

# CHEMISCHES ZENTRALBLATT

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM  
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE

GEGRÜNDET 1830

HERAUSGEBER: PROF. DR. MAXIMILIAN PFLÜCKE

## 1946

117. JAHRGANG

II. HALBJAHR · BAND 5

SEITE 1—596

AKADEMIE-VERLAG GMBH · BERLIN 1955

# Periodica Chimica

Verzeichnis

der im Chemischen Zentralblatt referierten Zeitschriften

**Zweite, neu bearbeitete Auflage**

Herausgegeben von

Prof. Dr. MAXIMILIAN PFLÜCKE und ALICE HAWELEK

Die in den Kreisen der Bibliothekare und Bibliographen bestens bekannten „Periodica Chimica“ sind in 2. Auflage im August 1952 erschienen. Diese Bibliographie der chemischen Zeitschriften stellt eine Übersicht dar über die in- und ausländischen Zeitschriften, die laufend und erschöpfend vom Chemischen Zentralblatt referiert werden. Die „Periodica Chimica“ enthalten ca. 5000 Titelangaben, darunter ca. 400 sowjetische.

Neben den vollständigen Titeln sind die genormten Titelabkürzungen, so wie sie im Schlußzitat von Referaten und in Originalzeitschriften Verwendung finden, angegeben.

Außer den Angaben über den derzeitigen und früheren Verlag wird die Entwicklung der Zeitschrift hinsichtlich ihres Titels seit 1930 kurz dargelegt. Der Zusammenschluß verschiedener Zeitschriften oder ihre Auflösung in einzelne Teile wird genetisch auf Grund authentischer Unterlagen angegeben. Dies erleichtert die Zitierung der Zeitschriften, die im Laufe der letzten Jahre dadurch besonders erschwert wurde, daß die Verleger und Verlagsunternehmungen ohne Rücksicht auf Dokumentationsforderungen den Titel ihrer Zeitschrift oft mehrmals je nach den Zeitumständen geändert hatten.

Die „Periodica Chimica“ werden den Bibliothekaren und den an der chemischen Literatur interessierten Wissenschaftlern ein willkommenes Hilfsmittel für ihre literarischen Recherchen sein. Die Benutzung dieser Zeitschriften-Zusammenstellung erspart nicht nur eine erhebliche Sucharbeit, sondern macht auch Rückfragen bibliographischer Art überflüssig.

Im besonderen dürften die wissenschaftlichen Autoren bei der Zitierung und Behandlung wissenschaftlich-chemischer Zeitschriften einen zuverlässigen Wegweiser in der „Periodica Chimica“ finden!

X und 411 Seiten · 1952 · in Kunstleder DM 35,—

AKADEMIE-VERLAG GMBH · BERLIN  
VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM/BERGSTRASSE

1200

# CHEMISCHES ZENTRALBLATT

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM  
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE

GEGRÜNDET 1830  
21081259

HERAUSGEBER: PROF. DR. MAXIMILIAN PFLÜCKE

## 1946

117. JAHRGANG

II. HALBJAHR · BAND 5

SEITE 1—696

AKADEMIE-VERLAG GMBH · BERLIN 1955



P. 52/46/5

P. 88/61

Herausgeber und verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19, Fernsprecher: 42 55 71. Verlag: Akademie-Verlag GmbH., Berlin W 8, Mohrenstraße 39; Fernsprecher: 20 03 86, Postscheckkonto Berlin 350 21. Bestell- und Verlagsnummer dieses Bandes: 1007/117/II-Bd. 5. Preis DM 58,—. Satz und Druck: Buchdruckerei Frankenstein GmbH., Leipzig, III-18-127. Veröffentlicht unter der Lizenznummer: 202-100/220/54. Printed in Germany.

## Geschichte. Unterricht.

**J. Velíšek**, Prof. Dr. Jiří Baborovský 70 Jahre alt. Würdigung seiner Tätigkeit als Vertreter der physikal. Chemie an der TH Brünn. (Chem. Listy Vědu Průmysl 39. 33—34. 10/10. 45.) STEINER. 1

**V. Hovorka**, Zum 70. Geburtstag von Prof. Ph. Dr. Emil Švagr. Würdigung seiner wissenschaftlichen Leistungen auf dem Gebiete der gerichtlichen Chemie. (Chem. Listy Vědu Průmysl 39. 93—95. 10/12. 1945.) STEINER. 1

**Eric K. Rideal**, John Keith Roberts 1897—1944. Leben u. Arbeiten des in Melbourne geborenen, in England tätig gewesenen Physikers („Wärme u. Thermodynamik“, Molekularadsorption). (J. chem. Soc. [London] 1945. 74. Jan./Apr.) BLUMRICH. 1

**James G. Fife**, Henry Julius Salomon Sand, 1873—1944. Nachruf auf den bedeutenden Elektrochemiker (geboren in Dundee, studierte in Dresden u. Zürich), der von 1914 bis 1938 in Nottingham wirkte u. 1944 dort starb. — 47 Veröffentlichungen, vorwiegend über Elektrolyse u. Elektroanalyse. (J. chem. Soc. [London] 1945. 75. Jan./Apr.) BLUMRICH. 1

**H. J. T. Ellingham**, James Netherwood Sugden 1894—1944. Biograph. Daten über den in Silsden, Yorks., geborenen Chemiker u. Lehrer, der 1944 in London bei einem Bombenangriff umkam. Er arbeitete im 1. Weltkrieg über Kampfstoffe u. Trinkwasserreinigung für die Wehrmacht u. lehrte am Royal College of Science in London. — Arbeiten über Hydratationszahlen. (J. chem. Soc. [London] 1945. 75—77. Jan./Apr.) BLUMRICH. 1

**Jaroslav Milbauer**, Betrachtung über eine schwindende chemische Generation. Histor. Rückblick auf eine Reihe tschech. u. deutschböhmer. Chemiker des 19. u. der ersten Jahre des 20. Jahrhunderts. (Sborník Masarykovy Akad. Práce 22. 319—52. 1948.) STAHL. 2

**Rufus Mather Bagg**, Geologische Beiträge zum menschlichen Fortschritt. I. Mitt. Kurzer Überblick über die Bedeutung der Geologie im Altertum u. Hinweise auf die Beziehungen zu den Nachbarwissenschaften. (Trans. Wisconsin Acad. Sci., Arts Letters 35. 247—273. 1943.) RÖSING. 2

**Kálmán Mérei**, Einige neue chemische Vortragsexperimente, Apparate und Demonstrationsmethoden. Es werden Experimente über Flammenfärbung, die Größe der Moll., das GAY-LUSSACSsche Gesetz, die therm. Dissoziation von  $NH_4Cl$ , die  $H_2SO_4$ -Darst., sowie Best. des Verbindungsgewichtes u. den  $O_2$ - u.  $CO_2$ -Geh. der atmosphär. Luft beschrieben. (Magyar. Chem. Folyóirat [Ung. Z. Chem.] 50. 81—89. Mai/Juni 1944. Budapest, Handelsmittelschule, Chem. Labor.) STAHL. 6

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**V. Martinet und Jos. Martinet**, Die Entwicklung des Begriffes des chemischen Individuums. An zahlreichen Beispielen von Kristallstrukturen verschiedener organ. u. anorgan. Substanzen wird auf das Wesen der festen kristallisierten Materie eingegangen, u. zwar unter besonderer Betonung der Rolle, die die chem. Bindung dabei spielt u. dadurch die physikal. Eigg. der Stoffe beeinflusst. (Ann. Guéhard-Séverine 18/19. 293—315. 1942/1943. Besançon.) ZEDLITZ. 10

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

**R. Kronig**, Eine ergänzende Bedingung in der Heisenbergschen Theorie der Elementarteilchen. Zu den von HEISENBERG aufgestellten Bedingungen für die weitere Entw. u. die möglichen Veränderungen der Quantentheorie wird darauf hingewiesen, daß aus den Teilchen-Streuprozessen weitere einschränkende Bedingungen folgen würden. (Physica 12. 543—44. Nov. 1946. Delft, Niederlande, TH, Labor. für Techn. Physik.) W. SCHÄFER. 80

**Shuichi Kusaka**, Anwendung der neuen Diracschen Feldtheorie auf die Berechnung von Matrixelementen höherer Ordnung. DIRACS neue Meth., die Divergenzen in den Feldtheorien zu beseitigen, wird auf die Berechnung von Matrixelementen höherer Ordnung angewendet, die in der gewöhnlichen Theorie divergieren. Für ein mit geladenen Teilchen in Wechselwrg. stehendes elektromagnet. Feld verschwinden alle diese Matrixelemente u. somit stimmt diese Theorie mit der Theorie der Strahlungsdämpfung von HETTLER, WILSON u. anderen überein. Für alle Arten von Mesonenfeldern, die mit Nucleonen

reagieren, gibt die DIRACsche Theorie endliche, nicht verschwindende Werte der Matrixelemente höherer Ordnung u. stimmt daher nicht mit der üblichen Theorie der Strahlungsdämpfung überein. Darüber hinaus sind diese Matrixelemente für nichtrelativist. Energien von derselben Größenordnung wie das Matrixelement niedrigster Ordnung u. werden wesentlich größer für höhere Energien. Daher kann die Störungstheorie für die Behandlung dieser Probleme nicht verwendet werden. (Physic. Rev. [2] 64. 379. Dez. 1943. Smith College, New England.) WEISS 80

**J. G. Beckerley**, *Entwicklung der Wellenfunktionen positiver Energie im Coulombschen Feld nach Potenzen der Energie*. Die nicht relativist. Wellenfunktion (in sphär. Polarkoordinaten) für ein geladenes Teilchen im COULOMBSchen Feld wird durch Entw. des radialen Teiles nach Potenzen der Energie in eine für Teilchen mit geringer positiver Energie geeignete Form gebracht. Die Koeff. der Entw. sind Funktionen der radialen Koordinate u. sind ident. mit BESSEL-Funktionen. (Physic. Rev. [2] 67. 11—14. 1/15. 1. 1945. New York, Columbia Univ.) A. KUNZE. 80

**F. C. Auluck**, *Energiestufen eines künstlich begrenzten linearen Oscillators*. Entgegen der üblichen Behandlung wird der eindimensionale Oscillator in einen unendlich hohen u. steilen Potentialtopf eingeschlossen, d. h. die Wellenfunktion muß bereits in endlicher Entfernung verschwinden. Vf. berechnet die mit abnehmendem Abstand der Potentialwände stetig sich erhöhenden Energieniveaus. Es ergibt sich für den Grundzustand eine Abweichung von 5%, wenn die Entfernung dreimal so groß ist wie die klass. Amplitude des Oscillators mit der Energie  $h\nu$ . (Proc. nat. Inst. Sci. India 7. 133—40. 31/7. 1941. Lahore, Dyal Singh Coll.) WEISS. 80

—, *Pamir und Kaukasus als Untersuchungszentren für die Höhenstrahlung*. Bericht über eine sowjet. Expedition zur Unters. der Höhenstrahlung im Kaukasus u. Pamir, auf welcher in 3860 u. in 5100 m Höhe die Schauerteilchen sowie die weiche Strahlung untersucht werden. Photograph. Platten zur Registrierung von Protonenschauern wurden in 6000 m Höhe exponiert. Die Natur u. Ladung der Teilchen wurde in einem starken Magnetfeld untersucht. Bes. Messungen dienten zur Feststellung der Eigg. einer „dritten Strahlenkomponente“ u. zur Erfassung der schwereren Kerne. (Atomes 1946. 17. April.) W. SCHÄFER. 85

**Bruno Rossi**, *Einige Probleme bei der Untersuchung der Mesonen der Höhenstrahlung*. Aus dem Vergleich zwischen den Intensitäten der Elektronen u. der Mesonen wird geschlossen, daß die Annahme eines Mesonenspins von  $\frac{1}{2}$  den experimentellen Befund nicht richtig wiedergibt. Es muß angenommen werden, daß auch Mesonen mit wesentlich kürzerer Lebensdauer als  $10^{-6}$  Sek. in größeren Höhen existieren. Die Erzeugung der Mesonen geschieht nach Nebelkammermessungen wahrscheinlich durch Primäre mit einer mittleren freien Weglänge von 100 g/cm<sup>2</sup>. (Physic. Rev. [2] 70. 788. 1/15. 11. 1946. Cambridge, Mass., Mass. Inst. of Technology.) W. SCHÄFER. 85

**Marcel Schein**, *Ursprung der Mesonen der Höhenstrahlung*. Bei Registrierballon-Unters. wird gefunden, daß 18 cm Pb durchsetzende Teilchen in großer Anzahl am Gipfel der Atmosphäre (1,8 cm Hg) vorhanden sind u. daß die Mehrzahl dieser Teilchen aus Mesonen besteht, die wahrscheinlich durch prim. Protonen bei Wechselwirkungsprozessen mit den Atomkernen der atmosphär. Luft gebildet werden. Die Annahme wird dadurch nahegelegt, daß prakt. alle Mehrfachmesonen, die unter wenigen cm Paraffin beobachtet werden, durch ionisierende Strahlen erzeugt werden. Die Mehrfacherzeugung der Mesonen wird auch noch in einer Höhe entsprechend 17 cm Hg beobachtet, woraus geschlossen werden muß, daß die Mesonen auch in einer beträchtlichen Tiefe der Atmosphäre erzeugt werden. (Physic. Rev. [2] 70. 788—89. 1/15. 11. 1946. Chicago, Ill., Univ.) W. SCHÄFER. 85

**N. N. Das Gupta und P. C. Bhattacharya**, *Bestimmung der Lebensdauer des Mesons*. Zur Best. der Lebensdauer des Mesons wurden Höhenstrahlunters. durchgeführt. Nach einer tabellar. Übersicht über die bis 1940 bekannten Lebensdauerwerte ( $1,2$  bis  $6 \cdot 10^{-6}$  Sek.) werden App., Experimente u. ihre Auswertung beschrieben. Aus Messungen des Breiteneffektes u. des Zenitwinkelleffektes wird im Mittel ein Wert von  $2 \cdot 10^{-6}$  Sek. erhalten. Aus dem Zerfallsverhältnis von Elektronen zu Mesonen errechnen Vf. bei 2 verschied. Meßbreiten ( $1,8 \pm 0,3$ ) u. ( $2,0 \pm 0,2$ )  $\cdot 10^{-6}$  Sek. (Proc. nat. Inst. Sci. India 6. 713—26. 16/12. 1940. Calcutta, Univ. Coll. of Science.) E. REUBER. 85

**J. Clay und C. Levert**, *Photonen- und nichtionisierende Höhenstrahlung*. Mit einer Koinzidenzanordnung wurden die Ereignisse gezählt, bei denen ein in die Zählordnung einfallendes Teilchen in einer Pb-Schicht mindestens ein oder zwei Elektronen erzeugt, wobei zwischen nichtionisierender u. ionisierender auslösender Strahlung unterschieden wurde. Bei der nichtionisierenden schauererzeugenden Strahlung werden Photonen, die COMPTON-Elektronen erzeugen u. einen Absorptionskoeff. von  $0,29 \text{ cm}^{-1}$  Pb besitzen, u. Photonen, die zur Paarerzeugung Anlaß geben u. einen Absorptionskoeff. von  $1,05 \text{ cm}^{-1}$  Pb

besitzen, gefunden. Ihr Auftreten steht im Verhältnis 28 : 1. Es wurden ungefähr gleichviel Photonen u. ionisierende Teilchen gefunden, die die beobachteten Elektronenschauer erzeugen. Neutrale Mesonen (Neutretos) konnten außerhalb der Fehlergrenze von 6% nicht gefunden werden. Eine ausführliche Diskussion von Arbeiten anderer Autoren zum Vgl. mit den erhaltenen Ergebnissen ist angeschlossen. (Physica 12. 321—50. Amsterdam, Naturkundig Labor.)

W. SCHÄFER. 85

**Julius Tabin**, *Erzeugung von einzelnen Mesonen durch nichtionisierende Strahlung in Höhen von 10600 und 14200 ft.* Ausführliche Mitt. zu der C. 1945. II. 1137 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 66. 86—91. 1/15. 8. 1944. Chicago, Ill., Univ.) GOTTFRIED. 85

**A. Proca**, *Nichtkonservative Fundamentalteilchen.* Durch geringfügige Veränderung der DIRACschen Gleichung für das Elektron, wobei die LORENTZ-Invarianz erhalten bleibt, gelangt Vf. zu einer Gleichung, durch die ein Teilchen beschrieben wird, das spontan Energie u. Impuls ändern kann. Solche Teilchen sind nicht durch M. u. Ladung allein bestimmt, sondern erst durch die Angabe, an welchem Raum-Zeit-Punkt sie auftreten. (Nature [London] 154. 674. 25/11. 1944. London.) KIRSCHSTEIN. 90

**John Archibald Wheeler** und **Richard Phillips Feynman**, *Wechselwirkung mit dem Absorber als Mechanismus der Strahlung.* Ausführliche Darst. der Theorie, deren wesentlicher Inhalt in C. 1942. II. 2235 referiert wurde. (Rev. mod. Physics 17. 157—81. April/Juli 1945. Princeton, N. J., Univ., Palmer Phys. Labor.) GOTTFRIED. 80

**H. A. Bethe** und **J. Robert Oppenheimer**, *Strahlungsrückwirkung auf die Elektronenstreuung und die Heitlersche Theorie der Strahlungsdämpfung.* Die Rückwrkg. der Ausstrahlung auf die Streuung von Elektronen wird, ausgehend von der HEITLERSchen Theorie der Strahlungsdämpfung, die die „Ultraviolett katastrophe“ vermeidet, behandelt. Da in dieser Theorie virtuelle Prozesse nicht berücksichtigt werden, tritt die Infrarotkatastrophe wieder in Erscheinung; die Theorie liefert einen Gesamtquerschnitt für die Streuung, welcher entscheidend von den längsten Wellenlängen, die emittiert werden können, abhängt u. mit dem Korrespondenzprinzip nicht im Einklang ist. Wahrscheinlich kann nur durch eine Abänderung der heutigen Theorien, die dem Gebiet hoher Energien u. kleiner Abstände angepaßt sind, eine befriedigende Lsg. dieses einfachen Problems gefunden werden. (Physic. Rev. [2] 70. 451—58. 1/15. 10. 1946. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., u. Berkeley, Calif., Univ. of California.) SCHÖENECK. 90

**Harald Wergeland**, *Über ein Komplementaritätsverhalten bei Streuversuchen.* Ausgehend von der Streuung eines homogenen Partikelstrahls an einer starren Kugel u. den Unterss. von MASSEY u. MOHR (C. 1933. II. 1831) stellt Vf. fest, daß mit zunehmender Geschwindigkeit der Streuungsquerschnitt sich nicht der projizierten Fläche der Kugel, sondern dem doppelten dieses Wertes annähert. Dies wird auf die Unbestimmtheit der prim. Richtung zurückgeführt. Die gestreute Intensität besteht aus zwei Teilen, die denselben Strom führen: einer sphär. Welle von nach allen Richtungen gleicher Intensität u. einer eng der prim. Richtung umschriebenen Sekundärwelle, die in direkter Beziehung zum Schatten steht. (Kgl. danske Vidensk. Selsk., math. fysiske Medd. 23. Nr. 14. 1—12. 1945. Oslo.) R. K. MÜLLER. 90

**Leslie L. Foldy**, *Vielfachstreuung von Wellen.* I. Mitt. *Allgemeine Theorie der isotropen Streuung durch regellos verteilte Streuzentren.* Vf. stellt der verschiedentlich behandelten Vielfachstreuung von Korpuskeln, die auf die BOLTZMANNsche Integral-Differential-Gleichung führt, als Gegenstück eine für skalare Wellen (ohne physikal. Konkretisierung) geltende zur Seite. Diese vermeidet also die Voraussetzung, daß die Wellenlänge klein gegenüber der „mittleren freien Weglänge“ im Streumedium ist, erfaßt die Interferenzerscheinungen u. stellt damit eine gewisse Verallgemeinerung der Theorie der Korpuskelstreuung dar. Der hier ref. Aufsatz (isotrope Streuung, regellose Streuzentrenverteilung) ist zu einem großen Teil der mathemat. Fassung der „regellosen Konfiguration“ gewidmet. Anschließend werden Gleichungen abgeleitet für den Durchschnittswert der Wellenamplitude, den Mittelwert des Amplitudenquadrats u. des Energieflusses. In der Integralgleichung für die zweite dieser Größen wird die Ähnlichkeit mit der BOLTZMANNschen Gleichung deutlich. Die physikal. Interpretation der Gleichungen im Schlußteil zeigt den Zusammenhang zwischen den beobachtbaren Größen, Streukoeff., Absorptionskoeff., Extinktionskoeff. bzw. den zugehörigen Wirkungsquerschnitten der Zentren einerseits u. ihren elementaren Definitionen bzw. den Gliedern der Gleichungen andererseits. Schließlich wird der Unterschied zwischen dem Quadrat des Amplitudenmittelwerts u. dem Mittelwert des Amplitudenquadrats erörtert; es treten Glieder scheinbar inkohärenter Streuung auf, deren Erklärung, begrifflich schwierig, durch Unterscheidung zwischen der Wrkg. einer bestimmten regellosen Konfiguration u. der des (z. B. zeitlichen) Mittels aller solcher gegeben wird. — Auf die Möglichkeiten mathemat. Verallgemeinerung der Theorie wird hingewiesen. (Physic. Rev. [2] 67. 107—19. 1/15. 2. 1945. New York, N. Y., Columbia Univ.) NIEHRS. 90

**B. R. A. Nijboer**, *Streuung von Neutronen und Protonen an Protonen*. Die allg. Theorie der Streuung von RAYLEIGH wird erörtert. Die Ergebnisse werden auf die Streuung von Neutronen an Protonen u. von Protonen an Protonen angewandt. Es zeigt sich, daß für nicht zu schnelle Neutronen nur die ersten Glieder der unendlichen Summen zu berücksichtigen sind. Sie geben den Beitrag der Neutronen an, die sich mit dem Drehimpuls Null zum oder vom Proton bewegen. Für ein einfaches Modell der Wechselwirkung zwischen Neutron u. Proton kann man den Wirkungsquerschnitt in Abhängigkeit von der Energie des auffallenden Neutrons berechnen. Ebenso wird die Streuung von Protonen an Protonen berechnet. Auf diese Weise lassen sich Schlüsse über die Größe der Kernkräfte ziehen, die im einzelnen erörtert werden. Auf andere Streuvorgänge leichter Kerne wird kurz hingewiesen. (Nederl. Tijdschr. Natuurkunde 11. 21—37. Febr. 1944. Groningen, Rijksuniv., Naturkundig Labor.)

WESLY. 90

**R. G. Sachs und Julian Schwinger**, *Über die magnetischen Momente von  $^3\text{H}$  und  $^3\text{He}$* . Die Summe der Momente zweier Kerne hat eine bes. einfache Darst., falls beide durch Austausch von Neutronen u. Protonen auseinander hervorgehen. Sie hängt dann nur von der Größe der Beimischung der möglichen LS-Zustände ab.  $^3\text{H}$  u.  $^3\text{He}$  sind von besonderem Interesse, da die magnet. Momente von beiden vermutlich gemessen werden können. Die Formel für die Summe ihrer Momente wird angegeben. Es ist wahrscheinlich, daß die Grundzustände dieser Kerne vorherrschend  $^2\text{S} + ^4\text{D}$  sind u. wenn  $^4\text{D} = 5\%$  ist, beträgt  $\mu_{^3\text{H}} + \mu_{^3\text{He}} = 0,841$  Kernmagnetonen. Die Momente der einzelnen Kerne hängen von der Struktur der  $^4\text{D}$  Funktion ab. Unter Annahme einer bes. einfachen Form findet man:  $\mu_{^3\text{H}} = \mu_{\text{p}} - 2/3 (2\mu_{\text{p}} + \mu_{\text{n}} - 1/2)^4 \text{D}$ ;  $\mu_{^3\text{H}} = 2,68$  u.  $\mu_{^3\text{He}} = -1,84$ . (Physic. Rev. [2] 61. 732—33. 1/15. 6. 1942. Purdue Univ.)

HERFORTH. 95

**Tsuyoshi Okuda**, *Bestimmung der Massen von Atomen aus Massenspektren*. Mittels eines Massenspektrographen vom BAINBRIDGE-JORDANschen Typ werden nach der Doubletmeth. genaue Messungen der Isotopenmassen von C, N, Na, S, Cl, Ar, Ca, Ti, Fe u. Ni ausgeführt. Die Massen von  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{34}\text{S}$ ,  $^{40}\text{Ca}$ ,  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{61}\text{Ni}$ ,  $^{62}\text{Ni}$  u.  $^{64}\text{Ni}$  werden zum erstenmal bestimmt. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 39. Nr. 1073—77. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.] 21. Nr. 1. 1. Jan. 1942. [Ausz.: engl.]

WEIGEL. 100

**J. C. Jacobsen**, *Über den Rückstoß des Kerns beim  $\beta$ -Zerfall*. (Sitzungsbericht.) Die Energieverteilung der Rückstoßatome bei  $\beta$ -Umwandlungen radioaktiver einatomiger Gase kann bei so niedrigen Drucken, daß die freie Weglänge groß ist im Vergleich zu den Apparaturdimensionen, aus der Intensität eines elektr. Feldes, das gerade zur Fernhaltung der geladenen Rückstoßatome von den Wänden ausreicht, bestimmt werden. Bei  $^{88}\text{Kr}$  ergab sich hiernach als obere Grenze für die Rückstoßenergie  $51,5 \pm 2$  eV in Übereinstimmung mit dem der oberen Energiegrenze für das  $\beta$ -Spektrum von 2,4 MeV entsprechenden Wert von 50 eV. Durch Vergleich der auf diese Weise erhaltenen Rückstoßenergie-Verteilung mit der aus dem  $\beta$ -Spektrum zu erwartenden wird festgestellt, daß eine gleichzeitige Neutrinoemission, wahrscheinlich vorwiegend in derselben Richtung wie die der  $\beta$ -Teilchen, angenommen werden muß. (Physic. Rev. [2] 70. 789. 1/15. 11. 1946. Kopenhagen, Inst. f. theoret. Physik.)

WALTER SCHULZE. 103

**J. S. V. Allen, M. L. Pool, J. D. Kurbatov und L. L. Quill**, *Künstliche Radioaktivität von  $^{45}\text{Ti}$* . (Vgl. C. 1943. II. 102.) Die bei der Bestrahlung von Sc mit Protonen u. Deuteronen auftretende 3,08-Std.-Positronenperiode wird dem bei den Kern-Rkk.  $^{45}\text{Se}(p, n)^{45}\text{Ti}$  u.  $^{45}\text{Se}(d, 2n)^{45}\text{Ti}$  auftretenden  $^{45}\text{Ti}$  zugeschrieben. Das Ti wird in Konz. von  $10^{-15}$  g/l ohne Trägersubstanz dargestellt u. der log der Halbwertszeit von  $^{45}\text{Ti}$  gegen die Ordnungszahl aufgetragen. Die Punkte liegen nahe der von DICKSON u. KONOPINSKI (C. 1940. 302. 949) angegebenen Kurve für Kerne ohne Neutronenüberschuß u. gerader Ordnungszahl. (Physic. Rev. [2] 60. 155. 15/7. 1941. Columbus, Ohio, Ohio State Univ.)

STEIN. 103

**J. R. Downing, M. Deutsch und A. Roberts**, *Zerfallsschemata von radioaktiven Substanzen*. 3. Mitt.  $^{131}\text{J}$ . (2. vgl. C. 1942. I. 1713.) Der Zerfall des  $^{131}\text{J}$  (8 Tage), wurde mit Spektrometer und Koinzidenzmeth. untersucht. Das  $\beta$ -Strahlenspektrum ist einfach und endet bei  $0,595 \pm 0,01$  MeV. Jeder  $\beta$ -Strahl wird begleitet von zwei Kaskaden  $\gamma$ -Strahlen mit den Energien  $367 \pm 7$  u.  $80 \pm 1$  keV. Beide  $\gamma$ -Strahlen werden nur unvollständig innerlich umgewandelt, der 367 keV  $\gamma$ -Strahl in der K-Schale in 0,8% der Zerfallsprozesse. (Physic. Rev. [2] 61. 686—91. 1/15. 6. 1942. Cambridge, Mass., Inst. of Technology.)

HERFORTH. 103

**Wm. D. Urry**, *Die radioaktiven Elemente in Nichtgleichgewichtssystemen*. Bei der Verwendung radioaktiver Zerfallsreihen für geologische Altersbest. werden meist recht einfache Annahmen über den Ausgangszustand des Materials gemacht, die nur in Sonderfällen vertretbar sind. Hier wird die zeitliche Änderung der Komponenten der  $^{238}\text{U}$ -Reihe



für beliebige Anfangszus. errechnet. Berücksichtigt werden die Anteile von  $^{283}\text{U}$ ,  $\text{Io}$  und  $\text{Ra}$ . Die zeitliche Änderung des Ra-Gehaltes wird graph. aufgetragen. Für gewisse Anfangsbedingungen hat diese Kurve einen Extremwert, der immer nach 9655 Jahren erreicht wird. Für diese zahlenmäßigen Auswertungen werden für die Zerfallskonstanten die Werte:  $1,52 \cdot 10^{-10}$ ;  $8,43 \cdot 10^{-6}$  u.  $4,11 \cdot 10^{-4}$  (Jahre) $^{-1}$  benutzt. Die allgemeinen Ausdrücke gelten auch für jede andere Zerfallsreihe mit drei wesentlichen Gliedern. In einem Anhang wird die Frage der Best. des Anfangs-Radium-Geh. aus experimentellen Daten behandelt. (Amer. J. Sci. 240. 426—36. Juni 1942. Washington, D. C., Carnegie Inst., Geophys. Labor.)

E. REUBER. 103

**Lennart Simons**, *Die Energie der Atomspaltstücke bei der Spaltung von Urantrankern mit langsamen und schnellen Neutronen*. Die bei Einw. von Ra-Be-Neutronen auf eine dünne U-Schicht gebildeten Atomspaltstücke ergeben eine Energieverteilungskurve, die sowohl bei langsamen wie bei schnellen Neutronen 2 Maxima bei 60 u. 85 MeV aufweist, bei langsamen Neutronen sind die Maxima etwas flacher. Vf. erörtert die BOHR-WHEELERsche Theorie für den Spaltungsprozeß, die eine symm. Teilung erwarten läßt. Ob diese bei schnellen Neutronen wirklich vorliegt, wäre durch genauere Messungen mit photograph. Registrierung nachzuprüfen. Anscheinend wird mit langsamen Neutronen das seltenere Isotop  $^{235}\text{U}$  gespalten, mit schnellen Neutronen das häufigere Isotop  $^{238}\text{U}$ ; da das Massenverhältnis in beiden Fällen 2 : 3 ist, erhält man aber im wesentlichen die gleichen Spaltprodukte. (Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja 55. 69—75. 1946.)

R. K. MÜLLER. 103

**Walter Wahl**, *Die Anwendung der Atomchemie auf analytisch-chemische, biochemische und physiologische Probleme*. Übersicht über die Anwendung von Deuterium u. radioakt. Isotopen als Indicatoren bei der Unters. chem. u. biochem. Prozesse u. einige auf diesem Wege erzielte Ergebnisse. (Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja 54. 27—38. 1945.)

BECKMANN. 105

**George de Hevesy**, *Über Isotopenindikatoren*. Übersicht über die Anwendung von Isotopenindikatoren bei der Unters. biochem., chem. u. geolog. Vorgänge. (Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja 55. 55—68. 1946.)

