwickeln werden die unbelichteten Stellen ausgewaschen u. die stehenbleibenden belichteten Stellen noch bes. gehärtet. (Schwz. P. 236 783 vom 27/11. 1937, ausg. 2/7. 1945. D. Prior. 20/1. 1937.) KALIX. 8645

Wm. C. Toland Trust, übert. von: Wm. C. Toland und Ellis Bassist, Brookline, Mass., V. St. A., *Flachdruckplatten*. Auf einer festen Unterlage wird eine Schicht aus einem in W. unlösl., aber in W. gut quellfähigem Polyvinylalkohol aufgetragen u. mit einer lichtempfindlichen Schicht aus Gelatine u. Halogensilber bedeckt. Dann wird diese unter einem Negativ belichtet, entwickelt u. fixiert u. die Schichtenkombination anschließend mit einer Ammonbichromatlg. behandelt, wodurch sie in der Umgebung des entwickelten Ag gehärtet u. nicht mehr in W. quellbar wird; außerdem wird das Ag dabei in Chromat umgewandelt. Schließlich wird mit Fettfarbe eingewalzt u. die unbelichteten Teile der Schicht entfernt, so daß die wasserannahmenden Teile des Polyvinyluntergrundes freigelegt werden. (A. P. 2 373 357 vom 21/11. 1941, ausg. 10/4. 1945.) KALIX. 8645

Alien Property Custodian, übert. von: Fritz Hausleiter, München, *Flachdruckplatte*. Auf eine polierte Cu-Platte wird mit Fettfarbe ein Bild übertragen u. die nicht eingefärbten Teile werden vernickelt. Dann wird mit einer Lsg. geätzt, in der außer den üblichen Ätzmitteln auch *Flotationsmittel* vorhanden sind. Eine solche Lsg. enthält z. B. im Liter: 10–100 g K-Hydroferrocyanid, 2–8 g KOH, 1–4 g eines Xanthats u. 1–2 g eines leicht emulgierbaren Öls. Dadurch werden die Ni-Teile der Platte stärker fettabstoßend gemacht, u. diese Wrkg. hält während des Drucks an länger an. Ätzung u. Behandlung mit Flotationsmitteln können auch getrennt voneinander u. in beliebiger Reihenfolge vorgenommen werden. Verwendet man Zn als Bildmetall u. Ni für die Nichtbildstellen, so ätzt man mit einem Bad, das im Liter 10–100 g Na-Ferrocyanid, 2–8 g Oxalsäure, 1–10 g Diphenylthioharnstoff u. 0,1% emulgierbares Öl enthält. Bei Verwendung von Cu-Platten u. von Fe als Metall für die wasserannahmenden Stellen ätzt man mit einer Lsg., die im Liter 10–100 g NH₄CNS, 1–4 g K-Xanthat u. 0,1% emulgierbares Öl enthält. (A. P. 2 369 567 vom 10/9. 1940, ausg. 13/2. 1945. D. Prior. 14/9. 1939.) KALIX. 8645