BECKMANN. 105

**Julian Schwinger**, *Elektronenstrahlung bei Beschleunigern für hohe Energien*. (Sitzungsbericht.) Es wird der durch die Kreisbewegung der Elektronen im Betatron u. Synchrotron bedingte Strahlungsverlust berechnet u. für eine Teilchenenergie von  $10^9$  eV in einem Magnetfeld von  $10^4$  Gauß zu 30 keV je Umlauf gefunden. Zu der incohärenten Strahlung, deren Spektr. sich bis in das Röntgengebiet erstreckt u. die im engen Winkelbereich in der Bewegungsrichtung des Elektrons ausgestrahlt wird, tritt eine cohärente langwellige, durch die Bündelung des Elektronenstrahles bedingte Strahlung auf, die prakt. durch Metallabsorber abgeschirmt werden kann. Der Strahlungsverlust bedingt eine adiabat. Abnahme des Bahnradius der Teilchen. Wesentlich ist auch bei hohen Energien die Strahlungsdämpfung der Schwingungen, die unter bestimmten Bedingungen einen stabilisierenden Einfl. besitzt. (Physic. Rev. [2] 70. 798—99. 1/15. 11. 1946. Harvard Univ.)

STAGE. 112

**J. H. Williams, L. H. Rumbaugh und J. T. Tate**, *Beschreibung des elektrostatischen Generators von Minnesota*. Der Hochspannungsbandgenerator u. ein Ionenbeschleunigungsrohr sind in eine senkrecht montierte Druckkammer eingebaut; der Druck ist bis ca. 7 at bemessen, der Kammerdurchmesser beträgt ca. 5,5 m. Ausführung, Eigg. und Spannungs Konstanz (bis auf 1%) werden diskutiert; die maximal erreichte Spannungsgrenze beträgt zwar 4 MV, liegt aber prakt. bei 3 MV. (Rev. sci. Instruments 13. 202—07. Mai 1942. Minneapolis, Minn., Univ.-Phys. Dep.)

H. LORENZ. 112

**J. D. Craggs**, *Neuere Forschungen an Zählrohren*. Der Bericht gibt einen Überblick über die Fortschritte in der Kenntnis der Wirkungsweise von Zählrohren, die sich aus experimentellen u. theoret. Unters. in der Hauptsache seit 1938 ergeben haben. Die Ausbildg. u. das Abreißen der Entladung bei Proportional- u. Nichtproportionalzählrohr werden bes. im Hinblick auf die Wrkg. der Eigg. des Füllgases (Photoemission an der Kathode) erörtert. Weiter werden u. a. Messungen der Ansprechwahrscheinlichkeit für verschied. Strahlenarten u. die Entw. von Spezialrohren für Licht-, Röntgen- u. Neutronenstrahlen behandelt. — Etwa 90 Literaturzitate. (Rep. Progr. Physics 9. 137—57. 1942/43. Metropolitan-Vickers Electr. Co., Res. Dep.)

NIEHRS. 112

**R. B. Sawyer, E. O. Wollan, K. C. Peterson und S. Bernstein**, *Anwendung eines Neutronenspektrometers mit gekrümmtem Kristall zur Messung der Resonanzabsorption*. (Sitzungsbericht.) Vf. haben ein Neutronenspektrometer gebaut, bei dem das durch einen Cd-SOLLER-Spalt erzielte konvergente Neutronenbündel einen gekrümmten NaCl-Kristall (60 cm Krümmungsradius) durchläuft. Die Richtung der gebeugten Strahlen kann auf Bruchteile eines Grades bestimmt werden. Das Auflösungsvermögen hängt nur von der Güte des Spaltes ab u. ist gut für Neutronenresonanzspitzen von ca. 0,1 eV Halbwerts-

breite bei Energien bis zu 1 eV, befriedigend bis zu einigen eV. Die Absorptionskurven für Cd u. Ir wurden aufgenommen. (Phys. Rev. [2] 70, 791, 1/15. 11. 1946. Oak Ridge, Tenn., Clinton Labcr.) LINDBERG. 112

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

**Jack Ball und F. C. Blake**, *Bestimmung des vollständigen Spektrums aller Ordnungen mit dem Spektrographen mit gekrümmtem Kristall*. Die BRAGGSchen Winkel von Reflexionen verschied. Ordnungen der (100)- u. (110)-Ebenen wurden gemessen u. mit den bei Pulveraufnahmen erhaltenen verglichen. Der Einfluß der Größe des Kristalles wurde untersucht. Die Verss. wurden mit 15- u. 8-Zoll-Kameras mit Mo-, Cu- u. Fe-Strahlung durchgeführt. (Physic. Rev. [2] 69, 703, 1/15. 6. 1946. Ohio State Univ.) E. REUBER. 116

**Tsi-Ming Hu**, *Über die Termwerte von Röntgenspektren*. Die Termwerte der K-, L- u. M-Niveaus der Röntgenspektren können durch eine empir. Formel wiedergegeben werden. Die berechneten u. beobachteten Termwerte sind tabellar. zusammengestellt. Angegeben werden die am besten für diese Formel geeigneten Abschirmkonstanten. (Physic. Rev. [2] 65, 76—79, 1/15. 2. 1944. Meitan, Kweichow, China, Nat. Univ. of Chekiang, Dep. of Phys.) GOTTFRIED. 116

**J. W. Trischka**, *Feinstruktur in den Röntgenabsorptionskanten von Kaliumchlorid*. Mit einem Zweikristall-Vakuumröntgenspektrometer werden die Änderungen in dem Absorptionskoeff. in der Nähe der K-Kanten von K u. Cl in KCl gemessen. Unter Benutzung von SbLa<sub>3</sub> u. PdLa<sub>3</sub> werden die Wellenlängen der Maxima der ersten Absorptionslinien zu 3425,5 XE u. 4378,8 XE für K u. Cl gemessen. Der Abstand der ersten beiden Maxima in der Cl-Kante ergab sich zu 3,9 Volt gegenüber einem von LANDSHOF (Physic. Rev. 55, [1939.] 631) berechneten theoret. Wert von 4,2 Volt. (Physic. Rev. [2] 63, 218, 1/15. 3. 1943. Cornell Univ.) GOTTFRIED. 116

**L. Biermann**, *Normierte Wellenfunktionen verschiedener Zustände des Leuchtelektrons und Oszillatorenstärken der Übergänge zwischen ihnen für Na I, K I, Mg II, Si II und Al I*. Zusammenstellung der Ergebnisse, die in den letzten Jahren in 5 vorläufigen Mitteilungen nur maschinenschriftlich oder photomechan. vervielfältigt veröffentlicht werden konnten. In dieser Arbeit werden nur die sich auf diskrete Zustände des Leuchtelektrons beziehenden Oszillatorenstärken gegeben. Tabellen. (Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl., math.-physik.-chem. Abt. 1946. 116—18.) GOTTFRIED. 118

**J. Ruo Nielsen, V. Thornton, E. Broek Dale**, *Die Absorptionsgesetze für Gase im Ultraroten*. Nach Diskussion älterer Unters. geben Vff. eine theoret. Ableitung der anomalen  $E/p_i$ -Kurven (E Extinktion,  $p_i$  Partialdruck) für Gase unter der Annahme, daß die Druckverbreiterung der Banden allein durch die LORENTZsche Stoßdämpfung erfolgt. Hierzu wird die spektrale Verteilung der Durchlässigkeit des Spektrometers in Abhängigkeit von der Spaltbreite ermittelt, der Extinktionskoeff. u. die Integralabsorption bei gefüllter Küvette berechnet. Mit Hilfe dieser Ergebnisse werden 3 idealisierte Grenzfälle behandelt: Durchlässigkeit u. Extinktion eines kontinuierlichen Absorptionsstreifens, einer einzelnen isolierten Absorptionslinie u. einer ganzen Bande, die aus einer unendlichen Folge von äquidistanten, ident. Absorptionslinien besteht. Formeln für die numer. Auswertung werden angegeben, die Ergebnisse graph. dargestellt. Als Beispiele werden Absorptionsmessungen der Vff. an verschied. KW-stoff-Banden, niedrigen Paraffin-KW-stoffen, Isobutan + N<sub>2</sub>, Butadien + N<sub>2</sub>, Isobutan, wiedergegeben, die je nach Art der untersuchten Bande eine unterschiedliche Druckabhängigkeit zeigen. Es wird darauf hingewiesen, daß derartige Unterrs. zur Erforschung zwischenmol. Kräfte beitragen können. (Rev. mod. Physics 16, 307—23, Juli/Okt. 1944. Norman, Okla., Univ. of Oklahoma, Dep. of Physics, u. Bartleville, Okla., Phillips Petroleum Co.) A. REUTER. 120

**Paul S. Delaup und Quintin Holdeman**, (Kurzbericht). *Photographische Wirkung von Zink*. Die Schwärzung einer photograph. Schicht durch eine in die Nähe gebrachte Zinkplatte wurde untersucht. Weder die kosm. Strahlung noch langsame positive oder negative Teilchen sind die Ursache dieser Erscheinung. (Physic. Rev. [2] 61, 726, 1/15. 6. 1942. Southwestern Louisiana Inst.) FAESSLER. 122

**Emmanuel Wasser**, *Zur Abklingung der Phosphoreszenz eines pulverförmigen, aus einem Kaliumchlorid-Thallium-Gemisch bestehenden Phosphors*. Es wird die Phosphoreszenz von KCl-Tl-Phosphoren in Pulverform bei verschied. Temp. untersucht. Zur Anregung der Phosphoreszenz dient ein Al-Funke, während zur Messung ein Lichtzähler Verwendung findet, dessen Impulse verstärkt u. 8-fach untersetzt auf ein Zählwerk bzw. Lautsprecher übertragen werden. Das emittierte Licht kann so noch 24 Stdn. nach der Anregung gemessen werden. Bei einem Teil des untersuchten Materials läßt sich die Abklingungskurve unter der Annahme deuten, daß für die Abnahme der Zahl angeregter Zentren neben einem nach zweiter Ordnung verlaufenden Emissionsprozeß noch ein weiterer strahlungsloser Prozeß erster Ordnung verantwortlich zu machen ist. Dies entspricht der Formulierung

—  $dn/dt = an + bn^2$ , in der  $a$  u.  $b$  einzeln zu bestimmende Konstanten u.  $J = bn^2$  die jeweils ausgestrahlte Phosphoreszenzintensität darstellen. (Ann. Guébbard-Séverine 20. 347—56. 1944. Camp. de Noé.) GÜNTHER WOLFF. 125

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

**C. E. R. Bruce**, *Auslösung langgestreckter elektrischer Entladungen*. Betrachtung der Theorie, nach der der Übergang von der Glimm- in die Bogenentladung im nichthomogenen Feld durch den ersten Hauptast eines Blitzes eingeleitet wird. Sie stimmt im Gegensatz zur Rekombinationstheorie mit der Beobachtung überein. Diskussion eigener Messungen u. der von APPLETON u. CHAPMANN (Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A. 158. [1937.] 1) zeigen erneut, daß mittlere Feldstärken von nur 1% derjenigen genügen, die im homogenen Feld zur Auslösung eines Blitzes erforderlich sind. Versuchsergebnisse mit Coronaströmen von Drähten u. Spitzen lassen sich vermutlich auf Spannungen für atmosphärl. Blitze extrapolieren, d. h. für einen Spannungsbereich von 1: 1000. (Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A. 183. 228—42. 30/11. 1944.) LINDBERG. 131

**Caroll W. Lufcy und Paul L. Copeland**, *Stabilität des Niederdruck-Quecksilberbogens als Funktion des Bereichs der Kathodenflüssigkeit*. Bei Niederdruck-Hg-Dampfentladungen mit fl. Kathode wächst die mittlere Lebensdauer des Bogens bei Verkleinerung des Kathodenbereichs sehr stark an. Die Änderung ist um so größer, je kleiner der Bogenstrom ist. (J. appl. Physics 16. 740—44. Nov. 1945. Chicago, Ill., Illinois Inst. of Technology.) A. KUNZE. 131

**L. Pincherle**, *Elektromagnetische Wellen in Metallrohren, die in Längsrichtung mit zwei Dielektrika gefüllt sind*. Vf. berechnet die Fortpflanzung elektromagnet. Wellen in rechtwinkligen u. runden Metallrohren, die in Längsrichtung derart mit zwei Dielektrika gefüllt sind, daß der Querschnitt jedes Rohres über die ganze Länge gesehen gleich bleibt. Die Rechnung wird mit den wenigen vorliegenden experimentellen Ergebnissen verglichen. (Physic. Rev. [2] 66. 118—30. 1/15. 9. 1944. London, King's Coll.) ROEDER. 132

**W. B. Pietenpol und F. C. Walz**, *Kontaktwiderstand zwischen Kohleoberflächen*. Die Kontaktwiderstände zwischen ebenen Kohleoberflächen wurden bei konstanter Temp. unter Drucken von 79—31800 g/cm<sup>2</sup> mit Strömen von etwa 0,1 A gemessen. Bei Verstärkung des Drucks nimmt der Widerstand mit zeitlicher Verzögerung ab. Bei geringen Drucken stellt sich erst nach etwa 24 Stdn. ein stabiler Zustand ein. Bei Abschwächung des Drucks ist der zeitliche Verzug kürzer. Gute Übereinstimmung mit der Theorie von WINDRED (vgl. C. 1942. I. 1603). (Physic. Rev. [2] 67. 201. 1/15. 3. 1945. Univ. of Colorado.) NIEHRS. 135

**W. E. Stephens, B. Serin und W. E. Meyerhof**, *Eine Methode zur Messung der effektiven kontaktelktromotorischen Kraft zwischen einem Metall und einem Halbleiter*. Es wird eine neue Meth. angegeben, um die für die Theorie u. Praxis wichtige effektive Kontakt-EMK. bei Halbleitergleichrichtern zu messen. Ausgehend von der Gleichung von BETHE (Radiation Laboratory report 317. 28/4. 1943) wird eine Formel entwickelt, die es ermöglicht, die effektive Kontakt-EMK. aus der Temperaturabhängigkeit des Nullwiderstandes eines Gleichrichters zu berechnen. Das Verf. wird an einigen Beispielen erläutert (Physic. Rev. [2] 69. 42—43. 1/15. 1. 1946. Philadelphia, Pa., Univ., Randal Morgan Labor. of Phys.) NIEMITZ. 135

**J. E. Verschaffelt**, *Die Thermodynamik der Elektronenleitung*. Es wird die Anwendung der beiden Hauptsätze auf die Elektrizitätsleitung durch Elektronen behandelt. Hierbei werden Elektrizitäts- u. Wärmeströmung berücksichtigt. Nach ausführlicher Diskussion beim isotropen Leiter wird der anisotrope Fall diskutiert. THOMSON-, VOLTA-, JOULE- u. BRIDGMAN-Effekt werden besprochen. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique [5] 30. 330 bis 352. 1944.) E. REUBER. 136

**L. Marton**, *Elektronenmikroskopische Untersuchung ferromagnetischer Bezirke*. Vf. gibt Hinweise für die Präparierung von plast. Abdruckfilmen, in oder auf die ein ferromagnet. Koll. gebracht wird. Die Teilchenanordnung im Abdruckfilm eines polierten ferromagnet. Materials läßt im Elektronenmikroskop den Magnetisierungszustand der Materialoberfläche erkennen. (Physic. Rev. [2] 65. 353—54. 15/6. 1944. Stanford-Univ.) NIEHRS. 137

**E. W. Frowe und C. J. Aronson**, *Ein Doppelsolenoid-Spulensystem für magnetische Messungen*. Vff. beschreiben ein Doppelspulensystem aus zwei konzentrl. Solenoiden mit entgegengesetzter Wicklungsrichtung, deren magnet. Momente sich gerade aufheben. Dieses System erzeugt im Innern ein sehr starkes u. im Außenraum ein sehr kleines Magnetfeld u. ist zur Momentbest. sehr schwacher Magnete sehr geeignet. Zur Neutralisierung eines Magnetfeldes in einem kleinen Vol.-Bereich besitzt es Vorteile gegenüber einem Toroid-

system. (J. appl. Physics 16. 667—69. Nov. 1945. Washington, D. C., Naval Ordnance Labor.) FAHLENBRACH. 137

**W. V. Bhagwat**, *Bemerkung über die Bestimmung der Dissoziationskonstanten mit Hilfe der Löslichkeitsmethode*. Vf. betrachtet kritisch die von DATTA u. DHAR (J. chem. Soc. 107. [1915.] 824) angegebene Formel der Dissoziation schwacher Säuren u. leitet mathemat. eine abgeänderte Gleichung ab. (J. Indian chem. Soc. 21. 167—70. Mai 1944.) V. SCHIESZL. 139

**G. Philbert**, *Kathodische Überspannung von Kupferelektroden in Kupfernitratlösungen*. Die Überspannung  $\eta$  als Funktion der Stromdichte  $i$  für in wss. u. wss.-alkoh.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lsgg. tauchende Cu-Elektroden wird bestimmt. Die Ergebnisse sind in zahlreichen Diagrammen u. Zahlentafeln zusammengestellt. Die sich aus den Werten von  $\ln i$  u.  $\eta$  ergebenden Kurven zeigen 3 verschied. Teile; der 1. Teil gilt für Potentialwerte, bei denen die Ionisierung eine Rolle spielt; der 2. Teil betrifft Potentiale, bei denen die Ionisierung vernachlässigt werden kann. Der 3. Teil entspricht nicht mehr den zu untersuchenden Vorgängen u. zeigt, daß die Überspannung nicht mehr ansteigt, wobei der Potentialanstieg entweder einer Konz.-Polarisierung oder einem Widerstand zwischen der Elektrode u. der Verbindungskapillare zugeschrieben werden muß. Die von AUDUBERT (C. 1943. II. 605) aufgestellte Theorie wird in befriedigender Weise bestätigt; jedoch führen die Berechnungen für einen der grundlegenden Koeff. zu völlig regelwidrigen Werten. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 40. 157—68. 1943. Paris, Ecole pratique des Hautes Études, Labor. de Chim. Phys. et d'Electrochim.) WESLY. 143

**G. Philbert**, *Kathodische Überspannung von Kupferelektroden in Kupfer(II)chlorid- und Kupfer(I)rhodanzidlösung und Deutung der Ergebnisse*. Die im vorst. Ref. mitgeteilten Ergebnisse werden durch solche, die mit  $\text{CuCl}_2$ - u.  $\text{CuCNS}$ -Lsgg. erhalten werden, ergänzt. Die Überspannung-Strom-Kurven der untersuchten Lsgg. zeigen, daß außer im Falle des  $\text{CuCl}_2$  ihre Entladung nur zu einer sehr geringen Überspannung führt. Trotzdem ergeben die Verss. eine Bestätigung der Theorie von AUDUBERT. Jedoch führen die Berechnungen des Reduktionskoeff.  $\beta$ , der nach seiner Definition  $< 1$  sein soll, zu Werten  $> 1$ . Das bedeutet, daß die Konz. der entladenen Atome nicht konstant ist. Andererseits sind die Energiewerte für die Aktivierung der Entladungs-Rk. in gewissen Fällen negativ. Die Hypothesen, auf denen die Berechnungen beruhen u. die zwischen den Grundkonstanten der Theorie u. der Ionenstruktur bestehenden Beziehungen werden erörtert; die Ergebnisse stimmen gut mit dem Begriff einer von der Temp. u. der Konz. abhängigen Solvatation überein. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 40. 195—205. 1943.) WESLY. 143

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

**Brij Nath und P. L. Bhatnagar**, *Fermi-Dirac- u. Bose-Einstein-Gas in einem Schwerefeld*. Bei Nichtentartung im relativist. wie im nichtrelativist. Falle ist die Konzentrationsabnahme mit der Höhe beim FERMI-DIRAC-Gas kleiner, beim BOSE-EINSTEIN-Gas größer als beim klass. Gas. Dagegen erfolgt die Druckverteilung im relativist. Falle stets nach einer Exponentialfunktion unabhängig von der Art der Statistik. Im Falle der Entartung treten starke Abweichungen auf. (Proc. nat. Inst. Sci. India 8. 361—67. 23/12. 1942. Univ. of Delhi.) H. WEISS. 146

**George Jaffé**, *Zur statistischen Mechanik von Systemen mit molekularer Strömung*. Durch die Einführung einer anisotropen Verteilungsfunktion wird der Anwendungsbereich für die Meth. der statist. Mechanik erweitert, so daß sie auch Erscheinungen wie Wärmeleitung oder Viscosität umfaßt. Der mathemat. Formalismus wird beschrieben. Die Resultate befriedigen bei der Behandlung des stationären Falles unter isothermen Bedingungen. (Physic. Rev. [2] 69. 688. 1/15. 6. 1946. Baton Rouge, La., Louisiana State Univ.) SCHOENECK. 146

**L. J. Gillespie**, *Thermodynamische Berechnungen des Druckeinflusses auf Gasreaktionen mit Hilfe der Zustandsgleichung. Ein kurzer Überblick*. Der Einfluß von Druck, Temp. u. Zus. der Gleichgewichtsmischung auf die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  wird kurz erörtert unter bes. Berücksichtigung früherer Berechnungen (vgl. J. Am. Chem. Soc. 52. [1930.] 4239) des  $\text{NH}_3$ -Gleichgewichts. Auf Fortschritte in der Genauigkeit der  $K_p$ -Berechnung wird hingewiesen. (Chem. Reviews 29. 525—27. Dez. 1941. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.) SCHÜTZA. 149

**F. London**, *Plancksche Konstante und Transportphänomene bei tiefen Temperaturen*. DAUNT u. MENDELSSOHN haben zuerst auf eine Analogie zwischen der Oberflächenströmung von fl. He II u. den elektr. Oberflächenströmen in einem Supraleiter hingewiesen. Diese Analogie zwischen dem supraleitenden Zustand bestimmter Metalle u. dem suprafl. Zustand von fl. He unter 2,19° absol. wird vertieft. Durch krit. Vgl. mit dem experimentellen Tatsachenmaterial wird eine Beziehung gestützt, in welcher das PLANCKsche

Wirkungsquantum (als eine Art Grenzgeschwindigkeit der Oberflächenübertragung) auftritt u. die krit. Beträge der längs der Oberfläche transportierten M. (entsprechend den krit. Stromdichten) mit der Anzahl der supraleitenden oder suprafl. Teilchen verknüpft sind. Die Quantennatur der „Supratransport“-Prozesse wird über diese spezielle empir. Begründung hinaus noch allgemeiner nachgewiesen durch die Aufdeckung von Parallelen zu der in ihren Grundzügen von LANDAU aufgestellten Theorie einer Quantenhydrodynamik. (Rev. mod. Physics 17, 310—20. April/Juli 1945. Durham, N. C., Duke Univ.)

SCHOENECK. 149

**Arthur Kantrowitz**, *Bedeutung der verzögerten Wärmeaufnahme für die Gasdynamik*. Die Bedeutung der aus Geschwindigkeits- u. Absorptionsmessungen für Schall sich ergebenden verzögerten Energieaufnahme des Schwingungsanteils der Molwärme von Gasen wird mit Bezug auf die Gasdynamik erörtert. (J. chem. Physics 10, 145. Febr. 1942. Langley Field, Va., National Advisory Committee for Aeronautics.)

SCHÜTZA. 151

**S. M. Lukomski**, *Über die Wärmeübertragung beim Sieden*. Die bisherigen Formeln zur Berechnung des Wärmeübergangs beim Sieden berücksichtigen nicht, daß der Wärmeübergangskoeff. in Abhängigkeit vom Temperaturgradienten neben einem Maximum auch ein Minimum aufweist. Bei einem Überblick über das vorliegende experimentelle Material ergibt sich die Notwendigkeit, verschied. Faktoren zu berücksichtigen: Druck u. Temp. der sd. Fl., Charakter der Oberfläche, Einfl. geringer Mengen von Zusatzstoffen, Rohrdurchmesser, Lage der Rohre (senkrecht, waagrecht), Art der Wärmeübertragung, Bewegungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit. An Beispielen werden die Bedingungen für das Vorliegen eines sphäroidalen Zustandes untersucht, der erst bei einer krit. Temp. eintritt. Als vorläufige Meth. zur näherungsweisen Berechnung des Wärmeübergangs beim Sieden ergibt sich die Anwendung einer Formel  $Q_{\max} \approx 5 \cdot r^{0.8} \cdot c_{\text{Kp}}$ , wobei  $Q_{\max}$  der maximale Wärmefluß für eine bestimmte Fl.,  $r$  deren latente Verdampfungswärme,  $c_{\text{Kp}}$  ihr spezif. Gewicht bei Sättigungstemp. ist. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1946. 1753—66. Dez.)

R. K. MÜLLER. 153

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

**Wilfred Gallay, Ira E. Puddington und James S. Tapp**, *Faserstruktur bei Seifendispersionen in Mineralöl*. Das Gefüge (u. andere physikal. Eigg.) von Seifendispersionen in Mineralöl, wie sie für techn. Schmiermittel benutzt werden, hängt weitgehend von dem Dispersionsgrad der Seife ab. Dispersionen der Ca- u. Al-Seifen liefern wegen der Kleinheit der Seifenfasern in diesen Systemen im allg. ein sehr kurzes, salbenartiges Gefüge. Na-Seifendispersionen zeigen dagegen eine große Mannigfaltigkeit des Gefüges von glatter bis zu langfaseriger Textur. Zur Prüfung dieser Fasern wird ein neues mkr. Verf. durch Vorbehandeln der Dispersionen mit Ae. beschrieben u. mit anderen Verff. verglichen; damit gewonnene Mikroaufnahmen von Seifenfasern werden mitgeteilt. Es wird die Entw. großer Fasern besprochen u. das Wachsen der Fasern durch Orientierung u. Überlappung gezeigt. Mit Hilfe des Mikromanipulators werden die Seifenfasern in Mineralöl untersucht. Für die Ausbildung langer Fasern ist die Ggw. von Glycerin, das bei der Herst. der Schmiermittel aus Fetten stets zugegen ist, wesentlich, u. seine Wrkg. wird bes. auf die Fähigkeit des Öls, die Seife in Ggw. von Glycerin benetzen zu können, zurückgeführt. (Canad. J. Res. Sect. B 22, 66—75. Mai 1944. Ottawa, National Res. Labor.)

HENTSCHEL. 161

**Wilfred Gallay und Ira E. Puddington**, *Der Einfluß hoher Scherbeanspruchung auf die Rekristallisation der Natriumseifen in Mineralölen*. (Vgl. vorst. Ref.) Hohe Scherbeanspruchungen, wie sie beim Vermahlen in der Kolloidmühle auftreten, führen bei Temp. die oberhalb des Plastizitätspunktes der Seife liegen, zur Rekristallisation von Na-Seifen (Stearat u. Oleat). Unterhalb dieser Temp. wird nur eine zerteilende Wrkg. auf die in Suspension befindliche Seife erzielt. Die Länge der durch Rekristallisation entstandenen Seifenfasern nimmt mit steigender Polarität u. mit fallender Viscosität des Öls ab; die Faserlänge nimmt bes. deutlich mit steigender Zahl der Doppelbindungen in der Fettsäurekette zu. Ein Zusatz von Glycerin oder freier Fettsäure übt nur geringen Einfl. aus. Die Erörterung des Einfl. einer Scherbeanspruchung führt zum Schluß, daß durch Scherung der Doppelmoleküllagen der Seife auf den Gleitebenen zwischen den geschmolzenen KW-stoff-Ketten lange Kristalle gebildet werden. Rekristallisation wird somit an den geschmolzenen Anteilen der Seife ausgelöst. (Canad. J. Res. Sect. B 22, 103—08. Mai 1944.)

HENTSCHEL. 161

**I. Shapiro**, *Der charakteristische Scherwert: ein Koeffizient des thixotropen Zusammenbruchs*. Es wird gezeigt, daß der von GREEN u. WELTMANN (C. 1947. 1601) definierte Koeff. des thixotropen Zusammenbruchs  $V = -df/dU$ , der den Differentialquotienten aus der Fließfestigkeit (Yield value) und der plast. Viskosität U darstellt,

ident. ist mit der Schergeschwindigkeit. Für  $V$  wird die Bezeichnung charakterist. Scherwert vorgeschlagen. (J. Amer. chem. Soc. 68, 2122—23. Okt. 1946. Philadelphia, Pa., Philadelphia Labor., E. J. du Pont de Nemours.) UMSTÄTTER. 163

**Nicolas Cabrera**, *Über die Struktur dünner fester Schichten*. Bei Metallschichten unterhalb 15  $\mu$  Dicke werde im Elektronenmikroskop festgestellt, daß die Schicht zunächst Löcher aufweist, bei genügend dünnen Schichten dagegen Körner. Die Erscheinung dieser diskontinuierlichen Struktur wird der Oberflächenspannung zugeschrieben. Es wird die Best. der Oberflächenenergie beschrieben. Die Oberflächenentropie kann nicht ohne ergänzende Hypothesen bestimmt werden. Die freie Oberflächenenergie kann bestimmt werden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 222. 950—52. 15/4. 1946.) BOYE. 166

**Karl Sollner und Harry P. Gregor**, *Membrangleichgewichte von nur starke anorganische Ionen enthaltenden Elektrolyten*. Die Verwendung kürzlich entwickelter Kollodium- und Protamin-Kollodium-Membranen ermöglicht Unterss. des DONNAN-Gleichgewichtes an nur starke anorgan. Elektrolyte enthaltenden Lsgg., wobei die elektronennegativen Kollodiummembranen undurchlässig für alle anorgan. Anionen, aber durchlässig für Alkalkationen sind, während die elektropositiven Membranen undurchlässig für alle Kationen, aber durchlässig für die Anionen starker, einbas., anorgan. Säuren sind. Diese Wrkg. der Membranen beruht in erster Linie auf elektr. u. nicht auf mechan. Effekten. An Hand einiger orientierender Messungen wird die Brauchbarkeit dieser Membranen für Unterss. des DONNAN-Gleichgewichtes gezeigt u. auf die vielen möglichen Kombinationen ein- u. mehrwertiger Ionen, sowie auf die bereits von DONNAN angedeutete Möglichkeit der Unters. von Ionenaktivitätskoeff. hingewiesen. (J. Amer. chem. Soc. 67. 346. Febr. 1945. Minneapolis, Minnesota, Univ. of M., Medical School, Dep. of Physiology.) NIEMITZ. 169

**R. M. Barrer**, *Trennung von Mischungen unter Verwendung von Zeolithen als Molekülsiebe*. 1. Mitt. 3 Klassen von Molekülsieb-Zeolithen. Einige wasserfreie, kristalline Zeolithe wirken als Sorbentien u. — auf Grund ihrer Struktur — als Mol.-Siebe. Die als Mol.-Siebe verwendbaren, gasokkludierenden Zeolithe müssen ein kräftiges u. offenes Gitter aufweisen, damit der Kristall beim Entgasen nicht zerstört wird u. geeigneten Moll. den Eingang in das Kristallinnere gestattet. Die Hohlräume müssen zu zusammenhängenden Kanälen verbunden sein. Die Abmessungen der Hohlräume werden durch die Kristallparameter definiert. Die Mol.-Siebe lassen sich am besten durch die Fähigkeit kennzeichnen, gewisse Standardmoll. zu okkludieren oder zu exkludieren. Demgemäß unterscheidet man 3 Klassen von Mol.-Sieb-Zeolithen. Die Zeolithe der 1. Klasse exkludieren bei Zimmertemp. Isoparaffine u. cycl. KW-stoffe u. okkludieren n. Paraffine wie  $C_3H_8$ , langsam,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  sowie Moll. kleineren Querschnittes rasch; hierzu gehören Chabasit mit 47% Hohlraumvol., akt. Analcit, Gmelinit u. ein an anderer Stelle beschriebenes synthet. Produkt. Die zur 2. Klasse gehörigen Zeolithe, wie Mordenit mit 28% Hohlraumvol., exkludieren bei Zimmertemp. n. u. Isoparaffine, okkludieren  $CH_4$  u.  $C_2H_6$  langsam,  $N_2$  u. kleinere Moll. rasch. Die Verb. der 3. Klasse okkludieren  $O_2$ ,  $N_2$  u. kleinere Moll. u. exkludieren oder okkludieren in einem zu vernachlässigenden Maße  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  u. höhere n. u. Isoparaffine. Hierzu gehören bei hohen Temp. hergestellte Ca- u. Ba-Mordenite. Die Okklusionsfähigkeit eines Zeolithe hängt stark von dem Grad seiner Entgasung u. der Feinheit seiner Teilchen ab. Die von den Zeolithen okkludierten oder exkludierten Moll. sind im einzelnen aufgeführt. Der die Siebwrkg. begrenzen Faktor ist der engste Querschnitt des Hohlraums, durch den ein Mol. diffundieren muß. Moll., deren krit. Querschnitt gleich dem des vom Zeolithen exkludierten Standardmol. oder größer als dessen Querschnitt ist, werden selbst exkludiert. Moll. mit einem dem langsam okkludierten Standardmol. annähernd gleichen Querschnitt werden langsam okkludiert. Moll., deren Querschnitt gleich dem des rasch okkludierten Standardmol. oder kleiner als dessen Querschnitt ist, werden schnell okkludiert. (J. Soc. chem. Ind. 64. 130—31. Mai 1945.) WESLY. 176

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

**B. Walter**, *Eine Theorie zur Röntgendurchstrahlung technischer Werkstücke*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1944. I. 1033.) Vf. verbessert seine in der 1. Mitt. dargestellte Theorie der Wrkg. der Streustrahlung einer dünnen Kreisfläche auf den Aufnahmeilm durch Zufügung eines Faktors  $\cos \varphi$  im mathemat. Ansatz, der auch die vergrößerte Weglänge im Film bei schräg einfallenden Strahlen berücksichtigt. Die Ausführungen der 1. Mitt. über den Vgl. mit Meßwerten von MÜLLER u. KÖHLER (C. 1943. I. 673) über die Fehlererkennbarkeit bei Aufnahmen eines 4 cm dicken Al-Stücks behalten unveränderte Gültigkeit, wenn sich auch die berechneten Werte der Streustrahlungswrkg. für kleine Einfallswinkel nur um wenige Prozente, für große bis zu 60% ändern. (Fortschr. Gebiete Röntgenstrahlen 69. 150—55. März/April 1944. Hamburg.) NIEHRS. 181

**A. F. LeMieux und W. W. Beeman, Strom- und Spannungs-Stabilisierung in Röntgenröhren.** Zur Stabilisierung des Emissionsstroms legen Vff. (nach einem von RIDENOUR u. LAMPSON, Rev. Sci. Inst. 8. [1937] 162 angegebenen Prinzip) einen Widerstand zwischen Anode u. Erde, dessen Spannungsabfall die Gitter eines Paares von Eingitterröhren in Gegentaktschaltung steuert. — Für Ströme unter 5 mA wird eine Konstanz von 1/100 erzielt. Der Ausgleich durch die Steuerung findet innerhalb etwa 1/10 Sek. statt, was für die meisten Intensitätsmessungen ausreicht. Die Anordnung arbeitet ohne Schwierigkeiten bei ständig gepumpten Hochleistungsröhren für 10–35 kV u. bis 50 mA. (Rev. sci. Instruments 17. 130–32. April 1946. Madison, Univ. of Wis., Phys. Dep.)

RIEHR. 181

**J. D. H. Donnay und I. Fankuchen, Ein einfacher Kristallmonochromator für Röntgenstrahlen.** Vff. beschreiben einen Monochromator für Röntgenstrahlen, der in Verb. mit der Röntgenstrahlbeugungsapp. der GENERAL ELECTRIC Co. verwendet werden kann. Die Kupfer-K $\alpha$ -Linie wird dabei an einer Spaltfläche (0 0 2) von Pentaerythrit unter einem Glanzwinkel von ca. 10° reflektiert. (Rev. sci. Instruments 15. 128–29. Mai 1944. Wilmington, Del., Hercules Powder Co.; Brooklyn, N. Y., Polytechnic. Inst.)

REUSSE. 181

**C. S. Barrett und A. G. Guy, Röntgenstrahlkamera für Debye-Diagramme von grobkörnigen Pulvern.** Die Schärfe von DEBYE-Beugungsdiagrammen grobkörniger Pulver wird gesteigert, wenn eine größere Anzahl von Körnern ihren Beitrag zum Beugungsbild liefert. Vff. hat daher die übliche DEBYE'sche Anordnung in der Weise modifiziert, daß er das Präp. bei gleichzeitigem Vorschub unter Benutzung der Spindel einer Mikrometerschraube während der Aufnahme rotieren läßt. (Rev. sci. Instruments 15. 13. Jan. 1944. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technol., Metals Res. Labor.)

REUSSE. 181

**J. C. Clark und R. H. Esling, Durch Verdampfen hergestellte Filterfolien nach ROß.** Für die Herst. der Absorptionsfilter für Röntgenstrahlen nach ROSS, die gleichmäßig mit Ausnahme der K-Grenzen absorbieren, wird ein Verf. zur Gewinnung von Folien von nicht zu Blechen auswählbaren Metallen, bes. Sb, beschrieben. Hierzu wird gepulvertes Sb im Vakuum in einem erhitzten Mo-Schiffchen verdampft, um auf einer Cellophanträgerfolie einen 0,0015 cm dicken Überzug zu erhalten; die so erhaltene Folie wird mit einer gewalzten Sn-Folie zum ROSS-Filter kombiniert. Eine Kurve zeigt die Beziehung zwischen verdampfter Sb-Menge u. Stärke des Nd.; für die dickeren Filme verläuft sie linear. Durch diese Herstellungsmeth. wird die Anwendbarkeit der Kombinationsfilter nach ROSS erweitert, indem mehrere monochromat. Banden zu den bisher zugänglichen hinzutreten. (Rev. sci. Instruments 13. 383–86. Sept. 1942. East Lansing, Michigan State Coll.)

HENTSCHEL. 181

**Louis A. Carapella und Herman F. Kaiser, Eine Präzisionsrückstrahlkammer mit automatischer Netzebenenabstandanzeig.** In einer fokussierenden Rückstrahlkammer ist statt der Filmplatte ein GEIGER-MÜLLER-Zähler eingebaut. Zwischen Präp. u. Zähler befindet sich eine Blende mit ringförmigem Schlitz, die mittels eines Mikrometersystems verschiebbar ist. Der Zähler gibt in Abhängigkeit von der Mikrometereinstellung einen Maximalausschlag, wenn gerade ein DEBYE-Ring auf die Schlitzblende fällt. Das Instrument muß geeicht werden. (Rev. sci. Instruments 16. 214–16. Aug. 1945. Pittsburgh, Pa., Mellon-Inst., u. Washington, D. C., Naval Res. Labor.)

SCHUBERT. 181

**A. Bravo, Das Übermikroskop.** Überblick über die theoret. Grundlagen, die Ausführung u. die Anwendungsgebiete; Literaturangaben. (Ion. [Madrid] 3. 8–17. Jan./Febr. 1943.)

R. K. MÜLLER. 181

**H. R. Crane, Direkte Zentrifugierung von Niederschlägen auf elektronenmikroskopische Objektfolien.** Für die Herst. von Ndd. fester Partikel aus Suspensionen auf dem Objektträgerfilm von Elektronenmikroskopen hat Vff. die von BEAMS u. PICKELS (Rev. sci. Instruments 6. [1935.] 299) angegebene Zentrifuge modifiziert. In den Rotor wurde eine Nut eingelassen, in die ein kleiner becherförmiger Behälter hineinpaßt, an dessen Boden der Objektträger untergebracht ist, u. zwar so, daß dieser während der Zentrifugierung vertikal steht. Einige Tropfen der die niederzuschlagenden Partikel enthaltenden Fl. werden in den Becher eingefüllt. Die Beschleunigung wurde bis zu 100000 g getrieben, ohne daß die als Träger verwendeten Kollodiumhäutchen dabei beschädigt worden wären. (Rev. sci. Instruments 15. 253. Okt. 1944. Ann Arbor, Mich., Univ. of Michigan.)

REUSSE. 181

**Kasimir Fajans, Über die Elektronenstruktur der Moleküle. 3. Mitt. Quantisierung von Molekülen.** Die Analogie zwischen N<sub>2</sub> und Ne führt Vff. dazu, entsprechend der Elektronenkonfiguration des Ne 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> den Begriff eines aus zwei N<sup>6+</sup> bestehenden „Kerns“ einzuführen und von den 10 Außenelektronen zwei als K-Schale (n = 1) und acht als L-Schale (n = 2) dieses Kerns aufzufassen, ausgedrückt durch die Formel für N<sub>2</sub>: KK 1<sup>2</sup> 2<sup>8</sup>. Eine entsprechende Quantisierung soll auch für die „isoelektrischen“ Teilchen C<sub>2</sub><sup>2-</sup>, NC<sup>-</sup>,

$N_2$ , CO,  $NO^+$ , ( $O_2^{++}$ ?) gelten. (J. chem. Physics 10. 759—60. Dez. 1942. Ann Arbor, Michigan, Univ. of Mich., Dep. of Chem.) LENZ. 182

**Kasimir Fajans**, *Über die Elektronenstruktur der Moleküle*. 4. Mitt. *Schwierigkeiten in der Valenzbindungstheorie*. (3. vgl. vorst. Ref.) Die übliche Elektronenformel  $:N:::N:$  für  $N_2$ , welche eine Dreifachbindung andeutet, ist nicht in Übereinstimmung mit der Einteilung der 10 Valenzelektronen in Gruppen von 2 und 8. Aus der Tatsache, daß der Kernabstand im  $N_2^+$  größer ist als im  $N_2$ , schließt Vf. auf eine Bindung des  $N_2$  durch alle 10 (also nicht nur 6) Elektronen. Die übliche Valenzbindungsformeln der Reihe  $F-F$ ,  $O=O$ ,  $N\equiv N$ ,  $C\equiv C$  führt auch bei  $O_2$  wegen seines Paramagnetismus und bei  $C_2$  wegen der, verglichen mit anderen Gliedern dieser Reihe relativ geringen Dissoziationsenergie zu Schwierigkeiten. Beim  $N_2$  ist die Vorstellung einer dem ganzen Mol. gemeinsamen Elektronenschale vorteilhaft, die Eigg. vieler anderer Substanzen können jedoch weder durch diese Vorstellung noch durch die übliche Valenzbindungsformel erklärt werden. (J. chem. Physics 10. 760—61. Dez. 1942. Ann Arbor, Michigan, Univ. of Michigan, Dep. of Chem.) LENZ. 182

**Kasimir Fajans**, *Über die Elektronenstruktur der Moleküle*. 5. Mitt. *Stabilisierung und Bindung quantisierter Radikale*. (4. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Die für das  $N_2$ -Mol. entwickelten Vorstellungen werden auf andere Moll. erweitert. Vf. wendet hierbei den Begriff des „Elektronenpaars“ an, welches gewisse Analogien zum  $O^-$  zeigt und durch positive Ladungen stabilisiert werden kann (z. B. in  $H^-$ , He,  $Li^+$ ,  $H_2$ ,  $Li_2$ ). Die Moll.  $P_4O_6$ ,  $P_4Ni(CO)_6$ ,  $Co(CO)_2(NO)$ ,  $Fe(CO)_2(NO)_2$  und die *Borhydride* werden in dieser Weise gedeutet. (J. chem. Physics 10. 761. Dez. 1942.) LENZ. 182

**Jean Guy**, *Theorie der gerichteten Valenz. Die Entartung der Bahnen, Spezialfall der Mesomerie*. Verallgemeinerung der HEITLER-LONDONSchen Theorie des  $H_2$ -Mol. auf Moll. der Art  $AB_n$ . Die entsprechenden mathemat. Beziehungen werden angegeben. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 223. 670—72. 28/10. 1946.) FUCHS. 182

**G. Sutra**, *Über die Größe elektrolytischer Ionen*. 1. Mitt. *Wässrige Lösungen*. Aufbauend auf Überlegungen von E. DARMOIS (C. 1941. II. 1717) über die Größe elektrolyt. Ionen gibt Vf. einen ausführlichen Bericht über den Versuch, aus dem Unterschied des Ionenradius nach STOKES und des Kristallradius die Größe der Hydratation des Ions abzuschätzen, die danach zum Teil sehr große Werte annimmt. Ferner wird gezeigt, daß beim Vorhandensein eines (mit der Temp. veränderlichen) Gleichgewichts zwischen zwei verschied. stark hydratisierten Formen von Ionen gleicher Art die Möglichkeit besteht, den Temperaturkoeff. der Leitfähigkeit zu berechnen. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 43. 189—204. Okt./Nov. 1946.) NIEMITZ. 182

**G. Sutra**, *Über die Größe elektrolytischer Ionen*. 2. Mitt. *Wässrige Lösungen*. (1. vgl. vorst. Ref.) Es werden zunächst die großen, nicht hydratisierten Ionen besprochen, bei denen das Vol. nach STOKES u. das Lösungsgrenzvol. ungefähr gleich groß sind, z. B.  $Co(NH_3)_6^{3+}$ ,  $Fe(CN)_6^{4-}$ ,  $PtCl_2^-$  u. das *Pikrat*-Ion. Im Anschluß daran werden die „Anti-STOKESSchen Ionen“ behandelt, bei denen der Kristallradius größer als der nach dem Gesetz von STOKES erhaltene ist. Im Gegensatz zur früheren Betrachtung, die die Radiendifferenz in den Vordergrund stellte, gelingt es durch Benutzung des Verhältnisses der Radien u. Verwendung der Formel von CUNNINGHAM (Proc. roy. Soc. 83 A [1910.] 357) das Verhalten der „Anti-STOKESSchen Ionen“ annehmbar wiederzugeben. Es ergibt sich dabei, daß das Lösungsm. (in diesem Fall W.) in der unmittelbaren Umgebung des Ions eine andere Konstitution haben muß als in größerer Entfernung. Schließlich wird auch für diese Ionen die Möglichkeit erörtert, den Temperaturkoeff. der Leitfähigkeit zu berechnen. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 43. 205—16. Okt./Nov. 1946.) NIEMITZ. 182

**G. Sutra**, *Über die Größe elektrolytischer Ionen*. 3. Mitt. *Nichtwässrige Lösungsmittel*. (2. vgl. vorst. Ref.) Die im vorst. Ref. gegebenen Grundsätze für W. werden auf die nichtwss. Lösungsmittel  $CH_3OH$ , A., Aceton,  $CH_3CN$  u.  $C_6H_5CN$  angewandt. In Diagrammen werden die Ionen im Lösungsm. gegen die Kristallradien aufgetragen. Während bei den Alkoholen die Kurve der Anionen über der der Kationen liegt, ist es beim Aceton umgekehrt. Es wird versucht, durch modellmäßige Molekülbetrachtung für die beiden Lösungsmittelarten diesen Unterschied zu erklären. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 43. 279—89. Dez. 1946.) NIEMITZ. 182

**G. Sutra**, *Über die Größe elektrolytischer Ionen*. 4. Mitt. *Viscosität der Lösungen*. (3. vgl. vorst. Ref.) Vf. gibt eine zweite Näherungsrechnung für die Berechnung der Viscosität konzentrierterer Lsgg. nach der Formel von EINSTEIN u. zeigt, wie man in den Fällen vorgehen muß, in denen das Gesetz von STOKES nicht anwendbar ist. Ferner wird die unvollständige Dissoziation bestimmter Elektrolyte behandelt, die am stärksten bei den Sulfaten zweiwertiger Kationen auftritt, u. die Erfahrung mit der Theorie verglichen. Es wird darauf hingewiesen, daß bei mittleren Konz. mehr als üblich



die Bldg. von Komplexen beachtet werden muß. Bei den sehr stark hydratisierten Ionen scheint die Viscosität von der Ausströmungsgeschwindigkeit — gegeben durch die Capillarweite — abhängig zu sein; es wird versucht, dafür eine Erklärung zu finden. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 43. 290—326. Dez. 1946.) NIEMITZ. 182

**O. Hassel und H. Viervoll**, *Die Struktur des dimeren Eisen (III)chloridmoleküls Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>*. Es wird versucht, aus elektroneninterferometr. Messungen am Dampf von FeCl<sub>3</sub> nach der Meth. des rotierenden Sektors u. einer FOURIER-Analyse eine Entscheidung zwischen den beiden möglichen, vorzugsweise in Frage kommenden Strukturen, der äthanähnlichen Struktur I (mit direkter Bindung zwischen den Fe-Atomen) u. der äthylenähnlichen Struktur II (mit Bindung der Fe-Atome über eine Brücke aus 2 Cl-Atomen) zu treffen. Das ausgeprägte Maximum der Abstandsverteilungskurve  $\sigma_m'(r)$  für  $r = 2,17 \text{ \AA}$  entspricht offenbar dem Abstand Fe-Cl, der also erheblich kleiner ist als derjenige von 2,38 Å in den Kristallen von FeCl<sub>3</sub>. Daneben treten noch zwei niedrige, sehr breite Maxima auf, die schwer zu deuten sind. Die Befunde sprechen für die Struktur II mit einem Valenzwinkel von 96° am Cl u. einem Winkel von 132° zwischen dem Fe-Atom u. den zwei einfach gebundenen Cl-Atomen. Dagegen ist für die *Al-Halogenide* Struktur I wahrscheinlich. (Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi 3. 97. Okt. 1943. Oslo, Univ., Chem. Inst.,)

R. K. MÜLLER. 182

**Louis H. Lund**, *Die Struktur von flüssigem Argon*. Unter Benutzung der Meth. von WALL (C. 1939. I. 4013) zur Berechnung des freien Vol. pro Atom in einer Fl. wurde das freie Vol. in fl. Ar berechnet. Aus den errechneten freien Volumina bei 84,3° u. 91,8° K ergab sich für die Entropie der Fl. beim Kp. 15,8 cal Grad<sup>-1</sup>·Mol<sup>-1</sup>. Dieser Wert, zusammen mit der berechneten Entropie — 32,2 cal·Grad<sup>-1</sup>·Mol<sup>-1</sup> für dampfförmiges Ar beim Kp., ergibt eine Verdampfungsentropie von 16,4 cal·Grad<sup>-1</sup>·Mol<sup>-1</sup>. Für die latente Verdampfungswärme errechnet sich so ein Wert von 6,01 kJoule pro Mol, gegenüber einem experimentellen Wert von 6,3 kJoule pro Mol. Zum Schluß werden die theoret. u. experimentellen Atomverteilungskurven bei 84,3° u. 91,8° K verglichen. (J. chem. Physics 13. 317—20. Aug. 1945. Columbia, Miss., Univ.) GOTTFRIED. 186

**J. M. Stevels**, *Der glasartige Zustand*. Vf. bespricht zusammenfassend die Faktoren, welche auf die Neigung eines Körpers, in glasartiger Form zu erstarren, von Einfl. sind. Die wichtigste Ursache für die Entstehung eines Glases ist eine Assoziation der Atome der Fl., welche zur Folge hat, daß in ihr mit abnehmender Temp. stets größere Komplexe entstehen. Unter bestimmten Umständen haben diese Komplexe keine Neigung, sich zu einer Kristallstruktur zu vereinigen. Die M. erstarrt dann derart, daß die Anordnung der Atome, über kleine Abstände betrachtet, viel Ähnlichkeit mit der eines Kristalls zeigt, während über Abstände von mehr als einigen Atomen keine Ordnung entsteht. Die Strukturen der glasbildenden Oxyde werden hinsichtlich ihres Einfl. auf die Glasbildung untersucht, wobei hauptsächlich auf die entsprechenden Arbeiten von ZACHARIASEN Bezug genommen wird. Es werden schließlich noch die anorgan. Gläser besprochen, die durch das Zusammenschmelzen verschied. Oxyde entstehen u. gezeigt, daß ein Glas am besten aus einem geeigneten sauren Oxyd als Glasbildner u. aus bas. Oxyden, die die Schmelztemp. herabsetzen, zusammengesetzt werden kann. (Philips' techn. Rdsch. 8. 231—37. Aug. 1946.) GOTTFRIED. 188

**Clarence Zener**, *Theorie der Elastizität von Vielkristallen mit viskösen Korngrenzen*. Alle Unters. über das Kriechen u. die innere Reibung von Vielkristallen haben ergeben, daß die Korngrenzen gegenüber Schubspannungen viel nachgiebiger sind als die inneren Korngebiete. Dies sollte sich bei höheren Temp. in einer Erniedrigung des stat. gemessenen Elastizitätsmoduls  $E_s$  gegenüber dem dynam. gemessenen Modul  $E_d$  bemerkbar machen, denn im ersten Fall kann das Korngrenzenfließen stattfinden, im zweiten Fall nicht. Zur Berechnung von  $E_s/E_d$  wird ein Korn durch eine isotrope Kugel angenähert u. der Deformations- u. Spannungszustand zuerst für eine einachsige Zugbeanspruchung berechnet. Dies ergibt  $E_d$ , da die Schubspannungen an der Kugeloberfläche voll bestehen. Dann wird ein zweiter Zustand überlagert, der längs der Oberfläche die umgekehrten Schubspannungen besitzt wie der erste u. schließlich ein rein hydrostat. Zustand, welcher die Mittelwerte der Spannungen des zweiten senkrecht zur Zugrichtung zu Null macht. Alle drei Zustände zusammen ergeben  $E_s$ , denn die Kugeloberfläche ist dabei spannungsfrei, wie es der Fall ist, wenn das Fließen stattgefunden hat. Es ergibt sich  $E_s/E_d = (1/2) \{ (7 + 5\nu)/(7 + \nu - 5\nu^2) \}$ , wo  $\nu$  das POISSONSche Verhältnis bezeichnet. Für  $\nu = 0$  bis 0,5 nimmt demnach  $E_s/E_d$  von 0,5 bis 0,75 zu. (Physic. Rev. [2] 60. 906 bis 908. 15/12. 1941. Chicago, Univ., Inst. for the Study of Metals.) KOCHENDORFER. 190

**Cecil G. Dunn**, *Wahrscheinlichkeitsmethode, angewandt auf die Analyse der Rekrystallisationsdaten*. Vf. hat mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung eine Analyse der Rekrystallisationsdaten durchgeführt, um zu bestimmen, welcher Mechanismus bei einem solchen Prozeß wirksam sein dürfte. Für verschied. Fälle sind Wahrscheinlichkeits-

gleichungen hergeleitet worden. Die Gleichung  $P(E) = 1,43 a^3$  gibt die Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine einzelne Kornbildung eine Orientierung hervorruft innerhalb des Winkels  $\alpha$  (Bogenmaß) mit einem gegebenen Scheitelpunkt  $A$ . Andere Gleichungen wurden für die Wahrscheinlichkeit des Auftretens nahezu gemeinsamer Orientierungen bei verschiedener Arten von Gruppierungen aufgestellt. Die berechneten Wahrscheinlichkeitswerte sind in Tabellen zusammengefaßt. (Physic. Rev. [2] 66. 215—20. 1/15. 10. 1944. Pittsfield, Mass., General Electric Co.)

LIERMANN. 190

**Helmut G. F. Winkler**, *Kristallgröße und Abkühlung*. Vorläufige Mitt. zu der C. 1948. I. 1277 referierten Arbeit. (Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl., math.-physik.-chem. Abt. 1946. 99—101.)

SCHÜLLER. 190

**R. D. Heidenreich** und **L. Sturkey**, *Das Kristall-Interferenzenphänomen auf elektronenmikroskopischen Bildern*. Die Elektronenreflexerscheinungen auf elektronenmikr. Bildern werden besprochen. Die Ergebnisse der dynam. Theorie der Elektronenbeugung werden kurz diskutiert u. die Werte der charakterist. Kristalldicke geschätzt. (J. appl. Physics 16. 265. April 1945. Midland, Mich., Dow Chemical Co.)

V. BORRIES. 195

**C. J. Davison** und **F. E. Haworth**, *Doppelte Bragg-Reflexionen von Röntgenstrahlen in einem Einkristall*. (Vgl. C. 1945. II. 1776.) Bei der BRAGG-Reflexion eines monochromat. Röntgenstrahles in einem Einkristall wird der reflektierte Strahl seinerseits teilweise in die Primärstrahlrichtung gestreut, was einen dauernden Energieaustausch zwischen den beiden Strahlrichtungen ergibt („Umweganregung“ nach RENNINGER, vgl. C. 1937. II. 2490 u. 1938. I. 827). Ist die BRAGG'sche Bedingung für 2 Winkel erfüllt, so findet der Austausch zwischen allen 3 Strahlen statt. Von Interesse ist der Fall, daß der Strukturfaktor der einen möglichen Reflexion Null ist; dieser Reflex wird dann wegen der doppelten Reflexion doch beobachtet. Es werden die App. beschrieben u. die Bedingungen angegeben, mit denen Vff. doppelte Reflexionen in Quarz untersuchten. Von den vielen neu auftretenden Fragen wird nur die Phasenbeziehung zwischen den beiden reflektierten Strahlen erwähnt. (Physic. Rev. [2] 66. 351—52. 1/15. 12. 1944. New York, N. Y., Bell Telephone Laborr., Inc.)

E. REUBER. 195

**Kathleen Lonsdale**, *Die experimentelle Erforschung der Röntgenstreuung in ihrer Beziehung zur Kristallgitterdynamik*. Der zusammenfassende Bericht beschreibt u. diskutiert die Verss. zur genaueren Charakterisierung der verschied. sek. Röntgenstrahlungen (Fluoreszenzstrahlung, COMPTON-Streuung, Kristallreflexion, diffuse Streustrahlung prakt. unveränderter Wellenlänge). Er bringt darin u. a. Ergebnisse über die Abhängigkeit der Breite u. Intensitätsverteilung der COMPTON-Linie vom Bindungszustand der Elektronen im Kristallgitter, über die Abhängigkeit der selektiven Kristallreflexion von der Anisotropie der Elektronenanordnung im Atom u. von den Gitterschwingungen, sowie über die Extinktion im Kristallgitter. Ferner werden bes. eingehend behandelt die vielfältigen Beobachtungen über diffuse Extrareflexionen, die teils reversibel-temperaturabhängig (FAXÉN-WALLER-Streuung), teils strukturbedingt sind. Diesen stehen entsprechende negative Intensitätsbereiche im kontinuierlichen, temperaturabhängigen Untergrund gegenüber (DEBYE-JAUNCEY-Theorie), die im Schlußteil diskutiert werden. — 7 Diagrammreproduktionen; ca. 190 Literaturzitate. (Rep. Progr. Physics 9. 256—93. 1942/43. London, Royal Inst.)

NIEHRS. 195

**Max Born**, *Die theoretische Erforschung der Zusammenhänge zwischen Kristallgitterdynamik und Röntgenstreuung*. Vf. behandelt die quantenmechan. Theorie der Beeinflussung der selektiven Röntgenreflexion durch Gitterschwingungen. Die durch Beobachtungen bestätigten früheren Theorien anderer Forscher (FAXÉN, WALLER, v. LAUE, BORN, SARGINSON, ZACHARIASEN, JAHN usw.) werden als Teilergebnisse erhalten oder gedeutet. Die einzelnen Abschnitte entwickeln nach einer histor. Einleitung die allg. Streuformel, Streuung am Mol. (Dynamik u. Streumatrix, Einzel- u. Doppelstreuung), am Kristallgitter, Näherungsmethoden für die Berechnung des Streuvermögens, Temperatureinfl., analyt. Ausdrücke für Lage u. Intensität der Maxima, „Isodiffusions“-Flächen (Berechnung u. Darst.) u. die Ziele einer möglichen Erweiterung der Theorie. Zur experimentellen Bestätigung wird meist auf den Bericht von LONSDALE (vgl. vorst. Ref.) verwiesen. — 84 Literaturzitate. (Rep. Progr. Physics 9. 294—333. 1942/43. Edinburgh, Univ., Dep. Nat. Philos.)

NIEHRS. 195

**Helmut Thielsch**, *Elektronenmikroskopisch beobachtete Ionenwanderungsphänomene*. Ein Tropfen einer wss. KCl-Lsg. (5 g KCl pro Liter) wurde auf einen Kolloidiumfilm gebracht u. in ein Vakuumst. übergeführt, das innerhalb 30 Sek. auf  $10^{-3}$  mm Hg gebracht wurde. Elektronenmikr. wurden drei verschied. Strukturtypen beobachtet, u. zwar 1. eine regulär-kub. Kristallstruktur, 2. ein reguläres lineares dendrit. Syst. u. 3. ein irreguläres dendrit. verzweigtes System. Der erste Typ verdankt seine Entstehung einer relativ langsamen Wachstumsgeschwindigkeit; der zweite lineare Typ bildet sich bei einer relativ schnelleren Wachstumsgeschwindigkeit, während bei dem dritten Typ die Wachstums-

geschwindigkeit noch größer ist. Die beiden dedit. Strukturen sind unter gewöhnlichen atmosphär. Bedingungen nicht stabil u. zerfallen innerhalb 6 Stunden. (J. chem. Physics 13. 249—50. Juni 1945. Ann Arbor, Mich., Univ.)

**Theodor Ernst**, *Die Kristallstruktur des  $\alpha$ -Natriumhydroxydes*. Die für Röntgenunters. geeigneten Kristalle der Tieftemperaturmodifikation von NaOH werden durch sehr langsame Kristallisation u. anschließende Tempering dargestellt. Drehkristallaufnahmen, Pulveraufnahmen mit NaCl als Eichsubstanz u. WEISSENBERG-Aufnahmen ergeben für die rhomb. Zelle die Dimensionen  $a = b = 3,39, \pm 0,03 \text{ \AA}$ ;  $c = 11,3_2 \pm 0,05 \text{ \AA}$ . Raumgruppe ist  $D_{22}^{17}$ ;  $Z = 4$ . In dem Gitter liegen je 4 Na- u. OH-Ionen in der Punktlage  $00 y; 0^1/2 \bar{y}; 1/2, 1/2, 1/2 - y; 1/2, 0, 1/2 + y$  mit den Parametern  $y_{Na} = 0,335$  u.  $y_{OH} = 0,135$ . Die gefundene Struktur führt auf den B 33-Typ des TiJ; dabei bilden zwei Schichten nach (001) eine Doppelschicht, bei geringer Verschiebung der Punktlagen parallel [001]. Diese Doppelschichten sind derart übereinandergelagert, daß ein OH-Ion nicht über dem Na-Ion, sondern über der Mitte zwischen zwei OH-Ionen liegt. Der kürzeste Abstand OH—OH beträgt 3,02 Å, der zwischen zwei Na-Ionen 3,15 Å u. der zwischen Na u. OH 2,38 Å. Der Ionenradius für OH', auf 6-Koordination umgerechnet, beträgt 1,43 Å. (Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. 1946. 76—78.)

GOTTFRIED. 195

**H. M. Powell** und **G. W. R. Bartindale**, *Struktur von Verbindungen vom Ferrocyanidtyp*. 1. Mitt. *Kristallstruktur von Hexamethylisocyanidferrochlorid*.  $\text{Fe}(\text{CNCH}_3)_6\text{Cl}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  wurde aus einem Gemisch von A. u. Xylol in gelben hexagonalen Prismen erhalten. Die Kristalle sind opt. einachsig negativ u. zeigten keinen pyroelektr. Effekt. Schwenk-WEISSENBERG-Aufnahmen ergaben die hexagonalen Zelldimensionen  $a = 10,45 \text{ KX}$ ;  $c = 5,30_4 \text{ KX}$ ;  $Z = 1$ . Systemat. Auslöschungen werden nicht beobachtet; Diskussion der möglichen Raumgruppen führte zu der Raumgruppe  $C_3^2$ . In dem Gitter liegt 1 Fe in 000, 6 C, 6 N u. 6 C(CH<sub>3</sub>) in der sechszähligen Lage xxx usw. mit  $x_C = 0,125$ ;  $z_C = 0,200$ ;  $x_N = 0,205$ ;  $z_N = 0,330$ ;  $x_C = 0,313$ ;  $z_C = 0,460$ ; 2 Cl u. 1 H<sub>2</sub>O sind statist. auf die Punktlagen  $1/2 00, 0^1/2 0, 1/2 1/2 0$  verteilt. Das Ion  $\text{Fe}(\text{CNCH}_3)_6^{++}$  bildet einen oktaedr. Komplex; die Atomfolge Fe—C—N—CH<sub>3</sub> ist nicht linear, sondern ist beim N-Atom um 7° abgelenkt. Der Abstand Fe—C beträgt 1,85 Å, der Abstand C—N 1,18 Å. Der Abstand Fe—C entspricht einem etwa 50%ig. Doppelbindungscharakter. (J. chem. Soc. [London] 1945. 799—803. Nov. Oxford, Univ. Museum, Labor. of Chem. Crystallography.)

GOTTFRIED. 195

**Ram Parshad**, *Bildung von Aluminiumhydridschichten auf Aluminium*. Vf. hat die von SCHÜLLER u. Mitarbeitern (Z. Phys. 111. [1939.] 7. 508) auf spektroskop. Wege nachgewiesene Bldg. von Al-Hydridschichten auf metall. Al auf Grund elektr. Messungen bereits vorher vermutet. Aus Spannungsmessungen ergibt sich, daß reines Al mit einem Potential von 1,2 V durch längeres Verweilen an der Luft bei erneuter Messung ein dem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entsprechendes Potential von 0,8 V aufweist, während bei ganz kurzem Verweilen ein Potential von 1,25 V gemessen wird, das dem Al-Hydrid entsprechen muß. Wenn man das Al, bevor man es der Luft aussetzt, von dem anhaftenden Elektrolyt (KOH) durch Waschen mit W. befreit, bildet sich die Oxydschicht schneller u. die Bldg. der Hydridschicht ist kaum noch experimentell festzustellen. Umgekehrt ergibt sich, wenn man die Spannung von gewöhnlichem Al in KOH unter Verwendung von Kohle als Anode mißt, zunächst ein Wert von 0,8 V (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), dann kurze Zeit ein Wert von 1,25 V (Al-Hydrid), um dann erst auf den dem reinen Al entsprechenden Wert von 1,2 V abzusinken. (Nature [London] 154. 178. 5/8. 1944. Lahore, Irrigation Res. Inst.)

NIEMITZ. 196

**H. Mahl**, *Die elektronenmikroskopische Untersuchung von Oberflächen*. Zusammenfassung (Habilitationsschrift) mit umfassender Literaturübersicht u. zahlreichen Bildproben. Im einzelnen werden unter bes. Berücksichtigung der Arbeiten des Vf. behandelt: 1. Das Emissionsverf. einschl. des linsenlosen Feldelektronenmikroskops u. der prakt. Einsatz des Gerätes. 2. Das Abtastverfahren. 3. Das Reflexionsverfahren. 4. Das Abdruckverfahren. (Ergebn. exakt. Naturwiss. 21. 262—312. 1945.)

REUSSE. 196

**C. N. Yang**, *Eine Verallgemeinerung der quasichemischen Methode in der statistischen Theorie der Gitter-Überstrukturen*. Die quasi-chem. Meth. in der statist. Theorie zur Unters. der Gleichgewichtsverteilung von Atomen wird in einer neuen Form für Legierungen vom Typ AB dargestellt. Diese Darst. ermöglicht eine Verallgemeinerung durch Betrachtung von Gruppen aus vielen statt Paaren von Nachbarlagen. Die verallgemeinerte Meth. kann verwendet werden, um höhere Approximationen der freien Energie eines Kristalls zu gewinnen. Durch LEGENDRE-Transformationen werden mühevoll Integrationen umgangen. — Zur näheren Analyse der zugrunde gelegten Fundamentalanahmen wird die Zahl der Atomanordnungen bei vorgegebener Ordnung in großer Dimension berechnet. Die Annahme, daß die räumlichen Anordnungsmöglichkeiten nicht interferieren, wird diskutiert. Die Meth. wird auf die Berechnung der freien Energie in verschied. Näherungen angewendet,

bes. auch auf die Fälle der BETHESchen 2. (modifizierten) u. einer einfachen Näherung für den kub., flächenzentrierten Kristall  $Cu_3Au$ . (J. chem. Physics 13. 66—76. Febr. 1945. Kunning, China, Nat. Tsing Hua Univ.) NIEHRS. 197

**Beulah Field Decker**, *Die Gültigkeit der Polfigur*. Verglichen wurde eine auf Grund von Messungen mit einer integrierenden Röntgenkamera erhaltene [1 1 0]-Polfigur eines kalt gewalzten u. angelassenen *Si-Stahls* mit einer stereograph. Projektion von [1 1 0]-Polen für 100 einzelne Körner in den gleichen Proben. Aus dem Vgl. ergab sich, daß Polfiguren genau genug sind, um bevorzugte Orientierungen zu bestimmen, wenn ein genauer Anteil der Kristalle in jeder Orientierung nicht verlangt wird. (J. appl. Physics 16. 309—10. Mai 1945. Schenectady, N. Y., General Electric Co.) GOTTFRIED. 197

**J. S. Koehler**, *Über die linearen Druck-Spannungskurven von hexagonalen Metallen*. Vf. erhielt lineare Druck-Spannungs-Kurven unter Benutzung eines rechteckigen Verschiebungsgitters. Die hieraus abgeleiteten Formeln wurden bei der Angleichung der gemessenen Druck-Spannungs-Kurven von Einkristallen von *Mg, Zn* u. *Cd* benutzt. Die Abstände der Verschiebungen in bearbeiteten u. gehärteten hexagonalen Metallen betragen ca.  $10^{-6}$  cm in Übereinstimmung mit den Schätzungen. Bei *Cd* zeigt die Kurve eine plötzliche Änderung der Neigung, welche möglicherweise einer Änderung in dem Mechanismus der plast. Deformation zuschreiben ist. (Physic. Rev. [2] 63. 460. Juni 1943. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technol.) GOTTFRIED. 197

**M. Dannenmüller**, *Die Zonen der Nichtmischbarkeit bei Legierungen in flüssigem Zustand*. Die Grenzziehung für Zonen der Nichtmischbarkeit ist im allg. sehr ungenau. Es wird eine Meth. ausgearbeitet, die darin besteht, daß die zu untersuchende Lsg. auf die gewünschte konstante Temp. gebracht, ohne Erschütterung abgeschreckt u. an einem Querschnitt die Trennung der beiden Schichten beobachtet wird. Photograph. Abb. u. Skizzen sowie ausführliche Beschreibung der Durchführung, der Genauigkeit u. der Grenzen des Verfahrens. — Die Meth. wird prakt. zur Prüfung der Systeme *Al-Pb-Zn, Cd-Pb-Zn, Cu-Pb-Zn, Pb-Sn-Zn* verwendet u. die Ergebnisse in Dreiecksdiagrammen wiedergegeben. (Rev. Metallurg. 40. 85—90. März 1943.) ROTTER. 197

**Léon Guillet jr.**, *Der Elastizitätsmodul metallischer Legierungen*. Überblick über die Fortschritte in der Prüfung des Elastizitätsmoduls (E) mit Diagrammen u. Skizzen der Versuchsanordnungen. Zusammenfassend läßt sich feststellen: Höhere E an echten Legierungen lassen sich schwierig bestimmen; man erhält nur den Mittelwert aus den einzelnen Komponenten. Die Härtung bleibt ohne Einfl. auf E; dieser wird erst durch Änderungen im Atomcharakter beeinflusst. — Während Verunreinigungen u. geringe Zusätze die mechan. u. elektr. Eig. stark verändern können, sind sie für E prakt. bedeutungslos, wie durch Messungen an Elektrolyt-*Cu*, doppelt raffiniertem *Al* u. sublimiertem *Ca* nachgewiesen wurde. — Um E-Werte, die höher sind als die der Legierungsbestandteile, zu erhalten, muß man homöopolare intermetall. Verbb. heranziehen; diese besitzen aber nicht mehr Metallecharakter u. sind bes. spröde. Empir. wird von Glockengießern ein Mittelweg mit der Legierung  $Cu_{31}Sn_9$  erreicht. (Rev. Metallurg. 40. 91—94. März 1943.) ROTTER. 200

**Lloyd Hunter und Sidney Siegel**, *Der Youngsche Modul von NaCl in der Nähe des Schmelzpunktes*. Mit einer piezoelekt. Schwingungsanordnung wird der Elastizitätsmodul von NaCl in den Richtungen [100] und [110] von Zimmertemp. bis nahe an den F. gemessen. Um den Quarzkristall unterhalb der Umwandlungstemp. halten zu können, wird ein Siliziumstab als Verbindungsstück genommen. Ergebnisse: E [100] nimmt von 4,44 auf 1,53, E [110] von 3,49 auf  $2,06 \cdot 10^{11}$  dyn/cm<sup>2</sup> ab. Bei 653° K sind beide Größen einander gleich, der Kristall verhält sich also elast. isotrop. (Physic. Rev. [2] 60. 171. 15/7. 1941. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technol.) KOCHENDORFER. 200

**Eric Bernhult**, *Die Fließgrenze beim Biegen und das Spannungsverhältnis in Stangen und Rohren beim plastischen Biegen*. Daß beim Biegen keine wirkliche Erhöhung der Fließgrenze eintritt, läßt sich erklären, wenn man einen gebogenen Balken als aus einer unendlichen Anzahl Fasern zusammengesetzt ansieht, wobei jede Faser sich beim Biegen wie eine gezogene bzw. gedrückte Stange verhält. Das Spannungsverhältnis ist durch die Zugfestigkeitseig. bestimmt. Die Form der Spannungskurve durch den Querschnitt bei plast. Biegen hängt davon ab, ob der Werkstoff eine obere Zugstreckgrenze hat oder nicht oder ob überhaupt eine scharf ausgeprägte Streckgrenze fehlt. Solange die plast. u. elast. Spannungsmomente gleich sind, verläuft die Moment-Biegungskurve annähernd rechtwinklig, sie beginnt eine merkliche Abweichung zu zeigen, wenn das plast. Moment das elast. übersteigt, diesen Punkt nennt Vf. Bieigungsproportionalitätsgrenze, den Punkt, bei dem völlig plast. Zustand über den ganzen Querschnitt erreicht ist, Bieigungsfließgrenze. (Jernkontorets Ann. 127. 491—533. 1943.) R. K. MÜLLER. 200

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

**W. B. Innes und H. H. Rowley**, *Gleichgewichte zweidimensionaler Systeme*. 2. Mitt. Im Anschluß an eine frühere Arbeit des I. Vf. über eine Näherungsmeth. für Gleichgewichte zwei- u. dreidimensionaler Phasen werden thermodyn. Beziehungen für Gleichgewichte zwischen einer dreidimensionalen Gas- bzw. Dampfphase behandelt u. einer zweidimensionalen unlösl. Oberflächenphase in einem Zweikomponentensyst. abgeleitet. Die Best. des Spreitungsdruckes aus den Zweikomponenten-Adsorptionsdaten wird dadurch ermöglicht. Auch die Gleichgewichte zwischen einer dreidimensionalen Fl.-Dampfphase werden behandelt u. einige Beziehungen abgeleitet; eine davon behandelt den Zusammenhang zwischen Selektivadsorption u. Änderung des Spreitungsdruckes mit dem chem. Potential. (J. phys. Chem. 49. 411—17. Sept. 1945. Iowa City, Iowa, Div. of Phys. Chem., State Univ. of Iowa.) JÄGER. 221

**Paul A. Beck**, *Bestimmung der koexistierenden Phasen in heterogenen Systemen mit vielen Komponenten*. Durch Betrachtung der möglichen geometr. Lagen von  $n + 1$  Punkten (entsprechend der Zus. von  $n + 1$  Phasen eines  $n$ -Komponenten-Systems) in einem  $n-1$ -dimensionalen Raum (entsprechend  $n-1$  Variablen, die für Darst. der Zus. eines  $n$ -Komponenten-Systems erforderlich sind) wird abgeleitet, daß für eine gegebene Serie von  $n + 1$  Phasen nur zwei Anordnungsmöglichkeiten koexistierender Phasen möglich sind (univariante Gleichgewicht). Man braucht daher genau wie bei tern. Systemen nur eine einzige ausgewählte Probe auf die in ihr enthaltenen Phasen zu untersuchen, um über die Koexistenz-Beziehungen von  $n + 1$  Phasen (bereits bekannter Zus.) Klarheit zu gewinnen. Ebenso gibt es nur zwei Typen für nonvariante Gleichgewichte im  $n$ -Komponenten-System. (J. appl. Physics 16. 808—15. Dez. 1945. Cleveland, Graphite Bronze Comp., Metallurg. Labor.) WERNER SCHULZE. 222

**A. E. van Arkel**, *Gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten*. Die Mischbarkeit von Fl. wird auf die Gleichheit der zwischenmol. Kräfte bzgl. Kraftgröße u. Krafttyp zurückgeführt. An einer Reihe einfacher Formeln für die Kohäsionsenergie u. die Mischungsenergie wird der Grad der Mischbarkeit qualitativ diskutiert. Die Kohäsionsenergie wird durch Abschätzung auf LONDON-Energie u. Dipolenergie aufgeteilt. Daraus ergibt sich z. B. in der Reihe  $CH_4$ ,  $CH_3Cl$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$ ,  $CCl_4$  die größte Mischbarkeit mit W. für  $CH_3Cl$ . Der Beitrag mehrerer Dipolgruppen in einem Mol. zur Kohäsionsenergie wird diskutiert. Die bessere Mischbarkeit arom. Verbb. mit W. wird auf die C-H-Dipolmomente zurückgeführt. Sie ist nicht der größeren Polarisierbarkeit des Kernes zuzuschreiben. (Trans. Faraday Soc. 42 B. 81—84. 1946. Leiden, Rijks-Univ., Anorgan. chem. Labor.) WERNER SCHULZE. 224

**Allen E. Stearn und Henry Eyring**, *Druck und Reaktionsgeschwindigkeit*. Trägt man den mit  $kT$  (BOLTZMANN-Konstante mal absol. Temp.) multiplizierten natürlichen Logarithmus der spezif. Rk.-Geschwindigkeitskonstanten gegen den Druck als Abszisse auf, so gibt die Richtung der Geraden den Vol.-Unterschied zwischen Reaktanten u. aktiviertem Komplex. Die Vorausbestimmung der Vol.-Inkremente für verschied. Arten von Rkk. wird gegenüber früheren Arbeiten verbessert. Theoret. u. experimentelle Werte des Druckeinflusses auf mono- u. bimol. Rkk. sowie die viscose Strömung werden miteinander verglichen u. befriedigende Übereinstimmung festgestellt. Die Unters. des Druckeinflusses ergibt ähnliche Einblicke in den Rk.-Mechanismus wie die der Temperaturabhängigkeit. (Chem. Reviews 29. 509—23. Dez. 1941. Columbia, Mo., Princeton, N. Y., Univ.) SCHÜTZA. 225

**P. S. MacMahon und T. N. Srivastava**, *Photoreaktion zwischen Jod und Salzen von Karbonsäuren in Gegenwart von Metallionen als Katalysatoren*. Vff. zeigen, daß zwischen  $J_2$  in Ggw. von KJ u. den Na-Salzen folgender organ. Säuren bis zu  $40^\circ$  keinerlei Photork. stattfindet, sofern nur alle Reagentien rein sind: Essig-, Propion-, Butter-, Bernstein-, Äpfel-, Malein-, Benzoe-, Phthal-, Wein-, Zitronen-, Mandel-, Glycerin- u. Glykolsäure. Beim Zusatz von Spuren folgender Metalle als Salze findet dagegen sofort Photork. zwischen  $J_2$  u. den organ. Säuren statt: Mn, Fe, Cr, Co, U u. Ce, dagegen nicht beim Zusatz von Ni-Salzen. Karbonsäuren, die keine OH-Gruppe enthalten, reagieren auch in Ggw. der Metallsalze im Licht mit  $J_2$  nicht, Ausnahme liegt beim Mn'' vor, das zu unlösl.  $H_2MnO_3$  oxydiert wird. Ein wesentliches Merkmal dieser Rkk. ist die Bldg. von Metall enthaltenden komplexen Anionen. Vff. nehmen an, daß  $J_2$  photochem. dissoziiert, wobei das Metallion in einen höherwertigen Zustand übergeführt wird. Dieses reagiert dann photochem. mit den Oxykarbonsäureanionen unter Bldg. von einfachen Oxydationsprodukten. Die Kinetik der Rkk. wird aus der Geschwindigkeit der Abnahme des freien  $J_2$  im Syst. gemessen u. ist bei allen Systemen ähnlich. Die Resultate lassen auf die Existenz einer Anzahl von Koordinationskomplexsalzen von Mn, Cr, Ce, Co u. U u. Oxykarbonsäuren in wss. Lsg. schließen, deren Entstehungsbedingungen allerdings noch nicht näher

untersucht wurden. (J. Indian chem. Soc. 23. 261—69. Juli 1946. Lucknow, Univ., Chem. Dep.) NIEMITZ, 226

**Maurice Bonnemay**, *Zur Deutung der Photolyse von Alkaliaziden in wässrigen Lösungen*. Für den photochem. Zerfall der Azide in wss. Lsgg. nimmt Vf. das von R. AUDUBERT u. Mitarbeitern angegebene Rk.-Schema an. Die entsprechenden Differentialgleichungen für die Geschwindigkeiten lassen sich nicht allg. lösen. Vf. erhält jedoch durch gewisse Vereinfachungen angenäherte Gleichungen, die den tatsächlichen Rk.-Verlauf gut wiedergeben. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 216. 882—84 7/28. 6. 1943.). SCHENK 226

**M. Bonnemay**, *Über die Zersetzung der Stickstoffwasserstoffsäure und ihrer Salze*. Es wird eine Übersicht über die Zers., bes. die Photolyse, Thermolyse u. Elektrolyse der  $N_3H$  u. ihrer Salze gegeben. (Angaben des Schrifttums fehlen.) Aus den Arbeiten kann man schließen, daß auch ohne Kenntnis der Kinetik der Photo-Zers. der Lsgg. angenommen werden kann, daß die Zers. der festen Phase eine Ketten-Rk. ist, wobei als Kettenträger wahrscheinlich  $N_2^*$  auftritt. Andererseits scheinen die Emissionsspektren, wie auch Thermolyse u. Elektrolyse, zu zeigen, daß es sich in beiden Fällen um einen Zers.-Vorgang handelt. Die Tatsache, daß die Photolyse der  $N_3H$ - u.  $N_3Na$ -Lsgg. eine leichte UV-Emission hervorruft, führt zu der Annahme, daß der elektron. akt. Stickstoff  $N_2^*$  bei dieser Zers.-Art gleichfalls eine Rolle spielt. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 40. 231—35. 1943. Paris, École prat. des Hautes Études, Labor. de Chim. Phys. et d'Electrochim.) WESLEY, 226

**G. Ljunggren**, *Einige Adsorptions- und Katalysephänomene bei porösen Körpern*. Vortrag über das Wesen der physikal. Adsorption, Sorptionsisothermen, Strömung durch adsorbierende Schichten, katalyt. Oxydation, einige spezielle oberflächenkatalyt. Rkk. wie Dehydrierungen alicycl. u. aliphat. KW-stoffe u. Synth. von KW-stoffen, sowie über Bau u. Eigg. von Katalysatoren, bes. Mischkatalysatoren. (Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja 54. 12—26. 1945.) BECKMANN, 227

## B. Anorganische Chemie.

**S. P. Raychaudhuri und Khondhar Amir Hasan**, *Über die Natur von durch gemeinsame Koagulation von Kieselsäure, Aluminium- und Eisenhydroxydsolen erhaltenen Niederschlägen von Aluminiumsilicat und Eisensilicat*. Aluminiumsilicat-Ndd. wurden erhalten durch Mischen von  $SiO_2$ - u.  $Al(OH)_3$ -Solen, u. zwar in derartigen Mengen, daß die Mischung  $SiO_2$  u.  $Al_2O_3$  in den Verhältnissen 2, 3 u. 4 enthielt. Das Mischen geschah durch tropfenweise Zugabe von  $Al(OH)_3$ -Sol zu  $SiO_2$ -Sol oder von  $SiO_2$ -Sol zu  $Al(OH)_3$ -Sol oder durch gleichzeitiges, tropfenweises Zusammengeben der beiden Sole. Die Eisensilicat-Ndd. wurden auf die gleiche Art erhalten, nur betrug das Verhältnis  $SiO_2 : Fe_2O_3$  nur zwei. Die Ndd. wurden durch gewöhnliche u. Elektrodialyse gereinigt u. auf chem. Zus. ( $SiO_2 : Al_2O_3$  bzw.  $SiO_2 : Fe_2O_3$ -Verhältnis), elektroosmot. Ladung, %-Geh. an freier Kieselsäure, Al- u. Fe-Oxyden, Sättigungskapazität u. Pufferkurven untersucht. Die Ndd. sind negativ geladen, die Höhe der negativen Ladung zeigt eine enge Beziehung zum Verhältnis  $SiO_2 : Al_2O_3$  bzw.  $SiO_2 : Fe_2O_3$ , u. zwar ist die elektroosmot. Ladung um so größer, je höher das Verhältnis der Oxyde ist. In den Al-Silicaten liegt der größere Teil der  $SiO_2$  u. des  $Al_2O_3$  im gebundenen Zustand vor, wobei das Ausmaß der chem. Bindung vom pH-Wert abhängt. Bei den Fe-Silicat-Ndd. treten unterhalb pH 7,0 die  $SiO_2$  u. das Eisenhydroxyd im allg. im freien Zustand auf. (J. phys. Chem. 49. 453—61. Sept. 1945. Indien, Dacca Univ., Chem. Labor.) GOTTFRIED, 261

**R. Doht**, *Eine bemerkenswerte Selbstentzündung von rotem Phosphor*. Reinsten roter P (MERCK) fiel aus zerbrochenem Pulverglas auf Xylolith u. entzündete sich. Diese Entzündung konnte durch Reiben mit harten Gegenständen nicht reproduziert werden, wohl aber nach leichtem Hämmern auf einer Fe- oder steinernen Unterlage. (Chem. Listy Vědu Průmysl 40. 184. 10/8. 1946.) STAHL, 264

**Reino Näsänen**, *Potentiometrische Untersuchungen über hydrolytische Fällungsreaktionen*. 1. Mitt. *Bariumcarbonat*. Der Einfl. kleiner Zugaben an HCl oder NaOH auf die Neigung der Fällkurve von  $BaCO_3$  wird untersucht. Der Unterschied zwischen theoret. u. experimentellen Werten bei NaOH wird einer Adsorption der Base oder dem gleichzeitigen Ausfallen von bas. Bariumcarbonat zugeschrieben. Die theoret. u. experimentelle Abweichung des Umschlagspunktes vom Äquivalenzpunkt stimmen in den Fehlergrenzen überein. Die Werte für das Löslichkeitsprod. in NaCl- u. KCl-Lsgg. werden aus dem maximalen Gefälle der Titrationskurve bestimmt u. mittels der DEBYE-HÜCKEL-Gleichung das thermodynam. Löslichkeitsprod. berechnet. Die erhaltenen durchschnittlichen

Ionendurchmesser (in NaCl 4,3, in KCl 4,8 Å) haben richtige Größenordnung. Die aus den Löslichkeitsmessungen von SCHLOESING (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 74. [1872.] 1552; 75. [1872.] 70;) u. MACGOY u. SMITH (J. Amer. Chem. Soc. 33. [1911.] 468) nach Gleichungen des Vf. berechneten Werte ( $pK_{1,0} = 8,38$  bzw. 8,28) stimmen mit dem Meßwert des Vf. (8,286) gut überein, dagegen nicht die Messungen in reinem W. mit denen in Kohlensäure. Die von HOGGE u. JOHNSTON (C. 1937. II. 3251) auf der Basis der Messungen von TOWNLEY, WHITNEY u. FELSING (C. 1937. II. 1938) berechneten Werte für den mittleren Aktivitätskoeff. sind bis auf den für KCl-Lsg. unwahrscheinlich. (Suomalainen Tiedekatemia Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fennicae], Sarja A II 1946. Nr. 17. 1—18. 5/2.)  
KÖHN. 285

**Lansing, S. Wells, W. F. Clarke und H. F. McMurdie, Untersuchung des Systems  $CaO-Al_2O_3-H_2O$  bei  $21^\circ$  und  $90^\circ$ .** Zur Unters. dieses Syst., in dem mehrere metastabile Phasen auftreten, werden die Gleichgewichte auf verschied. Arten — Über- u. Unter-sättigung, Abkühlen von höherer Temp. — erreicht. Es werden die Löslichkeitsbeziehungen ermittelt u. in Diagrammen niedergelegt; die festen Phasen werden opt. u. röntgenograph. untersucht. — Für die metastabilen hexagonalen Ca-Aluminathydrate wird das mol. Verhältnis  $CaO/Al_2O_3$  auf Grund der Löslichkeits-Verss. ermittelt, das Mol.-Verhältnis  $H_2O/Al_2O_3$  u. die opt. Eigg. werden bestimmt u. mit den Ergebnissen anderer Autoren verglichen. Mittels des Pulverdiagramms wird nachgewiesen, daß das von verschied. Autoren als definierte Verb. aufgefaßte sogenannte hexagonale *Tricalciumaluminathydrat* in Wirklichkeit nicht eine besondere Verb., sondern ein Gemisch von hexagonalem  $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$  u.  $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$  in äquimol. Verhältnis ist, die bei sehr ähnlicher Struktur parallel zur a-Achse gemeinsam kristallisieren u. einen durchschnittlichen Brechungsindex-Wert geben. Beim Stehen bei Zimmertemp. geht *Dicalciumaluminathydrat* langsam in *Tetra-Calciumaluminathydrat* u.  $Al(OH)_3$  über. Das Tetra-Ca-Aluminathydrat verliert beim Trocknen im Exsiccator Hydrat-W. u. zeigt dann eine geringe, aber deutliche Abnahme der Größe des Elementarkörpers entlang der c-Achse. Die Löslichkeitsbeziehungen von Di- u. Tetra-Ca-Aluminathydrat werden, obwohl diese Verb. im untersuchten Syst. zwischen  $21^\circ$  u.  $90^\circ$  nur als metastabile Phasen existieren, bei  $21^\circ$  untersucht. Es scheint einen metastabilen nonvarianten Punkt  $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$ ,  $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$  u. Lsg. zwischen: 0,5 u. 0,6 g CaO u. 0,10 u. 0,15 g  $Al_2O_3$  je Liter zu geben. Mit steigender Temp. werden die hexagonalen Phasen so wenig stabil, daß ihre Löslichkeitsbeziehungen bei  $90^\circ$  nicht untersucht werden. Der Übergang der hexagonalen Ca-Aluminathydrate in das isometr. *Tricalciumaluminat-hexahydrat*, der erfolgt, wenn die Ca-Aluminat-Ca(OH)<sub>2</sub>-Lsgg. nicht beim ersten Erscheinen anderer Phasen als dieser metastabilen hexagonalen filtriert werden, wird eingehend untersucht. Löslichkeits-Diagramm; Vgl. mit Ergebnissen anderer Autoren. — Die einzigen stabilen Phasen im Syst.  $CaO-Al_2O_3-H_2O$  im Bereich zwischen  $21^\circ$  u.  $90^\circ$  sind *Gibbsit*, in den das als eine der wichtigsten festen Phasen existierende Tonerdehydrat beim Altern übergeht, das isometr.  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$  u.  $Ca(OH)_2$ , deren Löslichkeitsbeziehungen bei  $21^\circ$  u.  $90^\circ$  untersucht werden (Diagramme). Bei  $21^\circ$  ist *Gibbsit* die stabile Phase bis zu einer Konz. von 0,33 g CaO je Liter, u. bei höherer Konz. ist isometr.  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$  die stabile Phase bis zum Erscheinen von  $Ca(OH)_2$  als fester Phase. Zwischen  $21^\circ$  u.  $90^\circ$  gibt es eine Reihe von Kurven für  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$  u.  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  (*Gibbsit*), die sich paarweise in nonvarianten Punkten bei einer Konz. von 0,33 g CaO je Liter u. — mit wachsender Temp. — von 0,02 g bis 0,11 g/Liter steigender Konz. an  $Al_2O_3$  schneiden. — Andere als die untersuchten Ca-Aluminathydrate — so  $3CaO_3 \cdot Al_2O_3 \cdot 18H_2O$ ,  $5CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 34H_2O$  u.  $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$  — sind ohne Bedeutung für das System. — 52 Literaturzitate. (J. Res. nat. Bur. Standards 30. 367—409. Mai 1943. Washington, Nat. Bur. of Standards, U. S. Dep. of Commerce.)  
v. DECHEND. 294

**E. F. Osborn und J. F. Schairer, Das ternäre System Pseudowollastonit-Äkermanit-Gehlenit.** Das Syst. Pseudowollastonit-Äkermanit-Gehlenit, ein tern. Syst. innerhalb des quatern. Syst.  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ , enthält einfache Glieder von zwei Gruppen gesteinsbildender Mineralien, u. zwar die Melilite u. die Pyroxenoide. Zuerst wurden die das tern. Syst. begrenzenden binären Systeme Gehlenit- $CaSiO_3$ ,  $CaSiO_3$ -Äkermanit u. Gehlenit-Äkermanit untersucht. In dem tern. Syst. ist die maximale Anzahl kristalliner Phasen, die mit der Fl. im Gleichgewicht sind, nur zwei, u. zwar eine feste Äkermanit-Gehlenit-Lsg. (Melilit) u.  $\alpha-CaSiO_3$  (Pyroxenoid). Ein tern. Eutektikum tritt nicht auf; die niedrigste Temp., bei der eine fl. Phase vorhanden ist, liegt bei  $1302^\circ C$ , bei dem tern. Minimum auf der Phasengrenzkurve zwischen den Feldern von Melilit u.  $\alpha-CaSiO_3$ . Die Zus. des tern. Minimums ist 51%  $CaSiO_3$ , 20%  $Ca_2MgSi_2O_7$  u. 29%  $Ca_2Al_2SiO_7$ . Bei vollkommener Fraktionierung liefern alle tern. Fl. eine einzige feste Lsg. der Zus. 41%  $Ca_2MgSi_2O_7$ , 59%  $Ca_2Al_2SiO_7$ . Die Ergebnisse lassen sich nicht direkt auf Gesteins-

magnen anwenden, da diese viel komplexer zusammengesetzt sind; die Unters. gibt jedoch Hinweise auf die Natur der Kristallisationsprozesse u. ihr komplexes Verhalten. (Amer. J. Sci. 239. 715—63. Okt. 1941. Washington, D. C., Carnegie Institution, Geophysical Labor.)

GOTTFRIED. 294

**E. E. Jukkola, L. F. Audrieth und B. S. Hopkins, Lanthan-, Neodym- und Ceramalgame.** Die Darst. der Amalgame der Seltenen Erden erfolgt nach der elektrolyt. Meth. mit Hg-Kathode. — Eine konz. Lsg. von wasserfreiem Chlorid der Seltenen Erden in A. wird 15—40 Stdn. bei 110 V u. 0,05—0,1 A/cm<sup>2</sup> elektrolysiert. Hierbei wird ein fl. bis pastenförmiges Amalgam mit 1—3% Seltenem Erdmetall erhalten. Die Amalgame werden mit W., A. u. Ae. gewaschen u. in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt. Die Amalgame können durch Abdest. von Hg im Vakuum in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre konz. werden. Die konz. Amalgame entzünden sich leicht bei Berührung mit Luft oder Feuchtigkeit. (Inorg. Syntheses 1. 15—19. 1939.)

TROFIMOW. 303

**W. A. Plotnikow und Je. B. Gitman, Elektrolytische Abtrennung von Zirkonium.** Aus der wss. Lsg. des Zirkonsulfats wurde unter den von BRADY u. LINFORD (Trans. Am. El. Soc. 70. [1937.] 431) genannten Bedingungen Zr als kompakter Nd. an der Kathode erhalten. Zr-Pulver entstand bei Elektrolyse von Schmelzen der Zus. AlCl<sub>3</sub>-KCl-NaF-ZrO<sub>2</sub>; 2 KF-ZrF<sub>6</sub>; KCl-NaCl-K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>; KCl-NaCl-NaF-ZrO<sub>2</sub>; ZrCl<sub>4</sub>-NaCl. In der Mehrzahl der Fälle bilden sich schwarze Abscheidungen mit 70—80% Zr. Die Beimischungen bestehen aus nicht auswaschbarer Schmelze. Aus der Schmelze KCl-NaCl-K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> mit 20—35% K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> entsteht bei 0,5 A/dm<sup>2</sup> u. 700° ein graues krist. Pulver mit 90—93% Zr. Bei einem Vers. wurde bei der Elektrolyse des verd. K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> an der Mo-Kathode ein kompakter Nd. von metall. Zr erhalten. Die Zersetzungsspannung der 50% ZrCl<sub>4</sub> u. 50% NaCl enthaltenden Schmelze beträgt bei 550° 2,0 V u. bei 600° 1,8 V. Hierbei bildet sich an der Kathode schwarzes disperses Pulver. Der Temperaturkoeff. der Zersetzungsspannung beträgt 3 · 10<sup>-2</sup> V/Grad. Die erhaltenen Prodd. lassen sich als Beimischungen zu Metallen verwenden. (Журнал Прикладной Химии [J. chim. appl.] 19. 826—23. 1946.)

FÖRSTER. 322

**Reino Näsänen, Potentiometrische Untersuchung über die Löslichkeit des Bleijodids in Elektrolytlösungen.** Nach bekanntem Verf. (vgl. Z. physik. Chem. (A) 188. [1941.] 272; 190. [1942.] 183; 191. [1942.] 54) wird das Löslichkeitsprod. des Bleijodids in Li-, Na- u. Ba-Perchlorat- u. -Nitratlsgg. bestimmt. Die mittleren Aktivitätskoeff. für Perchloratlsgg. nehmen von Li über Na nach Ba ab, für Nitrate ist die Reihenfolge umgekehrt. Die mittleren Ionendurchmesser für die Perchlorate sind bei Li 5,4, Na 5,5, Ba 4,9 Å, für die Nitrate 2,9, 3,0 u. 4,2 Å. Die verhältnismäßig geringe Abweichung der Werte der Dissoziationskonstanten der Nitrat- von den Perchloratlsgg. wird auf die Bldg. von Bleinitratkomplexen und teilweise auf die spezif. Eigg. der Ionen zurückgeführt. Die Komplexbildungskonstante für Bleinitrat stimmt mit früheren Werten (PLAKE, Z. physik. Chem. A 162. [1932.] 257) in der Größenordnung überein. Verss. in NaCl-Lsg. deuten auf Komplexbldg. bei Bleichlorid, die berechnete thermodynam. Komplexbildungskonstante von PbCl<sup>+</sup> (K<sub>0</sub> = 0,02) stimmt mit dem Wert von DAVIES (0,03) gut überein. Die Einw. von Cd-Perchlorat-Zusätzen auf die Neigung der Wendetangente wird mit der Bldg. von Cadmiumjodidkomplexen erklärt. Die experimentellen P-Werte sind in Übereinstimmung mit den Daten von RILEY u. GALLAFENT (J. Chem. Soc. [1932.] 514). (Suomalais Tiedekatemia Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fennicae], Sarja A. II 1945. Nr. 13. 3—23. 15/11.)

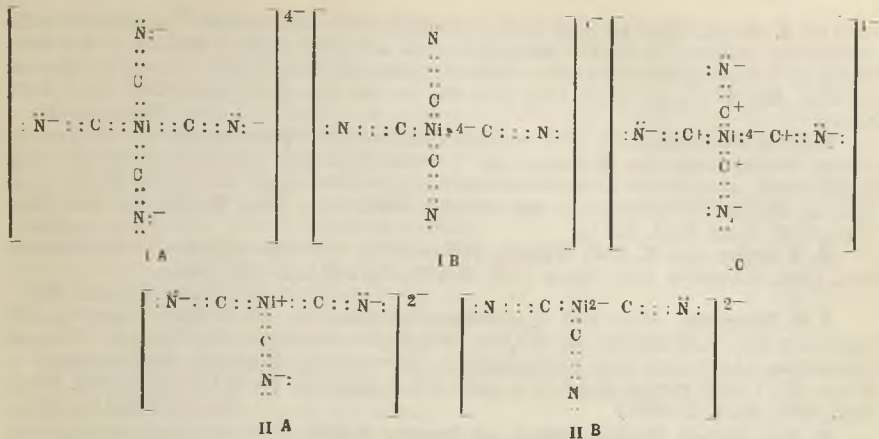
КОРН. 328

**H. Balthis jr. und John C. Bailar jr., Chrom(II)-chlorid.** Die Darst. beruht auf der Überführung von Chrom(II)-acetat in Chrom(II)-chlorid mit HCl in N<sub>2</sub>-Atmosphäre. — In eine gekühlte Lsg. von Chrom(II)-acetat in 60 cm<sup>3</sup> konz. HCl wird ein HCl-N<sub>2</sub>-Gemisch eingeleitet. Das gebildete blaue Chrom(II)-chlorid, CrCl<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O, wird mit 20 cm<sup>3</sup> kalter konz. HCl u. anschließend mit Aceton gewaschen. Das Salz oxydiert sich schnell an der Luft unter Bldg. eines grünschwarzen Oxychlorids. Oberhalb 38° geht CrCl<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O in die isomere grüne Modifikation über, die bei 51° durch Wasserabspaltung ein Trihydrat bildet. In Lsg. wird CrCl<sub>2</sub> durch W. unter H<sub>2</sub>-Entw. oxydiert; dieser Prozeß wird durch Säuren u. Basen in Ggw. von Pt u. Pd katalysiert. (Inorg. Syntheses 1. 125—26. 1939.)

TROFIMOW. 335

**Clara L. Deasy, Komplexe des neutralen und einwertigen Nickels.** Vf. diskutiert die verschied. in Resonanz stehenden Strukturen der von EASLES u. BURGESS (vgl. J. Amer. chem. Soc. 64. [1942.] 1187) erhaltenen Verb. der Formulierung K<sub>4</sub>Ni(CN)<sub>4</sub> (I) u. K<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>2</sub> (II). I, das große Ähnlichkeit mit dem Nickelcarbonyl aufweist, kommt wahrscheinlich hauptsächlich in der Form I<sub>A</sub> vor, da in den übrigen Resonanzfällen Ni elektropositiv erscheint. Außerdem hat I<sub>A</sub> ein stabiles Elektronenoklett um das C-Atom. In I<sub>A</sub> würden vier von den 3d-Bahnen des Ni ebenso wie die 4s-Bahn u. eine 4p-Bahn





zur Bindung benutzt werden. II, das eine gewisse Ähnlichkeit mit der Elektronenkonfiguration des Co im  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ion hat, nimmt wohl bes. die Struktur II<sub>A</sub> an. Es können in dieser Struktur vier 3d-Bahnen, die 4s- u. eine 4p-Bahn mit dem ungepaarten Elektron in der nächsten 4p-Bahn zur Bindung angewendet werden. (J. Amer. chem. Soc. 67. 152—53. Jan. 1945. Urbana, Ill., Univ., Dep. of Chem.) KUBRAK. 356

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**C. W. Sheppard**, *Absorption von  $\gamma$ -Strahlung in Gesteinsproben*. Im Zusammenhang mit der Unters. der Rolle, die die Radioaktivität bei der Erdölbildg. spielt, wurden Berechnungen über die Absorption von  $\gamma$ -Strahlung in Gesteinsproben angestellt. Die Ergebnisse wurden mit den nach MILLIKAN gemessenen Werten verglichen u. keine systemat. Abweichungen gefunden. (Physic. Rev. [2] 64. 379. Dez. 1943. Massachusetts, Inst. of Technol.) POLLERMANN. 378

**László Tokody**, *Über den monoklinen Hessit*. Aus Strukturunters. an  $\beta$ -Hessit  $\text{Ag}_2\text{Te}$  folgt unter Berücksichtigung der Koordinationszahlen u. der Radienquotienten eine Antifluoritstruktur mit starken, noch unvollständig beschriebenen Gitterstörungen. (Mat. Természettudományi Értesítő, Magyar Tud. Akad. III. Osztályának Folyóirata [Math. naturwiss. Anz. ung. Akad. Wiss.] 62. 603—08. 1943.) STAHL. 380

**Erik Ahman**, *Eine Pseudomorphose des Skapoliths von Malmerget*. Vf. beschreibt eine Pseudomorphose von Cleavelandit (weißer, blättriger, hydrothermal unterhalb 460° gebildeter Albit) nach Skapolith von Malmerget. Diese Pseudomorphose ist von Albitkristallen umkrustet, deren c-Achsen annähernd parallel der Hauptachse des Mutterkristalls angeordnet sind. Die Streuung ist an sich groß, aber in Anbetracht der vorher stattgefundenen Zerstörung der ursprünglichen Skapolithflächen bei der Umwandlung auffallend gering. (Bull. geol. Instn. Univ. Upsala 30. 155—62. 1939—1943. Upsala, Univ., Mineral.-geolog. Inst.) HILLER. 380

**J. H. Morgan** und **Marianna L. Auer**, *Optische, spektrographische und radioaktive Untersuchungen von Zirkon*. Zirkonkristalle werden in 3 Modifikationen gefunden. An insgesamt 20 Proben von verschied. Fundorten wurden Messungen der Brechungsindizes, der Doppelbrechung, der Radioaktivität u. spektroskop. Unters. der Verunreinigungen vorgenommen. Die n. Modifikation hat den höchsten Brechungsindex, die größte Doppelbrechung u. die schwächste Radioaktivität. Der Malacon-Typ hat den kleinsten Brechungsindex, die kleinste Doppelbrechung u. die stärkste Radioaktivität. Der Hyacinth-Typ liegt in allen Eigg. zwischen den beiden andern. Zusammenhänge mit den Spuren von Si, Hf, Y, Ce, Pb, Fe, Ti, Ge u. S sind nicht festzustellen. Es wird angenommen, daß die Eigg. der Kristalle durch die U-Menge im Bildungs-Magma beeinflußt werden. (Amer. J. Sci. 239. 305—11. April 1941. Madison, Wis., Univ., Dep. of Geology and Chem.) E. REUBER. 380

**N. R. Junner**, *Fortschritt in den geologischen Untersuchungen und der mineralischen Verwertung an der Goldküste*. Der Bericht vermittelt einen sehr anschaulichen Einblick in erfolgreiches geolog. Arbeiten u. den daraus entstehenden wirtschaftlichen Gewinn. Die Kolonie Goldküste steht mit ihrem Reichtum bes. bzgl. der Diamant- u. Mangank-Förde-

rung an 3. Stelle. Einer an zwei geolog. Kartenblättern erläuterten Übersicht folgt die Aufzählung mineral. Prodd. mit Mengenangaben seit 1913, unter denen *Au* u. *Mn* wertmäßig an 1. Stelle stehen; es werden erwähnt: *Diamant*, *Bauxit*, *Salz*, *Zinnstein*, *Glimmer*, *Cu-Erze*, *Mo*, *W* u. a. m. (Bull. Imp. Inst. 44. 44—65. Jan./März 1946. Gold Coast Geol. Surv.) ZEDLITZ. 382

**T. Hirst**, *Die Geologie des Konongo-Gold-Belt und des umgebenden Landes*. Eingehende geolog. Beschreibung des im Süden der Kolonie Goldküste gelegenen Teiles mit allg. strukturellen, petrograph. u. lagerstättenkundlichen Hinweisen. Eine große Karte, Analysen u. Profile vervollständigen den Bericht. (Bull. Imp. Inst. 40. 36—61. Jan./März 1942. Gold Coast Geol. Surv.) ZEDLITZ. 382

**M. S. Hedley** und **K. DeP. Watson**, *Goldadern im zentralen südlichen British-Columbien*. (Brit. Columbia Dep. Mines Bull. Nr. 20, Part III. 1—35. 1945.) GEHLEN-KELLER. 383

**J. M. Cummings**, *Salz- und Hydromagnesit-Lagerstätten in British-Columbien*. Vf. beschreibt das Vorkommen von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{MgSO}_4$  in den Salzseen British-Columbiens (Analysen), ihre Technologie u. Verwendung. *Magnesit*, *Hydromagnesit* u. andere *Mg*-Verbb. werden ebenfalls ausführlich behandelt. (Brit. Columbia Dep. Mines Bull. 1940. Bl. 4. 1—160.) GEHLEN-KELLER. 384

**M. Starr Nichols**, **Theresa Henkel** und **Dorothy McCall**, *Kupfer im Schlamm von Seen in der Umgebung von Madison*. Seit 1918 wurden jährlich 80—150 t Kupfersulfat zur Algenbekämpfung in die Seen der Umgebung von Madison gebracht. Im alkal. W. der Seen ( $\text{pH}$  8,0) wurde ein großer Teil des *Cu* in verhältnismäßig kurzer Zeit ausgefällt u. sedimentiert. Zahlreiche Grundproben aus den Seen wiesen *Cu*-Gehh. bis zu 1,1 g/kg auf. In Ufernähe (Wassertiefe 0—3 m) ist der *Cu*-Geh. des Schlammes meist gering (< 100 mg/kg). Mit der Entfernung vom Ufer u. zunehmender Wassertiefe steigt er in den mittleren Teilen des Sees auf 0,5—1,5 g/kg an. (Trans. Wisconsin Acad. Sci., Arts Letters 38. 333—50. 1946; ausg. 30. 12. 1947. Univ. of Wisconsin, Staatslabor. f. Hygiene.) PINKOW. 395

**G. S. Callendar**, *Änderungen des Kohlensäuregehaltes in verschiedenen Luftströmungen*. Zusammenfassender Überblick über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse über die Veränderungen des atmosphär. Kohlensäuregeh. zusammen mit einigen Beobachtungen, die anzudeuten scheinen, daß die Menge  $\text{CO}_2$  in den letzten Jahren in der Luft zugenommen hat. (Quart. J. Roy. meteorol. Soc. 66. 395—400. Okt. 1940.) GOTTFRIED. 396

## D. Organische Chemie.

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

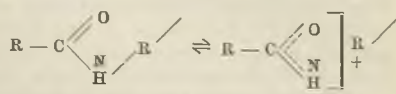
**Henri Lenormant**, *Ultrarote Absorptionsspektren von Aminosäuren zwischen 5 und 8  $\mu$* . Wiedergabe der C. 1946. I. 1194 referierten Arbeit. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 222. 1432—34. 17/6. 1946.) PRUCKNER. D 118

**F. A. Matsen**, **Nathan Ginsburg** und **W. W. Robertson**, *Das Phenoldampf-Spektrum im nahen UV*. Die Absorption des Phenoldampfes zwischen  $-37^\circ$  u.  $+90^\circ$  wird mit einem 3 m-Gitterspektrographen (15000 Linien/Zoll-Gitter) in der 1. Ordnung untersucht. Im Bereich von 2490—2830 ÅE werden über 330 Banden beobachtet (Frequenztabelle im Original). Eine versuchsweise Zuordnung wird gegeben, wobei für den Grundzustand die Frequenzen 245, 397, 527, 811, 824, 999 u. für den angeregten Zustand die Frequenzen 208, 374, 476, 562, 788, 935, 975, 1274, 1565  $\text{cm}^{-1}$  zugrunde gelegt werden. Die Übereinstimmung mit RAMAN-Daten ist befriedigend. Die Gesamtintensität der untersuchten Phenolbanden ist etwa 230 mal stärker als die der entsprechenden Benzolbanden, was durch Wirkung des mesomeren Effekts erklärt wird. (J. chem. Physics 13. 309—16. Aug. 1945. Austin, Tex., Univ. of Texas, Dep. of Chem., u. Dep. of Physics.) A. REUTER. D 118

**G. Dupont** und **F. Yvernaut**, *Anwendung der Raman-Spektren zur Untersuchung von Fettstoffen*. Die Konstitution einiger ungesättigter Fettsäuren. *Kuhbutter*, *Mohnöl* u. *Ricinusöl*, n. u. dehydratisiert, wurden in die *Methylester* übergeführt, in Fraktionen zerlegt u. davon die RAMAN-Spektren (unvollständig) aufgenommen. In der Butter wurde in der  $\text{C}_8$ — $\text{C}_9$ -Fraktion eine *Acetylsäure*, in der  $\text{C}_{10}$ -Fraktion eine Säure mit endständiger Doppelbindung nachgewiesen. Für die *Olsäure* wurde die cis-, für die *Elaidsäure* die trans-Konfiguration nachgewiesen. Ebenso besitzt die *Ricinelaidinsäure* des Ricinusöles die cis-Konfiguration, die leicht in die trans-Form, *Ricinelaidinsäure*, umgewandelt werden kann. cis- u. trans-Formen unterscheiden sich eindeutig durch die Frequenz der Doppelbindungsline 1660 bzw. 1670  $\text{cm}^{-1}$ . Die nichtkonjugierten Doppelbindungen der *Linolensäure* des Mohnöles besitzen beide cis-Struktur, ebenso wie die des dehydratisierten Ricinusöls. In

einer käuflichen *Undecylensäure* erwies sich die Doppelbindung als endständig. Schließlich wurde noch das RAMAN-Spektrum des Mylesters der durch Hydrierung der Undecylensäure erhaltenen *Undecansäure* aufgenommen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 84 bis 87. Jan./März 1945.)  
GOUBEAU. D 120

**Henri Lenormant**, *Zur Deutung der Ultrarotspektren der Peptide sowie der mono- und disubstituierten Amide (im Gebiet 6)*. In Ergänzung einer früher gegebenen anderen Deutung dieser Spektren stellte Vf. nun auf Grund weiterer Unterss. u. Vgl. mit den RAMAN-Spektren der Verb. die Hypothese auf, die Bande der *disubstituierten Amide* sowie — was aus Analogieschlüssen folgt — auch die entsprechende der *monosubstituierten Amide* u. *Peptide* sind der C = O-Valenzschwingung zuzuordnen, die hier, vermutlich infolge der Nachbarschaft zum N, stark ins Langwellige verschoben ist. Vf. nimmt für diese Verb. die Existenz eines Gleichgewichts nebenst. Form an. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 223. 1133—34. 23/12. 1946.)  
PRUCKNER. D 120



**Roger Pajeau und Jean Lecomte**, *Ultrarote Absorptionsspektren einiger chlorierter und bromierter Benzolderivate*. Wiedergabe der C. 1947. 1174 referierten Arbeit. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 222. 76—77. 2/1. 1946.)  
PRUCKNER. D 120

**Edmond Banderet**, *Die Inhibitoren fluoreszierender Lösungen*. An verschied. Lsgg. fluoreszierender Stoffe (*Rhodamin G*, *Acridinorange*, *Chininsulfat*, *Uranin*, *Eosin*) findet Vf., daß mit steigender Menge an hinzugefügten Inhibitorlsgg. (*Gardinol*, *Na-Stearat*, *-Palmitat*, *-Laurat* u. *Sapamin*) die beobachtete Fluoreszenzintensität nach anfänglicher Abnahme wieder ansteigt. Er klassifiziert in Übergängen vier solcher Kurven, von denen die drei ersten nach einem Minimum einen mehr oder weniger steilen Anstieg der Fluoreszenzintensität nach höheren Inhibitorkonz. zeigen, die vierte dagegen nur den allg. bekannten, kontinuierlich verlaufenden Abfall aufweist. Die ersten drei Kurven stellt er als eine Überlagerung von abklingender ursprünglicher Fluoreszenz (Kurve 4) u. einer mehr oder weniger stark auftretenden, neuen Fluoreszenz (von anderer Farbe) dar, die er einem durch chem. Einw. von Inhibitor auf Fluoreszenzträger neu gebildeten Stoff zuordnet. Vf. kann dies im Falle *Uranin-Sapamin* durch chromatograph. Fixierung auf einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule u. Lumineszenzanalyse wahrscheinlich machen, sowie durch eine mehrfach festgestellte Knickung im Kurvenverlauf des Leitfähigkeitsdiagrammes bei derjenigen Inhibitorkonz., bei der das Fluoreszenzminimum auftritt. Für diese Deutung spricht auch, daß Inhibitor- u. Lumineszenzträger-Ion stets gegensätzlich geladen sind. (Ann. Guébbard-Séverine 22. 37—42. 1946. Mulhouse, Ht.-Rh. in, École supérieure de chimie.)  
GÜNTHER WOLFF. D 125

**Pierre Mastagli und Guy Bardinet**, *Über die Leitfähigkeit und die Ionisationskonstanten der sauren Ester von Dicarbonsäuren in Wasser-Aceton*. Vf. bestimmen die Leitfähigkeit u. die Ionisationskonstanten der sauren Methyl- u. Äthylester von *Adipin*-, *Azelain*- u. *Sebacinsäure* in 10%ig. wss. Aceton (Tabelle). Das Massenwirkungsgesetz ist in diesem Lösungsm. exakt gültig; die Ionisationskonstanten der Methyl- u. Äthylester gleichen sich (stets liegt der Wert für den Äthylester etwas unter dem des Mylesters). (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 223. 667—68. 28/10. 1946.)  
NERDEL. D 138

**James B. Montgomery und Thomas De Vries**, *Wärmekapazität von organischen Dämpfen. 3. Mitt. Vergleich verschiedener Durchflußcalorimeter*. Bei den meisten Durchflußcalorimetern ist der Wärmeverlust der Durchflußgeschwindigkeit proportional, bei der Anordnung von SCHEEL u. HEUSE (1912) nur der Wurzel aus der Geschwindigkeit. Unter Kombination u. Verbesserung der Anordnungen von CALLENDAR u. SCHEEL-HEUSE wird ein App. konstruiert, der für O<sub>2</sub> u. CCl<sub>4</sub> Werte liefert, die mit den besten Literaturwerten auf 0,2—1% übereinstimmen (Vakuummantel, kleine strahlende Oberfläche, wenig Substanzen mit schlechtem Wärmeleitvermögen, Extrapolation auf Durchflußgeschwindigkeit Null). (Vgl. nachst. Ref.) (J. Amer. chem. Soc. 64. 2372—75. Okt. 1942. West Lafayette, Ind., Purdue Univ.)  
ROTH. D 151

**James B. Montgomery und Thomas De Vries**, *Wärmekapazität von organischen Dämpfen. 4. Mitt. Benzol, Fluorbenzol, Toluol, Cyclohexan, Methylcyclohexan und Cyclohexen*. (3. vgl. vorst. Ref.) Nach Extrapolation auf die Durchflußgeschwindigkeit Null u. auf den idealen Gaszustand werden für die 6 Dämpfe Werte von C<sub>p</sub> bei Temp. zwischen 370 u. 410° tabelliert u. mit den nach halbempir. Formeln berechneten verglichen. Beispiele: Bzl. 25,1 (370°), 27,6 (410°); Fluorbenzol 28,6 u. 31,2; Cyclohexan 33,0 u. 36,8; Cyclohexen 31,9 u. 35,5; Toluol bei 410° 35,0; Methylcyclohexan 46,2. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2375—77. Okt. 1942.)  
ROTH. D 151

**Manson Benedict, George B. Webb und Louis C. Rubin**, *Eine empirische Beziehung für die thermodynamischen Eigenschaften von leichten Kohlenwasserstoffen und ihren Mi-*

schungen. 2. Mitt. *Mischungen von Methan, Athan, Propan und n-Butan.* (1. vgl. C. 1941. I. 1662.) Die in der 1. Mitt. angegebene Zustandsgleichung u. die empir. Beziehungen für Flüchtigkeit u. isotherme Änderung von Enthalpie u. Entropie werden auf bin. Mischungen erweitert. Methoden für die Ermittlung der Parameter in der Gleichung für Mischungen aus den Parametern in der Gleichung für die reinen Komponenten werden angegeben u. die für bin. Mischungen der angegebenen KW-stoffe errechneten Daten mit vorliegenden Literaturdaten verglichen. Die volumetr. Eig., Fl.-Dampf-Gleichgewichte der Mischungen, krit. Eig., latente Verdampfungswärmen u. Mischungswärmen der Mischungen werden durch die Gleichungen in einer für prakt. Zwecke befriedigenden Weise beschrieben. Eine Erweiterung auf Mehrkomponentensysteme ist möglich, aber kompliziert durchzuführen, da eine größere Anzahl von Simultangleichungen durch Probiervf. gelöst werden müssen. (J. chem. Physics 10. 747—58. Dez. 1942. Jersey City, N. J., M. W. Kellogg Co., Petroleum Res. Labor.) REITZ. D 152

Robert A. Ruehrwein und T. M. Powell, *Wärmekapazität, Dampfdruck, Schmelz- und Verdampfungswärme, Entropie und Gasdichte von Cyclopropan.*  $C_p$  wird von 15—240° K, Dampfdrucke von 163—241° K gemessen. F. 145,30° K, Schmelzwärme 1,301 kcal. Verdampfungswärme beim Kp. 240,30° K 4,793 kcal., *Dampfdichte* bei 25° C 1,7463 g/Liter,  $z = 0,0150$ . Die  $C_p$ /T-Kurve verläuft monoton. Entropie beim Kp. 54,17 Cl. calorimetr., aus Moleküldaten (ohne Kernspin) 54,26, bei 25° C calorimetr. 56,74, aus Moleküldaten sicherer 56,84 Cl. Die Kristalle haben keine Nullpunktenergie. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1963—66. Juni 1946. Univ. of Calif., Chem. Labor.) ROTH. D 155

Werner Schaaffs, *Untersuchungen über Schallgeschwindigkeit und Konstitution.* 1. Mitt. *Die Schallgeschwindigkeiten in organischen Flüssigkeiten.* Nach der HIEDEMANNschen Meth. der sek. Interferenzen wurden bei 20° die Ultraschallgeschwindigkeit u. für 2,7 MHz u., soweit in ( ) angegeben, die  $D_{40}$  folgender Fl. gemessen: *Pentan* 1008 m/Sec. (0,621); *Hexan* 1083 (0,654); *Heptan* 1162; *Octan* 1197; *Nonan* 1248 (0,738); *Methanol* 1123; *A.* 1180; *n-Propylalkohol* 1223; *n-Butylalkohol* 1268; *n-Amylalkohol* 1294; *n-Hexylalkohol* 1322; *n-Heptylalkohol* 1341; *n-Octylalkohol* 1358; *n-Nonylalkohol* 1391; *n-Decylalkohol* 1402; *Acetensäure* 1287 (1,216); *Essigsäure* 1150; *Propionsäure* 1176; *Euttersäure* 1203; *Valeriansäure* 1244; *Capronsäure* 1280; *Önanthsäure* 1312; *Caprylsäure* 1331; *Methyljodid* 834; *Äthyljodid* 869; *Propyljodid* 929; *n-Butyljodid* 977; *Isocctan* 1111 (0,691); *Cyclohexan* 1284; *Cyclohexen* 1305; *Methyleyclohexan* 1247; *Dekalin* 1429 (0,887); *Bzl.* 1326 (0,878); *Toluol* 1328 (0,866); *o-Xylol* 1360 (0,871); *m-Xylol* 1340 (0,863); *p-Xylol* 1330 (0,860); *Pseudocumol* 1368 (0,876); *Mesitylen* 1362; *Äthylbenzol* 1338; *Isopropylbenzol* 1342 (0,878); *Tetralin* 1492 (0,967); *Cyclopentadien* 1421; *Inden* 1475 (0,998); *n-Propylchlorid* 1091; *n-Butylchlorid* 1133; *n-Hexylchlorid* 1221; *n-Octylchlorid* 1280 (0,872); *n-Decylchlorid* 1318 (0,866); *Methylenchlorid* 1092; *Clf.* 1005;  $CCl_4$  938; *1,2-Dichloräthan* 1034 (1,253); *1,1,2,2-Tetrachloräthan* 1171; *Trichloräthylen* 1049; *Cyclohexylchlorid* 1319; *Chlorbenzol* 1291; *Benzylchlorid* 1420 (1,098); *n-Butylbromid* 990; *n-Amylbromid* 981; *n-Octylbromid* 1182 (1,166); *Bromoform* 928; *Äthylbromid* 1009; *Acetylen-tetrabromid* 1041 (2,963); *n-Hexyljodid* 1081; *Isopropylalkohol* 1170; *Isobutylalkohol* 1222; *tert-Butylalkohol* 1155; *Cyclohexanol* 1493; *Carracrol* 1475; *Äthylenglykol* 1616; *Aceton* 1192; *Methyläthylketon* 1207; *Acetylacetone* 1383 (0,970); *Acetonylacetone* 1416 (0,971); *Äthylphenylketone* 1498 (1,009); *A.* 1008; *Cyclohexanon* 1449; *Acetophenone* 1496; *Benzaldehyd* 1479; *Crotonaldehyd* 1344 (0,856); *Citral* 1442 (0,895); *Paraldehyd* 1204; *Dioxan* 1389 (1,033); *Acetonitril* 1303; *Anilin* 1636; *Phenylhydrazin* 1738; *o-Toluidin* 1634; *m-Toluidin* 1620; *N-Methylanilin* 1586 (0,984); *Dimethylanilin* 1509; *Diäthylanilin* 1482; *Pyridin* 1445; *Chinolin* 1600; *Chinaldin* 1575 (1,069); *Nicotin* 1491; *Piperidin* 1400; *Nitromethan* 1346; *Tetranitromethan* 1039 (1,636); *Formamid* 1550; *Nitrobenzol* 1473; *o-Nitrotoluol* 1432 (1,163); *Thio-phen* 1300; *Thioessigsäure* 1168 (1,064); *Acetylchlorid* 1060 (1,103) u. *Bromal* 966 (2,550). Die Meßgenauigkeit von  $u$  beträgt  $\pm 2^{\circ}_{100}$ . Von den meisten dieser Verbb. wurde außerdem der Temperaturkoeff. von  $u$  bestimmt, er beträgt etwa  $-3.5$  bis  $-5.5$  m/sec. Grad. Über den Zusammenhang der  $u$ -Werte mit der Konst. der Moll. vgl. die nachst. Referate. (Z. physik. Chem. 194. 28—38. Dez. 1944.) FUCHS. D 159

Werner Schaaffs, *Untersuchungen über Schallgeschwindigkeit und Konstitution.* 2. Mitt. *Die Zusammenhänge zwischen Schallgeschwindigkeit und Molekülstruktur. Ihre Anwendungen auf reine Kohlenwasserstoffe.* (1. vgl. vorst. Ref.) In Fortführung der früher (vgl. C. 1942. I. 966) angestellten Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen der Schallgeschwindigkeit u. u. der chem. Konst. wird die Beziehung abgeleitet:  $u = W \cdot r = W \cdot \Sigma_i (zA)_i / M$ . Darin bedeuten:  $W$  eine in l. Näherung von der Konst. unabhängige Grösse, deren Zahlenwert sich auf Grund der  $u$ -Messungen zu etwa 5000 m/Sec. ergibt;  $r =$  Raumerfüllung = Verhältnis des von den Moll. pro Mol wirklich eingenommenen Vol. zu dem Molvol., in dessen Raum sie sich bewegen;  $\Sigma = D$ ;  $z =$  Anzahl der Atomsorten im Mol.;  $A =$  eine jede Atomart charakterisierende Grösse, „Atomsummand“ genannt;  $M =$  Mol.

Gewicht. Anwendung auf die im vorst. Ref. mitgeteilten u-Messungen an KW-stoffen ergibt für A die Werte  $H-(C) = 0,800$ ,  $\langle C \rangle = 3,013$  u.  $\langle C \rangle = 3,133$ . Mit diesen Werten werden die u-Werte von 27 aliph. u. cycl. KW-stoffen berechnet. Sie stimmen größtenteils gut mit den gemessenen überein. Größere Abweichungen treten auf bei Vorliegen von Verzweigungen. Z. B. beträgt ugem von n-Octan u. von Isooctan 1197 bzw. 1111, jedoch  $u_{\text{ber}} = 1188$  bzw. 1166. Bes. groß ist die Differenz beim Cyclopentadien ( $u_{\text{gem}} = 1421$ ,  $u_{\text{ber}} = 1241$ ), was auf die Anwesenheit des Syst. konjugierter Doppelbindungen zurückgeführt wird (beim Inden stimmen beide u-Werte jedoch innerhalb 0,6% miteinander überein, obwohl auch hier konjugierte Doppelbindungen vorhanden sind). (Z. physik. Chem. 194. 39—50. Dez. 1944.) FUCHS, D 159

**Werner Schaaffs, Untersuchungen über Schallgeschwindigkeit und Konstitution.** 3. Mitt. Die Zusammenhänge zwischen Schallgeschwindigkeit und Molekülstruktur bei Kohlenstoffverbindungen mit Sauerstoff-, Stickstoff- und Halogenatomen. (2. vgl. vorst. Ref.) Aus den im vorletzten Ref. genannten u-Werten werden weiter folgende Atomsummanden A berechnet (über die Bezeichnung vgl. vorst. Ref.):  $O-(C) A = 3,450$ ;  $OH-(C) 4,200$ ;  $(C)-O-(H) 3,400$ ;  $(C)-COOH 8,0$ ;  $(C)-O-(C) 1,470$ ;  $(C)-N=(C) 3,700$ ;  $(C)-N\langle(C) 4,480$ ;  $(C)-N\langle\left(\frac{H}{H}\right) 5,580$ ;  $Cl-(C) 5,060$ . Hiermit werden für 42 organ. O-Verbb. (Ketone, Alkohole, Säuren, Aldehyde, Äther u. a.) die u-Werte berechnet. Die Übereinstimmung zwischen ugem u.  $u_{\text{ber}}$  ist im allg. gut. Größere Differenzen  $\Delta u = (u_{\text{gem}} - u_{\text{ber}}) 100/u_{\text{gem}}$  treten bei Verzweigungen (z. B. tert.-Butylalkohol  $\Delta u = -7,9\%$ , aber n-Butylalkohol  $\Delta u = -1,4\%$ ), bei Vorliegen von konjugierten Doppelbindungen in aliph. Verbb. (z. B. Crotonaldehyd  $\Delta u = +6,0\%$ ) u. bei längeren Ketten (Decylalkohol  $\Delta u = +4,4\%$ , Ölsäure  $6,0\%$ , während bei anderen Alkoholen u. Säuren mit kürzeren Ketten  $\Delta u$  etwa  $1-2\%$  beträgt) auf. Auch die Anfangsglieder einer homologen Reihe fallen aus dem Rahmen heraus ( $CH_3OH \Delta u = -5,9\%$ ,  $HCOOH \Delta u = +9,6\%$ ). Bei N-haltigen Verbb. kommt die Mannigfaltigkeit der Bindungsmöglichkeiten des N in den verschied. A-Werten zum Ausdruck. Soweit  $\Delta u$ -Werte berechnet wurden, liegen sie unter  $1\%$  (außer Nicotin mit  $\Delta u = -5,0\%$ ). Bei den halogenhaltigen Verbb. tritt die Schwierigkeit auf, daß nur für aliph. Verbb. mit einem einzigen Cl ein konstanter A-Wert angegeben werden kann, während bei Verbb. mit mehreren Cl-Atomen stark streuende A-Werte, die zwischen  $3,0$  u.  $4,6$  liegen, gefunden werden; das gleiche gilt für J-Verbb. mit  $J-(C)$  zwischen  $1,2$  u.  $5$ . Eine Berechnung von  $\Delta u$  ist hier daher unmöglich (abgesehen von den aliph. Verbb. mit nur 1 Cl, wo  $\Delta u$  um  $1\%$  liegt). (Z. physik. Chem. 194. 66—85. Dez. 1944.) FUCHS, D 159

**Herbert H. Hantsch und Ewart Marsden, Anzeichen für die Isonitril- und Nitrilstrukturen der Hantzschschen Arylsyn- und -antidiazotate.** (Vgl. C. 1944. I. 532.) Beim Behandeln von o- u. p-Chlor-, o- u. p-Brom- u. p-Nitrobenzol-syn- u. -antidiazocyaniden in äther. Lsg. mit  $CH_3MgBr$  entstehen orangefarbene Komplexe, die bei den anti-Verbb. tiefer rot gefärbt sind als bei den syn-Komplexen. Die darauf folgende Zers. der erhaltenen Komplexe mit kalter  $2n H_2SO_4$  liefert nur im Falle der syn-Verbb. Acetaldehyd. Auf Grund der Parallelität der Umsetzung von Grignardverbb. mit Isonitrilen nehmen Vff.

für die syn-Diazocyanide folgenden Rk.-Mechanismus an:  $R \cdot (C_6H_5)_3 N=N-N \equiv C^+ + CH_3MgJ \rightarrow R \cdot (C_6H_5)_3 N=N-N=C(CH_3)MgJ \rightarrow R \cdot (C_6H_5)_3 N=N-N=CH \cdot CH_3 \rightarrow CH_3CH=O$ . Dabei konnte von Vff. wahrscheinlich gemacht werden, daß eine Isomerisierung von syn- in anti-Diazocyanid vor der Komplexbldg. eintreten kann. Die von HANTZSCH auf Grund der verschied. Rk.-Fähigkeit aufgestellte geometr. Isomerie der syn- u. anti-Diazocyanide wird somit als Strukturisomerie (vgl. auch C. 1944. I. 532)

zwischen Nitril ( $R-N=N-C \equiv N$ ) u. Isonitrilform ( $R-N=N-N \equiv C$ ) erkannt. Die Fähigkeit des syn-Diazocyanids, leicht zu kuppeln, kann durch die Formulierung als Isonitril mit der Begünstigung der Kupplungsrk. durch Pyridin in Verbindung gebracht werden. (J. chem. Soc. [London] 1944. 395—98. Aug. Huddersfield, Techn. Coll.) GOLD, D 184

**A. I. Titow, Induktive, mesomere und sterische Effekte in ungesättigten und aromatischen Säuren.** Nach der Theorie von INGOLD besitzen doppelte u. dreifache Bindungen u. arom. Kerne Elektronen anziehende Wrgk. (Induktivität) u. veränderliche mesomere Wrgk. ( $\pm M$ ); in bezug auf die Carboxylgruppe müssen sie  $\pm M$ -Effekt zeigen. Dies u. einige ergänzende Erwägungen erlauben, die Grundgesetzmäßigkeiten bei den Säuredissoziationskonstanten u. das chem. Verh. ungesätt. Carbonsäuren in Abhängigkeit von ihrer Struktur zu erklären. Als Beispiele werden besprochen:  $CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$ ,  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ ,  $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ ,  $CH_2 \cdot CH : CH_2 \cdot CO_2H$ ,  $CH_2 \cdot CH : CH_2 \cdot CO_2H$ , ferner  $CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$ ,  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ ,  $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ ,  $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ ,  $CH_3 \cdot$

$CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Vom Standpunkt der Theorie der Mesomerie (Resonanz) erklärt sich die geringe Stärke der  $\alpha, \beta$ -ungesätt. Säuren im Vgl. zu den anderen Säuren durch Auftreten des +M-Effekts, der im vorliegenden Falle der Induktivität entgegenwirkt. Das Auftreten des +M-Effekts erklärt anscheinend auch das Vorhandensein stärkerer bas. Eigg. bei Nitrobenzol u. seinen Homologen im Vgl. zu denen bei Nitromethan. Der entgegengesetzte Einfl. des -M-Effekts bedingt die geringeren bas. Eigg. bei Anilin im Vgl. zu Methylamin. Ebenso wird die starke Zunahme der Acidität beim Übergang von  $\alpha, \beta$ -Olefin-carbonsäuren zu den entsprechenden Verbb. mit dreifacher Bindung, z. B. von Crotonsäure zu Tetrölsäure, oder von Zimtsäure zu Phenylpropioisäure verständlich. Da nämlich beide  $\pi$ -Bindungen der Gruppierung  $-C \equiv C-$  sich in verschied. Ebenen befinden, so kann nur eine von ihnen den ihr entsprechenden M-Effekt zeigen, während die andere, nicht mit dem Carboxyl konjugierte, sehr stark elektronenanziehend wirkt u. dadurch eine Erhöhung der Dissoziationskonstanten herbeiführen wird. Mesomere u. elektromere Effekte spielen auch eine Rolle bei der Esterifizierungsgeschwindigkeit von  $\alpha, \beta$ -Olefin- u. Polyencarbonensäuren, die zehnfach u. mehr kleiner ist als diejenige der entsprechenden gesätt. Säuren. Umgekehrt esterifizieren sich  $\beta, \gamma$ -Olefin-carbonsäuren etwas rascher als gesätt. Säuren, weil hier nur der induktive Effekt zur Wrkg. kommen kann. Noch größer ist der Unterschied bei den Esterifizierungsgeschwindigkeiten von p-Toluylsäure u. Phenyllessigsäure. Ster. Faktoren können bei  $\alpha, \beta$ -ungesätt. u. arom. Säuren bedeutenden Einfl. auf den mesomeren Effekt ausüben. Beim Bzl.-Ring können großen Raum beanspruchende Gruppen in den beiden o-Stellungen zur Carboxylgruppe die Ausbildung der Resonanz, d. h. die Lagerung der O-Atome der Carboxylgruppe in einer Ebene mit den C-Atomen der Doppelbindung oder des Kerns, erschweren. Erniedrigung des +M-Effekts muß Erhöhung der Säuredissoziationskonstanten zur Folge haben. Dementsprechend sind die cis-Formen der Crotonsäure u. Zimtsäure etwas saurer als die trans-Isomeren. Ebenso werden die Unterschiede in der Stärke bei Acrylsäure u.  $\beta$ -Dimethylacrylsäure, bei Benzoesäure, o-Toluylsäure u. 2,6-Dimethylbenzoesäure verständlich, während bei m- u. p-Toluylsäure die Induktivität ausschlaggebend ist. Die gemeinsame Wrkg. des ster. Effekts der Methylgruppen u. der Induktivität bedingt augenscheinlich die Stabilität des Carbenium-Ions, welches sich aus 2,4,6-Trimethylbenzoesäure beim Auflösen in  $H_2SO_4$  bildet, während andere Carbonsäuren hierbei nur in Oniumverbb. übergehen. Die angegebenen Fälle des Wirkens ster. Faktoren kann man mit den klass. Unters. von W. MEYER über die Esterifizierung methylsubstituierter Benzoesäuren in Verbindung bringen; etwas Ähnliches wird bei Halogen- u. Nitroderiv. der Benzoesäure beobachtet. Es ist leicht einzusehen, daß diese Vorstellungen eine Reihe neuer Arten von opt. Isomerie des Allentypus u. bei cis-trans-Isomerie voraussehen lassen, wofür im Original Beispiele gegeben sind. (J. Chim. gén. 16. [78] 1891—95. Nov. 1946. Moskau, Woroschilow-Militärakad., Labor. für organ. Chemie.) R. KNOBLOCH, D 184

**Buu-Hoi und Paul Cagniant, Aufhebung der Mesomerie bei aromatischen Verbindungen mit  $-C=N-$  Gruppe.** Bei der Untersuchung der UV-Spektren von arom. Oximen  $Ar-C(R)=N-OH$  u. Semicarbazonen  $Ar-C(R)=N-NH-CO-NH_2$  findet man einen hypsochromen Effekt, wenn das H-Atom der Aldehydgruppe durch Alkylgruppen (R) substituiert wird. Vff. erklären dies durch Beeinträchtigung der Mesomerie zwischen dem Benzolring u. der Doppelbindung in der Seitenkette infolge ster. Effekte. In o-Stellung am Benzolring substituierte Alkylgruppen rufen nach Ausweis der Spektren keine Änderung der Mesomerie hervor. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 42. 131—35. Okt./Nov./Dez. 1945. Paris, École polytechnique, Labor. de Chimie organique.) A. REUTER, D 184

**D. C. Downing und George F. Wright, Beobachtungen über das Gleichgewicht zwischen cis- und trans-Stilben.** Das therm. Gleichgewicht zwischen cis- u. trans-Stilben wird von verschied. Autoren mit 92—94% trans- bei 340°, 96% trans- bei 214° u. 93% trans- bei 25° angegeben. Zur Unters. dieser augenscheinlichen Unabhängigkeit des Gleichgewichts von der Temp. wandten Vff. die Meth. der *Methoxymercuration* (vgl. WRIGHT u. a., J. Amer. chem. Soc. 57. [1935.] 1993; 62. [1940.] 1991, 2412) für eine Probe von bei 330—340° isomerisiertem trans-Stilben an u. fanden, daß die Geschwindigkeit des Hg-Verbrauchs in bezug auf die Zeit ident. mit der von reinem Stilben war (Kurve A = B), während 92 : 8 trans-cis-Mischung u. 8 : 92 trans-cis-Mischung andere Kurven ergaben (s. Original). Dies zeigt, daß die von KISTIAKOWSKI (J. Amer. chem. Soc. 56. [1934.] 638) beobachtete F.-Erniedrigung nicht von der Anwesenheit von 8% cis-Stilben herrührte. Die *Methoxymercuration* wurde ohne Katalysator ausgeführt, um die Differenz in der Rk.-Geschwindigkeit zwischen cis- u. trans-Isomeren zu betonen. Die Schwerlöslichkeit des trans-Stilbens in dem Rk.-Medium erhöhte diese Differenz.

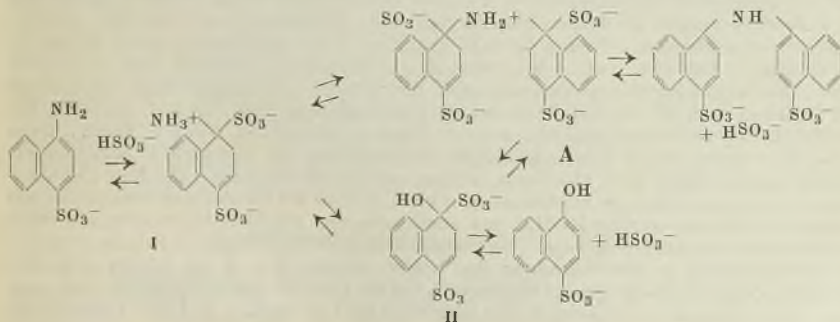
Versuche: Therm. Isomerisation von trans-Stilben. trans-Stilben im Bombenrohr 8 Std. auf 330—340° erhitzt. F. 100° (Erweichen bei 95°). Analyse für Hg. Methoxy-

mercuration bei 35° in frischer 0,2 mol. Hg-Acetat-Lsg. ausgeführt, 1 ccm Proben, mit wss. KNO<sub>3</sub> verd., 5mal mit Chlf. extrahiert, dann mit Thiocyanat titriert, als Indicator Ferriulfat. — *Methoxymercuration*. Wird 0,2 mol. Lsg. von trans-Stilben in katalysatorfreier Methanolsuspension in 0,2 mol. Hg-Acetat eingerührt, so entsteht in 6% Ausbeute 1-Methoxy-2-chlormercuri-1,2-diphenyläthan (trans-Modifikation). cis-Stilben ergibt unter den gleichen Bedingungen mehr als 70% der diastereoisomeren Methoxyverbindung. — *Darst. von cis-Stilben*. Ein über 90% reines cis-Stilben (n<sub>D</sub><sup>13</sup> 1,6234) wird erhalten durch Schütteln des Diastereoisomeren von cis-Stilben mit konz. HCl u. Ä. bei 25°, bis kein Hg mehr frei wird. Dest. unter 10 mm ergibt das reine Isomere. — *Isomerisation von cis- u. trans-Stilben mit BF<sub>3</sub>*. Lsg. von trans-Stilben u. BF<sub>3</sub> in wasser-u. peroxydfreiem Ä. 5 Tage aufbewahrt, Rk.-Prod. mit 0,2 mol. Methanol-Hg-Acetat 3 Tage geschüttelt, Filtrat des Hg-Acetats zu 2%ig. wss. NaCl-Lsg. zugefügt, Nd., aus A., F. 134—136°, identifiziert als Hydrobenzoindimethyläther. Das zurückgewonnene Stilben enthielt Peroxyd u. trans-Stilben u. reagierte sehr schnell mit Methanol-Hg-Acetat, nach Kristallisation aus einer zur Entfernung von trans-Stilben gerade ausreichenden Menge Alkohol. F. u. Misch.-F. mit 1-Chlormercuri-2-methoxy-1,2-diphenyläthan 130°. (J. Amer. chem. Soc. 68. 141—42. Jan. 1946. Toronto, Ontario, Univ.) AMELUNG. D 221

W. A. Cowdrey und C. N. Hinshelwood, *Der Mechanismus der Bucherer-Reaktion*.

1. Mitt. *Kinetik der Umwandlung von Naphthylaminen in Naphthole*. Vff. geben einen Überblick über die bisherigen Theorien der Umwandlung von Naphthylaminen (I) in Naphthole unter Wrkg. von NaHSO<sub>3</sub> u. umgekehrt (BUCHERER-Rk.). Zur Prüfung der Theorien haben Vff. die Rk. zwischen Naphthionsäure (II), Laurent-Säure (5-Naphthylamin-1-sulfonsäure (III) bzw. 5-Dimethylaminonaphthalin-1-sulfonsäure (IV) mit NaHSO<sub>3</sub> in gepufferten Lsgg. kinet. untersucht. Der Fortschritt der Rk. wurde durch Fällung der I-Sulfonsäuren mit HCl, durch jodometr. Best. des vorhandenen Sulfits u. durch Best. des bei der Rk. gebildeten NH<sub>3</sub> nach KJELDAHL gemessen. Aus den Messungen ergab sich, daß zwischen 60° u. 120° die Rk. bimol. ist, es bildet sich intermediär eine Bisulfitverb. der I, deren rasche Dissoziation in das entsprechende Naphthol, NH<sub>3</sub> u. Bisulfit über 120° bemerkbar wird. Die Aktionskonstante ist bei II (4,3 · 10<sup>2</sup>) u. III (9,7 · 10<sup>2</sup>) gering, bei IV größer (29 · 10<sup>5</sup>), für die Aktivierungsenergien ergaben sich die Werte bei II 11,8 kcal/Mol, bei III 13,7 kcal/Mol, bei IV 18,3 kcal/Mol. Die Abhängigkeit der Rk.-Geschwindigkeitskonstante vom p<sub>H</sub> zeigt, daß wesentlich die Anwesenheit von HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ion die Rk. beeinflusst, während die Dissoziation der I-Sulfonsäuren ohne größere Bedeutung ist. Vff. erklären ihre Ergebnisse durch Annahme einer prim. Addition von HSO<sub>3</sub> an die Doppelbindung der I in 1,2- oder 1,4-Stellung, ähnlich wie auch FUCHS u. STIX (Ber. dtsch. chem. Ges. 55. [1922.] 662) vermuteten. (J. chem. Soc. [London] 1946. 1036—41 Nov. Oxford, Phys.-Chem. Labor.) KRESZE. D 225

W. A. Cowdrey, *Der Mechanismus der Bucherer-Reaktion* 2. Mitt. *Isolierung von Bisulfitverbindungen der Naphthionsäure*. Vf. hat die in der 1. Mitt. (vgl. vorst. Ref.) durch kinet. Unters. nachgewiesenen Zwischenprodd. der BUCHERER-Rk. jetzt bei Naphthionsäure isoliert durch Eindampfen der Rk.-Lsg. u. Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol. Es handelt sich dabei um 2 Verb., A, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>12</sub>NS<sub>2</sub>Na<sub>3</sub> · 4 H<sub>2</sub>O, Nadeln aus wss. A., u. B, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>NS<sub>2</sub>Na · 1½ H<sub>2</sub>O, Prismen, die durch ihre Kristallform unterschieden u. so getrennt werden konnten. A ist die Disulfitverb. des Dinaphthylamins, für B kann die Struktur der Bisulfitverb. des Naphthylamins (I) oder des NH<sub>4</sub>-Salzes der Bisulfitverb. des Naphthols (II) angenommen werden. In konz. wss.-alkoh. Lsg. kann A mit NH<sub>4</sub>J leicht in B übergeführt werden. Nach seinen Ergebnissen nimmt Vf. für die



Gleichgewichte der BUCHERER-Rk. vorst. Mechanismus an, der auch das Auftreten von Dinaphthylidrivv. als Nebenprodukt erklärt. Die Verss. von WOROSCHTOW (Ber. dtsh. chem. Ges. 62. [1929.] 57) über die Darst. einer Bisulfitverb. der 2-Naphthalin-1-sulfonsäure konnten vom Vf. nicht wiederholt werden. (J. chem. Soc. [London] 1946. 1041—44. Nov.)

KRESZE, D 225.

W. A. Cowdrey, *Der Mechanismus der Bucherer-Reaktion*. 3. Mitt. *Kinetik der Reaktion zwischen Naphtholsulfonsäuren und Natriumbisulfit*. (2. vgl. vorst. Ref.) Bei dem vom Vf. angenommenen Mechanismus der BUCHERER-Rk. ist das Gleichgewicht zwischen dem Naphthol und seiner Bisulfitverb. als einziges der bei der Rk. auftretenden Prodd. unabhängig von den anderen meßbar. Vf. hat dieses Gleichgewicht bei 1-Naphthol-4-sulfonsäure (I) u. 1-Naphthol-5-sulfonsäure (II) kinet. untersucht. Die Hin-Rk. ist in beiden Fällen bimol., die Rück-Rk. (Zers. der gebildeten Bisulfitverb.) monomol., als Aktivierungsenergie fand Vf. bei I 16,8 kcal/Mol bzw. 24,2 kcal/Mol, bei II 20,8 kcal/Mol u. 25,6 kcal/Mol, als Aktionskonstante bei I  $4,3 \cdot 10^6$  u. bei II  $150 \cdot 10^6$  g<sup>-1</sup> Mol<sup>-1</sup> sec<sup>-1</sup>. Die Möglichkeit, daß bei der Bldg. der Ketoform eine Ketoform des Naphthols reagiert, die sich mit der Enolform spontan ins Gleichgewicht setzt, konnte durch die Messungen nicht ausgeschlossen werden. (J. chem. Soc. [London] 1946. 1044—45. Nov.)

KRESZE, D 225

W. A. Cowdrey, *Der Mechanismus der Bucherer-Reaktion*. 4. Mitt.: *Kinetik der Umwandlung von Naphtholen in Naphthylamine*. (3. vgl. vorst. Ref.) Vf. hat jetzt die Kinetik der Umwandlung von 1-Naphthol-5-sulfonsäure u. 1-Naphthol-4-sulfonsäure in die entsprechenden Naphthylaminsulfonsäuren durch NH<sub>3</sub> bei Ggw. von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> u. bei 136° untersucht. Die Rk.-Geschwindigkeit hängt von der Konz. des Naphthols wie von der an NH<sub>4</sub><sup>+</sup> u. SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ab, sie ist unabhängig von dem vorhandenen Überschuß an freiem NH<sub>3</sub>. Die Rk. ist jedoch reversibel, die Lage des Gleichgewichts wird durch die NH<sub>3</sub>-Konz. bestimmt, sie bleibt ungeändert bei wechselnder NH<sub>4</sub><sup>+</sup>- u. SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Konzentration. Die totale BUCHERER-Rk. ist danach von scheinbar erster Ordnung, die intermediär gebildeten Bisulfitverb. (vgl. 1. u. 3. Mitt.) bleiben unter den für die Totalrk. günstigen Bedingungen nie in nennenswerter Konz. erhalten. Vf. gibt erneut (vgl. 2. Mitt.) ein Schema der bei der Rk. auftretenden Gleichgewichte mit Angabe der ungefähren Geschwindigkeitsverhältnisse. Der Rk.-Weg ist dabei der gleiche, wie der von FUCHS u. STIX (vgl. 1. Mitt.) angenommene. Eine vereinfachte Formel für die Geschwindigkeitskonstante der Total-Rk. sowie für die Gleichgewichtskonstante wird abgeleitet. (J. chem. Soc. [London] 1946. 1046—50. Nov.)

KRESZE, D 225

Ernest A. Braude und E. R. H. Jones, *Die Kinetik der anionotropen Umlagerung*. 3. Mitt. *Substituenteneinfluß bei der oxotrophen Bildung des Vinylacetylsystems*. (2. vgl. C. 1948. I. 1094) Für die H<sup>+</sup>-Ionen-katalysierte Isomerisierung von folgenden Carbinolen des Typs CR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> = CR<sub>3</sub> · CR<sub>4</sub>(OH) · C≡CR<sub>5</sub> zu den entsprechenden Carbinolen C(OH)R<sub>1</sub>R<sub>2</sub> · CR<sub>3</sub> · C≡CR<sub>5</sub> in 60 u. 80 (bzw. in 1 Fall 90) Vol.-%ig. A. werden die Geschwindigkeitskonstanten u. Aktivierungsenergien bei Temp. von 30—50° gemessen (vgl. die entsprechenden Messungen an Propenyläthynylcarbinol in 1. u. 2. Mitt.): CH<sub>2</sub> = CR · CH(OH)C≡CH: R = H; R = CH<sub>3</sub>; CHR<sub>1</sub> = CR<sub>2</sub> · CH(OH) · C≡CH: R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = H; R<sub>1</sub> = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> = CH · CR(OH)C≡CH: R = H; R = CH<sub>3</sub>; CHR = CH · C(CH<sub>3</sub>)(OH)C≡CH: R = H; R = CH<sub>3</sub>; CHR = CH · CHOHC≡C (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>): R = H; R = CH<sub>3</sub>; CR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> = CH · C(CH<sub>3</sub>)(OH)C≡C — (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>): R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H; R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>; R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>; CH(CH<sub>3</sub>) = CH · CH(OH)C≡CCH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>; CR(CH<sub>3</sub>) = CH · CH(OH) · C≡CCH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>: R = H; R = CH<sub>3</sub>; CH(CH<sub>3</sub>) = CH · CH(OH)C≡C · CR<sub>1</sub> = CHR<sub>2</sub>: R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H; R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R = H; R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>; CH(CH<sub>3</sub>) = CH · CH(OH) · C≡C · CH(OH)CH = CHCH<sub>3</sub>. Die Wahl des Lösungsm. erfolgte mit Rücksicht auf die Löslichkeitsverhältnisse der Carbinole, die in diesen Mischungen am günstigsten sind. Die Geschwindigkeitskonstanten variieren (bei gleicher Temp.) über einen Bereich von 9 Zehnerpotenzen u. steigen mit zunehmender Alkylsubstitution an; die Aktivierungsenergien schwanken zwischen 19 u. 27 kcal/Mol, wobei die Werte in 60- u. 80%ig. A. eine maximale Differenz von ±1 u. eine durchschnittliche Differenz von ±0,5 kcal zeigen. Die isoelekt. Aktivierungsenergien, die von der Lösungsmittelzus. unabhängig sind, variieren von 20—32 kcal/Mol. Bis zu Carbinolkonz. von 0,1 mol, sind die Geschwindigkeiten annähernd proportional der Konz. u. steigen bei höheren Konz. etwas rascher an; dabei zeigen sich individuelle Unterschiede, die vermutlich Solvatationseffekten zuzuschreiben sind. Die Verss. werden auf Grund des früher für diese Carbinolumlagerung vorgeschlagenen Mechanismus erklärt, in dem die Einstellung eines Oxoniumiongleichgewichtes ROH ⇌ ROH<sub>2</sub><sup>+</sup> mit anschließender geschwindigkeitsbestimmender Isomerisierung angenommen wurde. Es besteht kein sichtbarer Zusammenhang zwischen den Substitutionen u. einer einzelnen der beiden Größen E u. A der ARRHENIUSschen Gleichung, dagegen ist der Substituenteneinfl. auf die relative Geschwindigkeit r bei einer Temp. recht konstant u. kann durch eine Gleichung  $\log r = \log r_0 + \Sigma \Delta$  log r ausgedrückt



werden, in der  $r_0$  sich auf die unsubstituierte Verb. bezieht. Es wird eine Tabelle der  $\Delta \log r$ -Werte für die verschied. Substituenten (Alkyl- u. Alkenylgruppen) in den verschied. Stellungen des Carbinolmol. aufgestellt, durch die der induktive u. tautomere Effekt der Gruppen quantitativ beschrieben wird. Es zeigt sich deutlich das Vorliegen zweier Typen von Substitutionseffekten; der eine (induktive) nimmt rasch mit der Entfernung des Substituenten vom Reaktionszentrum ab, während der andere (tautomere) nur wirksam ist, wenn eine ungesätt. hochpolarisierbare Gruppe (z. B. eine Äthylenbindung) zwischen Substituent u. Reaktionszentrum eingeschaltet ist. Infolge des Zusammenwirkens beider Effekte hat ein Alkylsubstituent in der Stellung  $R_3$  eine viel kleinere Wrkg. als ein solcher in einer der übrigen Stellungen. (J. chem. Soc. [London] 1946. 122—27. Febr. London, Imper. Coll. of Sci. and Technol.) REITZ, D 225

**Ernest A. Braude und E. R. H. Jones**, *Die Kinetik der anionotropen Umlagerung. 4. Mitt. Substituenteneinflüsse bei der oxotropen Bildung des Butadiensystems. Ein Vergleich der elektronenanziehenden Eigenschaften der Äthylen- und Acetylenbindungen.* (3. vgl. vorst. Ref.) Für die säurekatalysierte Isomerisierung von 4 Vinylcarbinolen des Typs  $CR_1CR_2 = CR_3CR_4(OH)CH = CH_2$  zu den entsprechenden Butadiensystemen  $CR_1R_2(OH)CR_3 = CR_4CH = CH_2$  in 60 u. 80 Vol.-%ig. A. werden die Geschwindigkeitskonstanten, Aktivierungsenergien u. Lösungsmittelleffekte bei 30—50° (0—50°) ermittelt. Verwendete Carbinole: 1) Alle  $R = H$ , 2)  $R_3 = CH_3$ , 3)  $R_1 = CH_3$ , 4)  $R_1 = R_4 = CH_3$ , alle übrigen  $R = H$ . Die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  sind unabhängig von der Carbinolkonz., bis zu 0,1n HCl annähernd proportional der Säurekonz. u. nimmt um einen Faktor 2 bis 4 ab, wenn die Alkoholkonz. von 60 auf 80 Vol.-% gesteigert wird. In 0,02n HCl ist  $k$  ca. 20mal größer als in 1n Essigsäure. Die Ergebnisse werden mit denen bei den entsprechenden Äthynylcarbinolen (vgl. vorst. Ref.) verglichen. Der Reaktionsmechanismus ist in beiden Reihen der gleiche u. der Einfl. der Methylsubstituenten ist ähnlich. Die Geschwindigkeitskonstanten der Vinylcarbinole sind jedoch 200—10000mal größer als die der entsprechenden Äthynylcarbinole. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die elektronenanziehende Wrkg. (der negative induktive Effekt) der Äthylenbindung auf die benachbarten OH-Gruppen kleiner ist als diejenige der Acetylenbindung. (J. chem. Soc. [London] 1946. 128—30. Febr.) REITZ, D 225

**H. E. Gunning und E. W. R. Steacie**, *Durch Quecksilber photosensibilisierte Polymerisation und Hydrierung von Butadien.* Wird Butadien (I) bei Zimmertemp. bzw. 30° unter niedrigem Druck in Ggw. von Hg mit Neonlicht beleuchtet, so erfolgt eine Rk. unter Bldg. eines Polymeren (II), eines Dimeren (III), einer C<sub>4</sub>-Acetylenverb. [wahrscheinlich Vinylacetylen (IV)] u. von H<sub>2</sub>. Kinet. Unters. der Vff., bei denen z. T. eine Durchström-meth. angewandt wurde, hatten folgende Ergebnisse: Die Rk. besitzt eine Induktionsperiode, deren Länge dem Anfangsdruck von I proportional ist. Der H<sub>2</sub>-Gehalt sinkt mit der Dauer der Rk.; wird das Gas während des Vers. abgepumpt, so tritt von neuem die Induktionsperiode auf. Die Rk.-Geschwindigkeit wie die Ausbeute an II nehmen langsam mit steigendem Druck ab, die Quantenausbeute ist nahezu 1. Zur Erklärung ihrer Ergebnisse nehmen Vff. in Analogie zu Messungen bei Äthylen (LE ROY u. STEACIE, J. phys. Chem. 10. [1942.] 676, 683) als ersten Schritt eine Anregung durch Hg-Moll. im Anregungszustand  $^3P_1$  an. Die aktivierten I-Moll. haben verhältnismäßig lange Lebensdauer. Als wichtigste Folge-Rkk. während der Induktionsperiode schließen sich dann Bldg. von III sowie IV u. H<sub>2</sub> an:  $C_4H_6^* \rightarrow C_4H_4 + H_2$ ;  $C_4H_6^* + C_4H_6 \rightarrow (C_4H_6)_2$ ; die Desaktivierungs-Rk. ist in dieser Periode  $C_4H_6^* + C_4H_6 \rightarrow 2 C_4H_6$ . Steigt der H<sub>2</sub>-Partialdruck so weit, daß auch H<sub>2</sub>-Moll. durch Hg ( $^3P_1$ ) angeregt u. dissoziiert werden, so setzt Polymerisation von I zu II ein durch die Rkk.:  $C_4H_6 + H \rightarrow C_4H_7$ ;  $C_4H_7 + C_4H_6 \rightarrow C_8H_{13}$  usw. Auch das Auftreten geringer Mengen Nebenprod. wie Äthan wird durch den angenommenen Mechanismus erklärt. Zugegebenes NO<sub>2</sub> hindert die Rk. nicht, es erfolgt vielmehr eine Rk. mit I unter Wrkg. von Hg( $^3P_1$ ), die zu einem Polymeren führt. — Zur Bestätigung des aufgestellten Mechanismus für die Polymerisation von I haben Vff. weiterhin die durch Hg( $^3P_1$ ) sensibilisierte Hydrierung von I bei 30° u. verschied. Zus. des I-H<sub>2</sub>-Gemisches kinet. verfolgt. Bei mehr als 90% H<sub>2</sub>-Gehalt entstand hierbei vor allem Butan neben wenig Methan, Äthan, Octanen u. II; bei weniger als 90% H<sub>2</sub>-Gehalt wurden Butan, Buten u. II gefunden. Der Gehalt an II stieg mit wachsendem Gesamtdruck stark an. Die Ergebnisse konnten mit den bei der Polymerisation von I gemachten Annahmen gedeutet werden. (J. chem. Physics 12. 484—93. Dez. 1944. Ottawa, Can., Nat. Res. Labor.) KRESZE, D 226

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

**T. A. Geissman**, *Die Cannizzaro-reaktion.* Mechanismus, Anwendungsbereich u. Versuchsbedingungen der Rk. werden zusammenfassend geschildert. Im einzelnen werden besprochen: Cannizzaro-Rk. bei aliph. Aldehyden der Zus.  $R_3C \cdot CHO$ ,  $R_2CH \cdot CHO$

(allein oder zusammen mit CH<sub>2</sub>O, wobei primär das Aldol bzw. der β-Oxyaldehyd R<sub>2</sub>C(CHO)CH<sub>2</sub>OH entsteht, die dann mit dem Ausgangsmaterial der „gekreuzten“ Oxydred. unterliegen) u. RCH<sub>2</sub>CHO zusammen mit CH<sub>2</sub>O (ebenfalls gekreuzte Rk.), sowie das Verh. α,β-ungesätt. Aldehyde gegen Alkali. Bei den *aromat.* Aldehyden wird auf den Einfl. von Substituenten auf Verlauf u. Art der Rk. eingegangen; für die „gekreuzte“ Cannizzaro-Rk., hier in der Form  $RCHO + H_2CO \xrightarrow{HO^-} RCH_2OH + HCOO^-$ , sind Beispiele angegeben. — Genaue Beschreibung der Vers.-Bedingungen bei der Darst. von 2-Methyl-2-äthylpropanediol-(1,3), F. 42° (aus Methyläthylacetaldehyd u. CH<sub>2</sub>O), Isobutylenglykol, Kp. 177—179°, u. α-Oxyisobuttersäure, F. 80° (korr.) (aus α-Oxyisobutyraldehyd oder α-Bromisobutyraldehyd), Pentaerythrit, F. 258° (aus CH<sub>2</sub>O u. CH<sub>3</sub>CHO), m-Oxybenzylalkohol, F. 78° (korr.), u. m-Oxybenzoesäure, F. 202° (korr.), m-Brombenzylalkohol, Kp. 10 128°, u. m-Brombenzoesäure, F. 155°, o-Methoxybenzylalkohol, Kp. 119°, o-Nitrobenzylalkohol, F. 74°, u. o-Nitrobenzoesäure, F. 146° (aus den entsprechenden Aldehyden). — 92 Literaturangaben, (Org. Reactions 2. 94—113. 1944. Los Angeles, Univ. of California.) KRESZE, 450

**D. Stanely Tarbell**, *Die Claisen-Umlagerung*. Zusammenfassung mit 129 Zitaten. — Besprochen werden Anwendungsbereich der Umlagerung von *Enolallylthern* bzw. *Phenolallylthern* zu C-Allylderiv., Mechanismus der Rk., synthet. Anwendungen u. andere Methoden zur Darst. von Allylphenolen. Die bisher ausgeführten Einzelunters. sind in Tabellen zusammengestellt; experimentelle Einzelheiten werden beschrieben für die Darst. von *Allylphenyläther*, Kp.<sub>19</sub> 85°, D.<sub>15</sub><sup>15</sup> 0,9845; *Allyl-2,4-dichlorphenyläther*, Kp.<sub>2</sub> 98—99°, D.<sub>25</sub><sup>25</sup> 1,258, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5522; *2-Allylphenol*, Kp.<sub>760</sub> 220°, Kp.<sub>12</sub> 9°, n<sub>D</sub><sup>29</sup> 1,5453; *2-Methylidihydrobenzofuran*, Kp.<sub>19</sub> 86,5—87,5°, Kp.<sub>740</sub> 198—199°, n<sub>D</sub><sup>22</sup> 1,5307; *2-Propenylbenzol*, F. 36,5 bis 37° (korr.), Kp. 230—231°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5823 u. von *2-Cinnamylphenol*, F. 55,5—56,5°; *Phenylurethan*, F. 131,5—132°. (Org. Reactions 2. 1—48. 1944. Rochester, Univ.)

KRESZE, 450

**Nicholas A. Milas und Lloyd H. Perry**, *Die Synthese und thermische Zersetzung von Di-[triäthylmethyl], tert.-Butyl-pentamethyläthyl- und tert.-Butyl-[1-methylcyclohexyl-(1)]-peroxyden*. Es wird die Darst. einiger tert. Alkylhydroperoxyde, sowie die einiger Di-tert.-alkylperoxyde aus den Hydroperoxyden mit tert.-Alkylhydrogensulfat beschrieben. Die Peroxyde wurden durch eine mit Glaswolle gefüllte, auf 250° erhitzte Röhre geleitet u. darin therm. zersetzt. Die Zers.-Prodd. wurden isoliert u. identifiziert.

Versuche: *Triäthylmethylhydroperoxyd*, C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, aus Triäthylcarbinol mit 70%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 27%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, anschließend fraktioniert; Kp.<sub>2</sub> 27,5—28°, n<sub>D</sub><sup>29</sup> 1,4379; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,914. — *Di-[triäthylmethyl]-peroxyd*, C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, Triäthylcarbinol wurde bei 0 bis —5° in 70%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gegeben u. hierzu unter Rühren vorst. Verb. eingetragen. Nach 20std. Rühren bei —3° wurde die Peroxydschicht abgetrennt, mit W. gewaschen u. im Vakuum bei 38—40° destilliert; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4405; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,882. Als niedrig siedende Fraktion wurde *3-Äthylpentan-(2)*, Kp. 92—96°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,736; (*Dibromid*, Kp.<sub>3,5</sub> 82—84°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4998; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,538) u. *Diäthylketon (2,4-Dinitrophenylhydrazon)*, F. 155—156,1° gefunden. Red. des Peroxyds mit RANEY-Ni gab *3-Äthylpentan* u. *Triäthylcarbinol*. Bei der Pyrolyse entstanden 61% *Diäthylketon*, Kp. 100—101,5° (*Semicarbazon*, F. 138—139°), *n-Butan*, Kp. —2 bis 0°, *Athan* u. *Äthylen*. — *Pentamethyläthylhydroperoxyd*, aus Pentamethyläthanolmonohydrat, F. 82—83°, wie vorher beschrieben; Temp. nicht über 30°. Eine Reinigung ließ sich nicht durchführen. — *tert.-Butyl-[pentamethyläthyl]-peroxyd*, C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, aus Pentamethyläthylhydrogensulfat u. tert.-Butylhydroperoxyd analog Vorst., Kp.<sub>4</sub> 27—27,5°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4150; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,827. Pyrolyse gab *Aceton*, Kp. 56—56,5°, n<sub>D</sub><sup>24</sup> 1,3580, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,790 u. *Neopentan*, Kp. 8 bis 10,9° — *1-Methylcyclohexyl-(1)-hydroperoxyd*, aus 1-Methylcyclohexyl-(1)-hydrogensulfat wie beschrieben; Extraktion des Rk.-Gemisches mit olefinfreiem PÄ.; weitere Reinigung war ohne beträchtliche Zers. nicht möglich. *Diperphthalsäureester*, C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>, aus Ä., F. 81—82°. — *tert.-Butyl-1-methylcyclohexyl-(1)-peroxyd*, C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, Kp. 2,15 28—29°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4350; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,881. Pyrolyse gab *Äthan*, *Aceton*, *3-Methylheptanon-(2)*, Kp.<sub>15</sub> 48—52°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4190; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,825 (*Semicarbazon*, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>3</sub>, F. 80—81°) u. *3,4-Di-n-butylhexandion-(2,5)*, C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>, F. 55,8—56,8°. *Dioxim*, C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 212,5—213,5°. Oxydation des Ketons gab *α-Methylcapronsäure*, Kp.<sub>3,5</sub> 71 bis 72,5°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4208; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,918. *Anilid*, F. 94—95,5°. Oxydation des Diketons gab *Di-n-butylbernsteinsäure*, F. 169—171°. — *4-Methylheptanon-(2)*, nach CLARKE (1908), Kp. 154—bis 156°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4152; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,822. *Semicarbazon*, F. 104—105°. — (J. Amer. chem. Soc. 68. 1938—40. Okt. 1946. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.) NEZEL, 560

**Robert L. Frank und Paul V. Smith**, *Die Darstellung von Mercaptanen aus Alkoholen*. Die aus Thioharnstoff, Halogenwasserstoffsäuren u. Alkoholen erhaltenen *Isothioharnstoffsalze* sind Zwischenprodd. zur Synth. von *Mercaptanen*: ROH + NH<sub>2</sub>CSNH<sub>2</sub> + HX → RSC(NH)NH<sub>2</sub> · HX  $\xrightarrow{NaOH}$  RSH. Verss. von Vff. zeigten, daß die Verwendung von

HBr statt HCl große Vorteile bringt. Bei Verwendung von 48%ig. HBr erhält man *n*-Dodecylmercaptan in 77—90%ig. Ausbeute gegenüber 24%ig. Ausbeute bei Verwendung von HCl.

Versuche: *Darst. der Mercaptane*: 0,5 Mol des entsprechenden Alkohols, 0,5 Mol Thioharnstoff u. 1,5 Mol 48%ig. HBr werden 9 Std. gekocht. Danach wird mit 1,5 Mol NaOH neutralisiert u. unter Einleiten von N<sub>2</sub> 2 Std. ohne Rühren gekocht. Man trennt die Schichten u. extrahiert die angesäuerte wss. Lsg. mit Ä., trocknet über Ca-Sulfat u. fraktioniert. Die Mercaptane wurden in folgenden Ausbeuten erhalten: *n*-Butyl-, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>S, 91%. — *Isobutyl*-, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>S, 56%. — *n*-Hexyl-, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>S, 71%. — *n*-Octyl-, C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>S, 73%. — *n*-Dodecyl-, C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>S, 77%. — *Cetyl*-, C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>S, 64%. — *Benzyl*-, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>S, 72%. — *β*-Phenyläthyl-, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>S, 70%. — *Hexamethylen*-, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>S<sub>2</sub>, 63%. — *Dekamethylen*-, C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>S<sub>2</sub>, 48%. — *sek.*-Butyl-, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>S, 64%. — *Cyclohexyl*-, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>S, 19%. — *2*-Octyl-, C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>S, 59%. — Kp. u. Brechungsindices stimmen mit denen der Literatur überein. Die direkte Darst. der Mercaptane aus den Alkoholen war ebenso gut wie die Darst. aus den Alkylbromiden, wodurch die gesonderte Darst. der Zwischenprodd. unnötig wird. — Die Ausbeuten waren am besten bei prim., am schlechtesten bei tert. Mercaptanen. Die beschriebene Darst. gestattet nicht die Herst. von Allylmercaptan, tert. Butylmercaptan, Triphenylmethylmercaptan u. 4-Nitrothiophenol. Der Bldg. der S-Thioharnstoffsalze geht wahrscheinlich die Bldg. von Alkylhalogenid voraus. Auf der anderen Seite ist es aber auch möglich, daß die OH-Gruppe der Alkohole direkt durch die S-Thioharnstoffgruppe ersetzt wird. Die Annahme der intermediären Bldg. von Alkylhalogenid wird gestützt durch die Tatsache, daß HBr ihre Bldg. mehr begünstigt als HCl. — Für die Darst. der Mercaptane ist die Bldg. von Alkylhalogeniden nicht unbedingt nötig. 0,5 Mol *n*-Octylalkohol, 0,5 Mol Thioharnstoff u. 0,75 Mol konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> werden 9 Std. unter Rühren gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung mit Alkali erhält man 5,1% *n*-Octylmercaptan. Das Kondensationsprod. mit Benzalacetophenon, F. 46,5—47°, erwies sich mit einem auf anderem Wege erhaltenen *n*-Octylmercapto-*β*-phenylpropiothiophenon, C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>OS, identisch. — *n*-Octylbromid, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>Br: 0,5 Mol *n*-Octylalkohol u. 1,5 Mol 48%ig. HBr werden 9 Std. gekocht, Kp.<sub>20</sub> 93°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4520; 82% Ausbeute. — Der gleiche Vers. mit HCl lieferte 95% *n*-Octylalkohol, C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4290, zurück. — 0,65 Mol *n*-Butylalkohol, 0,65 Mol Thioharnstoff u. 2,30 Mol konz. HCl werden 9 Std. erhitzt. Nach Zusatz von 2,3 Mol NaOH in 500 cm<sup>3</sup> W. u. nochmaligem 3std. Erhitzen erhält man 85% *n*-Butylalkohol, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O, Kp. 117°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,3988, zurück. Ein Zusatz von 2,30 Mol Zinkchlorid liefert 50% *n*-Butylchlorid, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl, Kp. 77°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4002, aber kein *n*-Butylmercaptan. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2103—04. Okt. 1946. Urbana, Ill., Noyes Chemical Labor., Univ. of Illinois.) W. LORENZ. 600

E. C. Craven, *Polymere Formen des Acetaldehyds*. Bei der großtechn. Polymerisation von *Acetaldehyd* (I) wurde aus dem *Paraldehyd* (II) ein Isomeres des *Metaldehyds* (III) isoliert: Kp.<sub>12</sub> 65°, Kp.<sub>760</sub> 170° (leichte Zers.), F. 47° (resublimiert), D. 1,18. Diese Verb. ist mit n. III isomorph, leicht lösl. in organ. Lösungsmitteln u. zu 3% lösl. in W.; der eutekt. Punkt mit 68% II liegt bei —2°. Die Depolymerisation führt zu I. Das Ultrarot-spektr. weicht deutlich von dem des n. III ab (vorläufige Verss.). — Ferner ist die Existenz einer zweiten II-Form wahrscheinlich; Verss. zur Isolierung ergaben jedoch nur eine 30%ig. Anreicherung in n. II (diese Mischung: Kp. 124,8°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9988, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4055). Die zweite II-Form (cis-Form?) hat vermutlich größere D. u. höheren Brechungsindex u. Kp. als die n. Form u. zeigt neue Ultrarotbanden. (J. Soc. chem. Ind. 63. 251—53. Aug. 1944. Hull, Brit. Ind. Solvents Ltd.) SCHÄFF. 670

Marinette Gerbault, *Saure Acetate und Chloracetate des Zinks*. Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 1/2 CH<sub>3</sub>COOH (I) wird durch Einw. eines Überschusses von Essigsäureanhydrid (II) auf Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O (III) im Vakuum bei 50° oder unter Atmosphärendruck bei 80 bis 138° in weißen Stäbchen (Abb.) erhalten. In wss. Lsg. oder durch Luftfeuchtigkeit in 21 Tagen erfolgt Umwandlung in III, während aus der frisch bereiteten Lsg. die Verb. Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 1/2 CH<sub>3</sub>COOH · 1/2 H<sub>2</sub>O erhalten wird. I ergibt mit absol. A. eine 0,054 mol. Lsg., wobei der Bodenkörper sich langsam zu Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 1/2 CH<sub>3</sub>COOH · 1/2 A. umsetzt. In Ä. werden 0,007 Mol gelöst, u. man erhält Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 1/2 CH<sub>3</sub>COOH · 1/4 Ä.; CH<sub>3</sub>COOH löst 0,012 Mol unter Umwandlung in wasserfreies Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (IV). — IV wurde auch durch 4std. Einw. von II auf trockenes Zn(OH)<sub>2</sub> bei 138° oder auf III bei 10° in 27 Tagen in weißen hexagonalen Prismen erhalten, die in kaltem W. nur wenig lösl. sind, besser in warmem unter Umwandlung in III, das nach 15 Tagen auch beim Aufbewahren an feuchter Luft entsteht. Die frisch bereitete Lsg. liefert mit absol. A. nach dem Eindampfen das bisher nicht bekannte Monohydrat Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O. Von IV werden in absol. A. 0,027 Mol, von Ä. 0,0027 u. von CH<sub>3</sub>COOH 0,016 Mol im Liter gelöst. — Neben den schon bekannten Doppelsalzen ZnCu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (V) u. ZnCl<sub>2</sub> · ZnCu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> wurde die Verb. ZnCl<sub>2</sub> · 3/2 CH<sub>3</sub>COOH durch schnelle Einw. von CH<sub>3</sub>COCl auf III in gelblich weißen, büschelförmig angeordneten Nadelchen erhalten. Durch Feuchtigkeit,

W. — auch in Ggw. von A. —, Ä., A., CH<sub>3</sub>COOH u. HCl entsteht ZnCl<sub>2</sub>, das unter entsprechenden Bedingungen leicht weiter hydratisiert. — V wurde durch schnelle Einw. von überschüssigem CH<sub>3</sub>COCl auf Zn(OH)<sub>2</sub> oder ZnO in feinen Nadelchen kristallisierend erhalten. Die in W. lösl. Verb. bleibt von A., Ä. u. CH<sub>3</sub>COOH ungelöst u. unverändert. HCl ergibt sehr schnell hydratisierendes ZnCl<sub>2</sub>. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 222. 1109 bis 11. 6/5. 1946.)

KARBE. 810

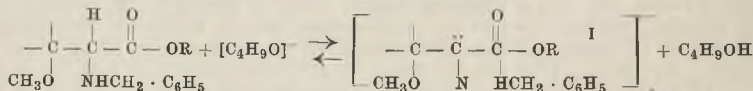
**M. Prostenik**, *Eine Synthese der Margarinsäure*. Durch Einw. von Diazomethan auf Palmitoylchlorid in Ae. wurde 1-Diazo-n-heptadecanon-(2) (I), C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>ON<sub>2</sub>, dargestellt; hellgelbe Blättchen; F. 62°; 82% (Ausbeute). 8,9 g I in 130 cm<sup>3</sup> absol. A. wurden bei 60 bis 70° mit einigen Tropfen einer Suspension von Ag<sub>2</sub>O in A. versetzt; nach 1/2 Std. Sd. unter Rückfluß wurde über Aktivkohle filtriert. Durch Dest. wurde Margarinsäureäthylester (II) erhalten; F. 28°; Kp.<sub>18</sub> 208—212°; 7,1 g. II gab beim Verseifen mit alkoh. KOH (10 g KOH, 30 cm<sup>3</sup> 50%ig. A.) Margarinsäure, C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>, aus 80%ig. Methanol Blättchen; F. 62°; 6,2 g (alle FF. korr.). (Archiv Kemiju [Arch. Chim.] 18. 1—3. [1946.] Zagreb, Kroatien, chem. Inst. der med. Fakultät.)

BASTIUS. 810

**Kenneth N. Campbell, Armiger H. Sommers und Barbara K. Campbell**, *Darstellung von tert.-Butylamin durch Hydrierung von 2,2-Dimethyläthylenimin bei schwach erhöhtem Druck*. 35,5 g 2,2-Dimethyläthylenimin nehmen bei Ggw. von 9 RANEY-Ni in 100 cm<sup>3</sup> Dioxan durch Hydrierung bei 60° unter schwach erhöhtem Druck in 2 Std. Wasserstoff quantitativ auf Tert.-Butylamin, Kp. 44,0—44,5°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,3770. Benzoylverb., F. 134 bis 135°. (J. Amer. chem. Soc. 68. 140. Jan. 1946. Notre-Dame, Indiana, Univ., Dep. of Chem.)

NITZSCHKE. 910

**Carl Niemann und Carl T. Redemann**, *Die Reduktion von α-Benzylamino-β-methoxy-n-capronsäureäthylester mit Natrium und Butylalkohol*. Die Red. von α-Benzylamino-β-methoxy-n-capronsäureäthylester in Butanol nach BOUVEAULT-BLANC lieferte als nicht erwartetes Red.-Prod. 2-Benzylamino-1-hexanol (II). Die Erklärung hierfür wird von Vff. folgendermaßen formuliert: Durch die protonenlockernde Eig. der Carboxylgruppe u. die Protonenaffinität des N wird das H am α-C-Atom aktiviert, in Ggw. der starken Base kann es jedoch dem N nicht zur Verfügung stehen, sondern es bildet sich unter Ablösung des Protons das Anion I. Das verbleibende einsame Elektronenpaar am α-C wird bestrebt sein, an der α-β-C-Bindung anteilig zu werden, wodurch der Ionencharakter des C—O am β-C-Atom vergrößert u. die Ablösung durch Hydrogenolyse ermöglicht wird. Anschließend soll dann die Red. des Esters zum Alkohol erfolgen.



Versuche: 2-Hexensäure, aus Malonsäure u. Butyr-aldehyd in Pyridin; F. 30—32°. — α-Brom-β-methoxy-n-capronsäure. Äquimol. Mengen Hg-Acetat u. vorst. Säure wurden in CH<sub>3</sub>OH zusammengegeben, das nach Stehen ausgeschiedene Additionsprod. wurde in wss. KBr-Lsg. aufgelöst, u. im direkten Sonnenlicht wss. KBr/Br<sub>2</sub>-Lsg. zugesetzt. Nach Ansäuern mit HBr wurde ausgeäthert. Die Säure wurde mit A. verestert. α-Brom-β-methoxy-n-capronsäureäthylester, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>Br, Kp. 86—87°. — α-Benzylamino-β-methoxy-n-capronsäureäthylester, aus vorst. Ester u. Benzylamin bei 110°; blaßgelbes Öl, Kp. 121—124°. Hydrochlorid, C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>NCl, aus n-Butanol/Isopropyläther, F. 159,5—160,5°. Red. nach BOUVEAULT-BLANC in Butanol gab II, C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>ON, aus Aceton Nadeln, F. 46,5—47,5°. II-Hydrochlorid, C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>ONCl, aus n-Butanol glitzernde Täfelchen, F. 140—141°. Debenzylierung gab 2-Amino-1-hexanolhydrochlorid, aus CH<sub>3</sub>OH/A. große, sehr hygroskop. Blättchen, F. 92,5—94°. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1932—34. Okt. 1946. Pasadena, Calif., Inst. of Technol., Gates u. Crellin Labors.)

NEZEL. 920

**H. G. Cook, H. McCombie und B. C. Saunders**, *Phosphorhaltige Ester*. 2. Mitt. (1. vgl. MCCOMBIE, J. chem. Soc. [London] 1945. 380.) Nach der in der 1. Mitt. beschriebenen Methode haben Vff. Dialkylhydrogenphosphite u. daraus mit Cl<sub>2</sub> Dialkylphosphorylchloride (Dialkylchlorphosphonate) von verschied. Alkoholen dargestellt. — Di-[1,3-dimethyl-n-butyl]-hydrogenphosphit (I), C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>P, durch Zutropfen von PCl<sub>3</sub> in CCl<sub>4</sub> zu 1,3-Dimethyl-n-butylalkohol in CCl<sub>4</sub>. u. Erhitzen auf 85° unter Durchsaugen von Luft, Kp.<sub>0,2</sub> 81°. Analog dargestellt: Di-[1-carbäthoxyäthyl]-hydrogenphosphit (II), C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>P, aus Milchsäureäthylester, Kp.<sub>0,2</sub> 135°. I u. II können in guter Ausbeute auch in Ae. u. Entfernung des HCl mit NH<sub>3</sub> dargestellt werden. Di-[1-äthyl-n-propyl]-hydrogenphosphit (III), C<sub>10</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>P, aus sek.-Amylalkohol, Kp.<sub>0,2</sub> 72°. Di-[3-me-

thyl-*n*-butyl]-hydrogenphosphit (IV), C<sub>10</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>P, aus Isoamylalkohol, Kp.<sub>0,15</sub> 75°. Diisobutylhydrogenphosphit (V), C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>P, Kp.<sub>12</sub> 105,6—106,5°. — Di-[1,3-dimethyl-*n*-butyl]-chlorphosphonat (Ia), C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>ClP, aus I u. Cl<sub>2</sub> im Eisbad, Kp.<sub>0,01</sub> 72,5—73,5°. Analog dargestellt: Di-[1-carbäthoxyäthyl]-chlorphosphonat (IIa), C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>ClP, Kp.<sub>0,01</sub> 120°. Di-[1-äthyl-*n*-propyl]-chlorphosphonat (IIIa), C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>ClP, Kp.<sub>0,01</sub> 73,5°. Di-[3-methyl-*n*-butyl]-chlorphosphonat (IVa), C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>ClP, Kp.<sub>0,02</sub> 74°. Diisobutylchlorphosphonat (Va), C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>ClP, Kp.<sub>0,1</sub> 57°. — Di-[1-carbäthoxyäthyl]-anilinophosphonat, C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>NP, aus IIa u. Anilin im Eisbad, aus A. + W. (1:3), F. 91°. Analog Diisobutylanilinophosphonat C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>NP, aus Va, Nadeln aus Methanol, F. 43,5—45°. Di-[1,3-dichlorisopropyl]-anilinophosphonat, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>NCl<sub>2</sub>P, aus 1,3-Dichlorhydrin u. PCl<sub>3</sub> (→ Hydrogenphosphit, Kp.<sub>2</sub> ~ 180° Zers.), Chlorierung des undestillierten Prod. (→ Chlorphosphonat, Kp.<sub>2</sub> 182 bis 186°, leicht zers.) u. Zugabe von Anilin, aus wss. Essigsäure, F. 81°. (J. chem. Soc. [London] 1945. 873—74. Dez. Cambridge, Univ.)

KRESZE. 980

H. McCombie, B. C. Saunders und G. J. Stacey, *Phosphorhaltige Ester*. 3. Mitt. Dialkyljodphosphonate. (2. vgl. vorst. Ref.) Dialkyljodphosphonate (I) können nicht wie die entsprechenden Chlorverb. aus Dialkylhydrogenphosphiten u. J<sub>2</sub> erhalten werden, da der bei der Rk. entstehende HJ die gebildeten I sofort reduziert. Bei Zutropfen einer äther. J<sub>2</sub>-Lsg. zu Trialkylphosphiten bei 6° erhält man dagegen äther. Lsgg. der I. Vff. stellten so die Methyl-, Äthyl- u. Isopropylverb. dar. Die Prodd. zers. sich bei der Dest. u. lassen sich nicht rein isolieren, sie wurden durch Rk. mit Anilin in die entsprechenden Anilinophosphonate übergeführt. — Die quantitative Rk. der Trialkylphosphite mit J<sub>2</sub> kann zur Erkennung u. rohen Best. des Gehalts an diesen Verb. in Dialkylhydrogenphosphiten dienen, eine genaue Titration ist nicht möglich. — Dimethylanilinophosphonat, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NP, aus W., F. 88—88,5°. Diäthylanilinophosphonat, F. 95,5—96,5. Diäthylmethylaminophosphonat, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>NP, aus der äther. Lsg. von Diäthyljodphosphonat u. CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, Kp.<sub>7</sub> 135°. Diisopropylanilinophosphonat, F. 121—121,5°. (J. chem. Soc. [London] 1945. 921—22. Dez.)

KRESZE. 980

M. G. Barclay, A. Burawoy und G. H. Thomson, *Eine Methode zur Kernmethylierung phenolischer Substanzen*. Ähnlich wie p-Aminoarylalkohole (vgl. C. 1943. II. 1953) können auch Oxyarylalkohole durch trockene Dest. bei 300° in Ggw. von Katalysatoren am Kern methyliert werden. Da diese Verb. leicht durch Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd zugänglich sind u. die Rk. auch mit den Kondensationsgemischen selbst nach Abdest. des CH<sub>2</sub>O u. W. ohne weitere Reinigung durchgeführt werden kann, besitzt das Verf. präparative Bedeutung. Als Zwischenstufe nehmen Vff. auch hier Bldg. von Anhydroverb. der Struktur A an, diese zers. sich dann bei höherer Temp. vermutlich unter Radikalbldg.; der zur Red. dieser Radikale u. damit zur Kernmethylierung benötigte H<sub>2</sub> entstammt einem anderen Teil des Ausgangsmaterials, der dabei oxydiert wird u. sich polymerisiert. — In einer großen Anzahl von Vers. wurden die zur Kernmethylierung günstigsten bas. Katalysatoren festgestellt, es sind dies vor allem Oxyde u. Hydroxyde der Erdalkalien u. von Mg sowie die Alkaliborate, die die Phenole neutralisieren, die Rk.-Lsg. aber nicht zu alkal. machen. — Ähnlich wie die Oxyverb. reagieren auch Piperidinomethylphenole. Untersucht wurde die Rk. folgender Verb. (Katalysator Ca(OH)<sub>2</sub>): 3,5-Bis-[oxymethyl]-*p*-kresol (Rk.-Prodd. *m*-4-Xylenol u. das durch zweifache Methylierung gebildete Mesitol, F. 72°, daneben *p*-Kresol); 3-Oxymethyl-*p*-kresol u. 3-Piperidinomethyl-*p*-kresol (*m*-4-Xylenol, daneben etwas Mesitol u. *p*-Kresol); 3,5-Bis-[oxymethyl]-*o*-kresol (I), F. 94° (Chlf., C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>), dargestellt aus *o*-Kresol, NaOH u. CH<sub>2</sub>O (2,4- u. 2,6-Dimethylphenol, wenig Mesitol); 2-Piperidinomethyl-3,5-dimethylphenol (*m*-5-Xylenol, F. 64°, 2,3,5-Trimethylphenol, F. 95°, u. 2,3,5,6-Tetramethylphenol, F. 117°); 2,6-Bis-[oxymethyl]-3,5-dimethylphenol (2,3,5-Tri- u. 2,3,5,6-Tetramethylphenol) u. 1-Piperidinomethyl-2-naphthol (1-Methyl-2-naphthol, β-Naphthol, u. etwas 1-Methylnaphthalin). Bei der letzten Rk. war der beste Katalysator CaCO<sub>3</sub>. — Ohne Katalysator tritt bei Erhitzen der Oxyarylalkohole die n. Rk., Bldg. von Phenolformaldehydharzen, ein. Diese Harze zers. sich bei der trockenen Dest. unter Bldg. der Ausgangsphenole. Da sich auch Zwischenprodd. der Kondensation analog verhalten — untersucht wurden 4,4'-Dioxy-5,5'-dimethyl-diphenylmethan; 4,4'-Dioxy-5,5'-dimethyl-3,3'-di-[oxymethyl]-diphenylmethan, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, dargestellt wie I, nach 8tägigem Stehen mit CO<sub>2</sub> gefällt, Nadeln aus A., F. 163°, u. 4,4'-Dioxy-1,1'-dinaphthylmethan — werten Vff. das Verf. der Harze bei der Dest. als Beweis für die Ggw. von Methylenbrücken zwischen den Phenolkernen in den Makromolekülen. (J. chem. Soc. [London] 1944. 400—04. Aug. Manchester 1, Coll. of Technol.)

KRESZE. 1060

William S. Gump und James C. Vitucci, *Bis*-[2-oxypyphenyl]-sulfoxyde und *Bis*-[2-oxypyphenyl]-sulfone. *Bis*-[2-oxypyphenyl]-sulfon (I) wurde durch Oxydation von *Bis*-[2-oxypyphenyl]-sulfid (II) mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Essigsäure in guter Ausbeute erhalten. *Bis*-[2-oxypyphenyl]-

*sulfoxyd* (III) wurde aus 4-Bromphenol u.  $\text{SOCl}_2$  durch Debromierung des so erhaltenen *Bis*-[5-brom-2-oxyphenyl]-sulfoxyds (V) mit Zn-Staub in KOH dargestellt. Die direkte Oxydation von II mit der berechneten Menge  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder des II-Diacetates mit  $\text{KMnO}_4$  oder Chromsäure lieferte ein Gemisch, aus dem III nicht isoliert werden konnte. III läßt sich sowohl mit Zn u.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  zu II reduzieren, wie auch mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu I oxydieren. — Eine Reihe von substituierten Bis-[2-oxyphenyl]-sulfoxyden wurde durch Rk. von p-substituierten Phenolen mit  $\text{SOCl}_2$  in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  u. Oxydation mit 1 Mol  $\text{H}_2\text{O}_2$  dargestellt. *Bis*-[3.5.6-trichlor-2-oxyphenyl]-sulfoxyd (VI) wurde durch Oxydation des entsprechenden Sulfids erhalten. Weitere Oxydation zum Sulfon fand nicht statt. Alle Sulfone wurden durch Oxydation der Sulfide oder Sulfoxyde mit überschüssigem  $\text{H}_2\text{O}_2$  dargestellt.

Versuche (FF. kor.): *Bis*-[2-oxyphenyl]-sulfoxyd (III),  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}$ , durch Erhitzen von Bis-[5-brom-2-oxyphenyl]-sulfoxyd in 20%ig. KOH u. allmähliche Zugabe von Zn-Staub; nach 2std. Erhitzen wurde Eis zugefügt, mit 62%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert, der Nd. mit A. behandelt u. das Filtrat mit W. verd.; F. 172—173° (Toluol + Aceton). *Diacetat*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{S}$ , feine Nadeln, F. 129—130° (A.). — *Bis*-[2-oxyphenyl]-sulfid (II),  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$ , aus Bis-[5-brom-2-oxyphenyl]-sulfid in KOH u. Zugabe von Zn-Staub bei 90°, Aufarbeitung wie vorst., oder aus Bis-[5-chlor-2-oxyphenyl]-sulfid durch Dehalogenierung mit Ni-Al-Legierung in 30%ig. Ausbeute, F. 136—137° (Bzl.). — *Bis*-[5-methyl-2-oxyphenyl]-sulfoxyd (IV),  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$ , F. 191—192°. *Diacetat*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}$ , F. 120—120,5°. — *Bis*-[5-Chlor-2-oxyphenyl]-sulfoxyd,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_3\text{Cl}_2\text{S}$ , F. 204—205°. *Diacetat*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{Cl}_2\text{S}$ , F. 159,5—160,5°. — *Bis*-[5-brom-2-oxyphenyl]-sulfoxyd (V),  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_3\text{Br}_2\text{S}$ , durch Zugabe von 4-Bromphenol u.  $\text{SOCl}_2$  in Äthylenchlorid zu  $\text{AlCl}_3$  in Äthylenchlorid unter Eiskühlung, 4std. Rühren bei Zimmertemp., Wasserdampfdest. u. Abkühlen des Rückstandes, dünne Blättchen, F. 203—204° (A.). *Diacetat*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{Br}_2\text{S}$ , F. 162—163,5°. — *Bis*-[3.5-dichlor-2-oxyphenyl]-sulfoxyd,  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_3\text{Cl}_4\text{S}$ , feine Nadeln, F. 221—223° (A.). *Diacetat*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Cl}_4\text{S}$ , F. 170—171°. — *Bis*-[3.5.6-trichlor-2-oxyphenyl]-sulfoxyd (VI),  $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_3\text{Cl}_6\text{S}$ , durch lstd. Kochen von Bis-[3.5.6-trichlor-2-oxyphenyl]-sulfid, Eisessig u. 30%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , F. 224 bis 225° (Toluol). *Diacetat*,  $\text{C}_{16}\text{H}_6\text{O}_5\text{Cl}_6\text{S}$ , F. 170,5—171°. — *Bis*-[2-oxyphenyl]-sulfon (I),  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$ , durch 4std. Kochen von II mit Eisessig u. 30%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  u. Eingießen in W., F. 190—191° (Bzl.). *Diacetat*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S}$ , F. 190—191°. — *Bis*-[5-chlor-2-oxyphenyl]-sulfon,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{Cl}_2\text{S}$ , F. 190—191° (70%ig.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). *Diacetat*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{Cl}_2\text{S}$ , F. 158,5 bis 159°. — *Bis*-[5-methyl-2-oxyphenyl]-sulfon,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$ , F. 208—209°. *Diacetat*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{S}$ , F. 212—213°. — *Bis*-[5-brom-2-oxyphenyl]-sulfon,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{Br}_2\text{S}$ , F. 208 bis 210°. *Diacetat*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{Br}_2\text{S}$ , F. 169,5—170°. — *Bis*-[3.5-dichlor-2-oxyphenyl]-sulfon,  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_4\text{Cl}_4\text{S}$ , F. 169—170°. *Diacetat*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Cl}_4\text{S}$ , F. 206,5—207,5°. — *Bis*-[3.5.6-trichlor-2-oxyphenyl]-sulfid,  $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_6\text{S}$ , durch Zugabe von 2.4.5-Trichlorphenol zu  $\text{AlCl}_3$  in Äthylenchlorid, Zutropfen von  $\text{SCl}_2$  in Äthylenchlorid, lstd. Erwärmen auf 45°, Zugabe von Eis, Wasserdampfdest., Aufnehmen des Rückstandes in 10%ig. NaOH u. Füllen mit HCl, federige Nadeln, F. 156—157° (Toluol). *Diacetat*,  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4\text{Cl}_6\text{S}$ , dünne Nadeln, F. 174 bis 175°. — *Bis*-[5-methyl-2-oxyphenyl]-sulfid,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ , aus p-Kresol u.  $\text{SCl}_2$  in PAe.; nach Stehen über Nacht wurde die organ. Schicht abgegossen u. der Rückstand aus Toluol umkrist.; oder durch Red. von IV mit Zn-Staub in  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , F. 114—115° (Toluol + Eisessig). *Diacetat*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$ , dünne, große Blättchen, F. 125—126° (A.). (J. Amer. chem. Soc. 67. 238—40. Febr. 1945. Delawanna, N. J., Givaudan-Delawanna, Inc., Res. Labors.)

HILDEGARD BAGANZ. 1090

John A. King und Freeman H. McMillan, *Diaryloxyalkanderivate*. *Diphenoxypropan-sulfonamide*.  $\alpha,\gamma$ -Diphenoxypropan wurde durch Chlorsulfonierung in  $\alpha,\gamma$ -Diphenoxypropan-4.4'-disulfonylchlorid (I) übergeführt, das mit wss.  $\text{NH}_3$  oder Alkylaminen die entsprechenden Disulfonamide lieferte. *N.N.N'.N'*-Tetramethyl- $\alpha,\gamma$ -diphenoxypropan-4.4'-disulfonamid (III) wurde auch aus 4-Oxybenzolsulfondimethylamid u. Trimethylenbromid dargestellt. Sämtliche Verb., einschließlich der Diacetamidverb. u. ihrem Na-Salz, besitzen keine trypanocide Wirkung.

Versuche:  $\alpha,\gamma$ -Diphenoxypropan, durch 3std. Erhitzen von Phenol, Trimethylenbromid u. KOH in absol. A. unter Rühren u. Eingießen in Eis, F. 60—61° (wss. A.); 76% (Ausbeute). —  $\alpha,\gamma$ -Diphenoxypropan-4.4'-disulfonylchlorid (I),  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{Cl}_2\text{S}_2$ , F. 121° (PAe.); 85%. —  $\alpha,\gamma$ -Diphenoxypropan-4.4'-disulfonamid (II),  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$ , durch Rühren der Chlf.-Lsg. des rohen I mit überschüssigem  $\text{NH}_3$ , federartige Büschel, F. 194,5—195° (A. + Methyläthylketon); 85%. — *N.N.N'.N'*-Tetramethyl- $\alpha,\gamma$ -diphenoxypropan-4.4'-disulfonamid (III),  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$ , aus I u. wss. Dimethylamin, oder durch lstd. Kochen von 4-Oxybenzolsulfondimethylamid u. Trimethylenbromid mit KOH in Alkohol, flockige Kristalle, F. 191° (A.). — *N.N'*-Diäthyl- $\alpha,\gamma$ -diphenoxypropan-4.4'-disulfonamid,  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$ , F. 143,5—144° (A.); 69%. — *N.N'*-Diacetyl- $\alpha,\gamma$ -diphenoxypropan-4.4'-disulfonamid,  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}_2$ , durch 2std. Kochen von II mit Essigsäureanhydrid u. Gießen auf Eis, F. 169—170° (wss.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ); 67%. Durch Trocknen im Vakuum unter 80° wird

das Monohydrat erhalten. *Di-Na-Salz*,  $C_{19}H_{20}O_5N_2S_2Na_2$ , durch Behandlung mit der berechneten Menge NaOH, Einengen der Lsg. u. Behandlung mit A.; 100%. (J. Amer. chem. Soc. 67. 336—37. Febr. 1945. Rensselaer, N. Y., Winthrop Chem. Comp., Inc., Res. Labs.)

HILDEGARD BAGANZ. 1090

**L. Chas. Raiford** und **R. P. Perry**, *Die Struktur der Mono- und Dibromveratrumsäuren*. Im Rahmen der Unters. über das Verh. von Vanillin (I) u. seiner Deriv. bei der  $KMnO_4$ -Oxydation werden eine Reihe halogenerter Veratrumsäuren dargestellt. Bei der Bromierung von I entsteht *5-Bromvanillin* (II), dessen Konst. auf dem Wege über *5-Bromveratrumsäure* (III), *5-Brom-6-nitroveratrumsäure* (IV), Oxydation zu *5-Brom-6-nitroveratrumsäure* (V), Red. zu *5-Brom-6-aminoveratrumsäure* u. Überführung in *5,6-Dibromveratrumsäure* (VI) sichergestellt werden konnte. Der IV isomere *5-Brom-2-nitroveratrumsäure* (VII) entstand bei der Nitrierung des aus II durch Acetylieren erhaltenen *3-Methoxy-4-acetoxy-5-brombenzaldehyd* zu *3-Methoxy-4-acetoxy-5-brom-2-nitrobenzaldehyd* (VIII) u. Methylierung des aus diesem durch Verseifen erhaltenen *5-Brom-2-nitrovanillins*. Die Konst. von VIII ergab sich aus der gleichen Rk.-Folge VII → 2-Nitro- u. 2-Amino-5-bromveratrumsäure, wie sie für IV beschrieben wurde, u. als Endprod. *2,5-Dibromveratrumsäure* lieferte (vgl. hierzu auch PSCHORR u. SUMULEANU (Ber. dtsh. chem. Ges. 32. [1899.] 3408). VI muß mit der Dibromveratrumsäure ident. sein, die von BOYEN (Ber. dtsh. chem. Ges. 21. [1888.] 1396) durch Oxydation von Dibrom-3,4-dimethoxyallylbenzol erhalten worden war. *2,6-Dibromveratrumsäure* konnte aus Acetylvanillin durch Bromieren zu *6-Bromacetylvanillin*, dessen Nitrierung zu *6-Brom-2-nitroacetylvanillin*, nachfolgende Verseifung, Red., Überführung in *2,6-Dibromvanillin*, Methylieren zu *2,6-Dibromveratrumsäure* u. Oxydation mit  $KMnO_4$  erhalten werden.

Versuche: *2-Chlorveratrumsäure*,  $C_9H_9O_3Cl$ , aus *2-Chlorvanillin* mit Dimethylsulfat in warmem Methanol nach BUCH (Org. Synth. 13. [1933.] 102), aus Essigsäure Nadeln, F. 69—70°; (Ausbeute) 79%. — *5-Chlorveratrumsäure*,  $C_9H_9O_3Cl$ , aus 70%ig. A. lange Nadeln, F. 48—49°; 80%. — *6-Chlorveratrumsäure*,  $C_9H_9O_3Cl$ , aus 90%ig. A. Nadeln, F. 140—141°; 84%. — *2-Bromveratrumsäure*,  $C_9H_9O_3Br$ , aus verd. Essigsäure Nadeln, F. 84—85°; 80%. — *5-Bromveratrumsäure* (III),  $C_9H_9O_3Br$ , aus 70%ig. A. Blättchen, F. 59—60°; 96%. — *6-Bromveratrumsäure*,  $C_9H_9O_3Br$ , aus 70%ig. A. Blättchen, F. 145—146°; 96%. — *5-Jodveratrumsäure*,  $C_9H_9O_3J$ , aus 70%ig. A. Nadeln, F. 72—73°; 76%. — *Veratrumsäure*,  $C_9H_{10}O_4$ , aus Methylvanillin mit wss.  $KMnO_4$ , aus Essigsäure Nadeln, F. 179—180°. — *2-Bromveratrumsäure*,  $C_9H_9O_3Br$ , analog, aus verd. Essigsäure Nadeln, F. 205—206°; 89%. — *5-Bromveratrumsäure*,  $C_9H_9O_3Br$ , F. 192 bis 193°; 89%. — *6-Bromveratrumsäure*,  $C_9H_9O_3Br$ , F. 184—185°; 98%. — *5-Brom-6-nitroveratrumsäure* (IV),  $C_9H_8O_5NBr$ , durch Nitrieren von III, aus Essigsäure schwach gelbe Nadeln, F. 139—140°; 85%. — *Nitroquanylhydrazon*,  $C_{10}H_{11}O_6N_2$ , mit wss. Nitroaminoguanidin in heißem Methanol, aus n-Butanol schwach gelbe Kristalle, F. 243—244°; 94%. *Oxim*,  $C_9H_9O_5N_2Br$ , aus 50%ig. A. gelbe Nadeln, F. 130—131°; 97%. — *3,4-Dimethoxy-5-brom-6-nitroziminsäure*,  $C_{11}H_{10}O_6NBr$ , aus IV mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat bei 170° u. Füllen mit W., aus Essigsäure Nadeln, F. 239—240°; 36%. — *5-Brom-6-nitroveratrumsäure* (V),  $C_9H_8O_5NBr$ , aus IV mit  $KMnO_4$ , aus 30%ig. Essigsäure Nadeln, F. 203—204°. — *5-Brom-6-nitroveratrylchlorid*,  $C_9H_7O_5NClBr$ , aus V mit  $PCl_5$ , aus Bzn. Nadeln, F. 110—111°; 90%. — *5-Brom-6-aminoveratrumsäure*,  $C_9H_{10}O_3NBr$ , aus IV in W. mit  $FeSO_4$  u.  $NH_3$  u. Extrahieren aus dem Nd. mit A., aus wss. A. orange Nadeln, F. 162—165°, erweicht bei 150°; 67%. — *5-Brom-6-aminoveratrumsäure*,  $C_9H_{10}O_3NBr$ , aus V mit Ferrohxyd, aus A. Nadeln, F. 173—175°; 80%. — *5,6-Dibromveratrumsäure* (VI),  $C_9H_8O_4Br_2$ , durch Erwärmen der Diazoverb. von Vorst. mit CuBr oder aus Dibrommethyleugenol mit wss.  $KMnO_4$ , aus 50%ig. A. Nadeln, F. 186—187°; 71%. — *5-Brom-2-nitroveratrumsäure* (VII),  $C_9H_8O_5NBr$ , durch Methylieren von 5-Brom-2-nitrovanillin mit Dimethylsulfat in Ggw. von  $NaHCO_3$  bei 85°, aus Methanol Blättchen, F. 69—70°; 38%. *Nitroquanylhydrazon*,  $C_{10}H_{11}O_6N_2$ , aus n-Butanol gelbe Kristalle, F. 219 bis 220°; 92%. — *2-Nitro-5-bromveratrumsäure*,  $C_9H_8O_5NBr$ , aus VII mit  $KMnO_4$ , aus verd. Essigsäure gelbe Nadeln, F. 145—146°; 88%. — *2,5-Dibromveratrumsäure*,  $C_9H_8O_4Br_2$ , durch Methylieren von 2,5-Dibromvanillin, aus A. Tafeln, F. 145—147°; 32%. — *2,5-Dibromveratrumsäure*,  $C_9H_8O_4Br_2$ , aus dem Vorst. mit  $KMnO_4$ , aus 50%ig. A. Nadeln, F. 186 bis 187°; 60%. — *2-Amino-6-bromveratrumsäure*,  $C_9H_{10}O_3NBr$ , aus der Nitroverb. vom F. 109—110° (Ausbeute 71%) durch Red. nach SUMULEANU, aus A. orange Nadeln, F. 101°; 60%. — *2,6-Dibromveratrumsäure*,  $C_9H_8O_4Br_2$ , aus dem Vorst., wie für VI beschrieben, aus A. Nadeln, F. 136—137°; 72%. *2,6-Dibromveratrumsäure*,  $C_9H_8O_4Br_2$ , aus A., F. 122—123°. (J. org. Chemistry 7. 354—61. Juli 1942. Jowa, City, State Univ., Labor. of Organ. Chemistry.)

GOLD. 1250

**Jay S. Röth** und **Ed. F. Degering**, *Die Darstellung von Sulfamilamidderivaten mit einer Harnstoff- oder Thioharnstoffgruppe*. Eine Reihe von N-Aryl-N'-sulfonamidophenylharn-

stoffen bzw. -thioharnstoffen wurde durch Rk. von Sulfanilamid (I) mit den entsprechenden Isocyanaten bzw. Isothiocyanaten dargestellt. *Acetylsulfanilamidoharnstoff* u. *Acetylsulfanilamidothioharnstoff* wurden aus p-Acetylaminobenzolsulfochlorid u. Semicarbazid bzw. Thiosemicarbazid erhalten. Weitere Verbb. dieser Art wurden durch Umsetzung von Acetylsulfanilylhydrazin (II) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten dargestellt. Die Sulfanilylhydrazine stellen ebenfalls einen bisher unbekanntem Typ von Sulfanilamidabkömmlingen dar. *N*-[*N'*-Thiazolyl-(2)-*p*-sulfonamidophenyl]-*N'*-methylthioharnstoff wurde aus Sulfathiazol u. Methylisothiocyanat dargestellt.

Versuche: *N*-Methyl-*N'*-*p*-sulfonamidophenylthioharnstoff,  $C_8H_{11}O_2N_3S_2$ , durch 22std. Kochen von I mit Methylisothiocyanat; glänzende Platten, F. 206—206° (95%ig, A.); (Ausbeute) 81%. — *N*-Äthyl-*N'*-*p*-sulfonamidophenylthioharnstoff,  $C_9H_{13}O_2N_3S_2$ , F. 201—202° (heißes W.). — *N*-Propyl-*N'*-*p*-sulfonamidophenylthioharnstoff,  $C_{10}H_{15}O_2N_3S_2$ , F. 182—183° (A.). — *N*-Butyl-*N'*-*p*-sulfonamidophenylthioharnstoff,  $C_{11}H_{17}O_2N_3S_2$ , F. 170 bis 171° (A.). — *N*-Äthyl-*N'*-*p*-sulfonamidophenylthioharnstoff,  $C_{10}H_{15}O_2N_3S_2$ , F. 189—190° (A.). — *N*-Amyl-*N'*-*p*-sulfonamidophenylthioharnstoff,  $C_{12}H_{19}O_2N_3S_2$ , F. 157—158° (A. + heißes W.). — *N*-Phenyl-*N'*-*p*-sulfonamidophenylthioharnstoff,  $C_{13}H_{17}O_2N_3S_2$ , F. 190 bis 191° (Aceton + W.). — *N*-*p*-Sulfonamidophenyl-*N'*-*o*-tolylthioharnstoff,  $C_{14}H_{15}O_2N_3S_2$ , F. 215—216° (Aceton + W.). — *N*-*α*-Naphthyl-*N'*-*p*-sulfonamidophenylthioharnstoff,  $C_{17}H_{13}O_2N_3S_2$ , F. 193—194° (Aceton + W.). — *N*-Phenyl-*N'*-*p*-sulfonamidophenylthioharnstoff,  $C_{13}H_{17}O_2N_3S_2$ , durch Zutropfen von Phenylisocyanat in Dioxan zu I in Dioxan u. 12std. Erhitzen, F. 231—233° (A.); 90%. — *N*-*p*-Nitrophenyl-*N'*-*p*-sulfonamidophenylthioharnstoff,  $C_{13}H_{12}O_5N_4S_2$ , F. 258—259° (Aceton + W.). — *N*-*p*-Chlorphenyl-*N'*-*p*-sulfonamidophenylthioharnstoff,  $C_{13}H_{12}O_5N_3ClS_2$ , F. 239—240° (Aceton + W.). — *N*-*Acetylsulfanilyl*-hydrazin (II),  $C_8H_{11}O_2N_3S$ , F. 183—184° (heißes W.). — *Sulfanilyl*hydrazin,  $C_6H_9O_2N_3S$ , durch Hydrolyse von II mit konz. HCl, F. 131° Zers. (heißes W.). — *N*-*p*-Acetylsulfanilyl-*N'*-phenylhydrazin,  $C_{14}H_{15}O_3N_3S$ , aus Phenylhydrazin u. p-Acetamidobenzolsulfochlorid (III) in Ggw. von Sodalsg., F. 157—159° Zers. (A. + W.); 76%. — *N*-*p*-Acetylsulfanilyl-*N'*-3-nitrophenylhydrazin,  $C_{14}H_{14}O_5N_4S$ , F. 180—181° Zers. (Aceton + W.). — *p*-Acetylsulfanilamidoharnstoff,  $C_9H_{12}O_4N_2S$ , durch Zugabe von III zu Semicarbazidhydrochlorid in Pyridin unterhalb 30°, 1std. Erhitzen u. Zugabe von NaOH, feine Platten aus heißem W., F. 227° (Zers.); 45%. — *N*-*p*-Acetylsulfanilamido-*N'*-*p*-bromphenylharnstoff,  $C_{15}H_{15}O_4N_4BrS$ , F. 215—216° Zers. (wss. NaOH). — *N*-*p*-Acetylsulfanilamido-*N'*-*o*-tolylharnstoff,  $C_{16}H_{18}O_4N_4S$ , F. 206,5—207,5° Zers. (wss. NaOH). — *N*-*p*-Acetylsulfanilamido-*N'*-*p*-nitrophenylharnstoff,  $C_{15}H_{15}O_5N_5S$ , F. 214,5—215,5° Zers. (wss. NaOH). — *N*-*p*-Acetylsulfanilamido-*N'*-butylthioharnstoff,  $C_{13}H_{20}O_3N_3S_2$ , durch 24std. Erhitzen von II in absol. A. mit Butylisothiocyanat, F. 212—213° Zers. (verd. NaOH); 70%. — *p*-Acetylsulfanilamidothioharnstoff,  $C_9H_{12}O_3N_2S_2$ , F. 193—194° Zers. (heißes W.). — *N*-*p*-Acetylsulfanilamido-*N'*-methylthioharnstoff,  $C_{10}H_{13}O_3N_3S_2$ , F. 228° Zers. (wss. NaOH). — *N*-*p*-Acetylsulfanilamido-*N'*-äthylthioharnstoff,  $C_{11}H_{15}O_3N_3S_2$ , F. 214° Zers. (wss. NaOH). — *N*-*p*-Acetylsulfanilamido-*N'*-propylthioharnstoff,  $C_{12}H_{18}O_3N_3S_2$ , F. 210° Zers. (wss. NaOH). — *N*-*p*-Acetylsulfanilamido-*N'*-amylthioharnstoff,  $C_{14}H_{22}O_3N_3S_2$ , F. 204° Zers. (wss. NaOH). — *N*-*p*-Acetylsulfanilamido-*N'*-allylthioharnstoff,  $C_{12}H_{16}O_3N_3S_2$ , F. 212,5—214° Zers. (wss. NaOH). — *N*-*p*-Acetylsulfanilamido-*N'*-phenylthioharnstoff,  $C_{15}H_{16}O_3N_3S_2$ , F. 216—217° Zers. (wss. NaOH). — *N*-*p*-Acetylsulfanilamido-*N'*-*p*-methoxyphenylthioharnstoff,  $C_{16}H_{17}O_4N_3S_2$ , F. 209—210° Zers. (wss. NaOH). — *N*-*p*-Acetylsulfanilamido-*N'*-*α*-naphthylthioharnstoff,  $C_{19}H_{18}O_3N_3S_2$ , F. 232—233° Zers. (wss. NaOH). — *N*-[*N'*-Thiazolyl-(2)-*p*-sulfonamidophenyl]-*N'*-methylthioharnstoff,  $C_{11}H_{12}O_2N_4S_3$ , durch 22std. Kochen von Sulfathiazol mit Methylisothiocyanat, Nadeln aus kochendem W., F. 190—193°; 75%. (J. Amer. chem. Soc. 67. 126—28. Jan. 1945. Lafayette, Ind., Purdue Univ.)

HILDEGARD BAGANZ. 1280

William A. Waters, *Die Nitrierung von 3-Acetamidoacetophenon*. 2-Nitro-3-acetamidoacetophenon (I),  $C_{10}H_{10}O_4N_2$ , durch Nitrieren von 3-Acetamidoacetophenon (II) mit  $HNO_3$  (D. 1,5) in Essigsäureanhydrid bei 5—10°, nach dem Ausgießen auf Eis Waschen der Rk.-Mischung mit verd. Soda, hellgelbe Nadeln, aus wss. A., F. 165°. — 2-Nitro-3-aminoacetophenon,  $C_8H_8O_3N_2$ , durch Verseifen von I mit alkoh.  $H_2SO_4$ , aus wss. Methanol orangebraune Nadeln, F. 92°; Benzoylderiv.,  $C_{15}H_{12}O_4N_2$ , aus A. Nadeln, F. 128°. — 3-Chlor-2-nitroacetophenon,  $C_8H_6O_2NCl$ , aus Vorst. nach SANDMEYER, aus A. orange Tafeln, F. 97°; 3-Chlor-2-nitrobenzoesäure,  $C_8H_6O_4NCl$ , F. 235°. — 4-Nitro-3-aminoacetophenon,  $C_8H_8O_3N_2$ , durch Verseifen des aus dem Nitrierungsgemisch von II mittels Chlf. extrahierten, leichter lösl. 4-Nitro-3-acetamidoacetophenons, aus Methanol rote Tafeln, F. 163°; Acetylverb.,  $C_{10}H_{10}O_4N_2$ , gelbe Nadeln, F. 121°; Benzoylverb.,  $C_{15}H_{12}O_4N_2$ , orange Nadeln, F. 125°. — 4-Nitroacetophenon, F. 80—81°. — 6-Nitro-3-aminoacetophenon,  $C_8H_8O_3N_2$ , aus der Mutterlauge des Vorst., aus Methanol oder verd. Essigsäure gelbe Nadeln, F. 150°; Acetylverb.,  $C_{10}H_{10}O_4N_2$ , Nadeln, F. 150°. 3-Chlor-6-nitroacetophenon,  $C_8H_6O_3NCl$ , aus wss. Methanol



hellgelbe Nadeln, F. 62°; 3-Chlor-6-nitrobenzoesäure, F. 137—138° (J. chem. Soc. [London] 1945. 629. Sept. Durham, Univ., Science Labors.) GOLD. 1340

J. C. E. Simpson, C. M. Atkinson, K. Schofield und O. Stephenson, *o*-Aminoketone vom Acetophenon- und Benzophenontyp. Die umfangreiche Literatur über die Darst. von *o*-Aminobenzophenonen u. *o*-Aminoacetophenonen wird von den Vff. zusammengestellt u. die sich ergebenden 10 Methoden krit. besprochen (65 Literaturangaben). — Die am häufigsten angewendete Meth. zur Herst. von Benzophenonen besteht in der Acylierung arom. Verb. mit *p*-Toluolsulfonylanthranilsäurechlorid (I). Sie ist begrenzt durch die Möglichkeit der Hydrolyse des Tosylrestes der 2-Tosylaminobenzophenone (II); 2-Tosylamino-2',5'-dimethylbenzophenon kann nicht hydrolysiert werden. Das Verf. liefert z. B. 50% *o*-Aminobenzophenon (III); als Nebenprod. entstehen beträchtliche Mengen Phenyl-*p*-tolylsulfon (IV) (vgl. ULLMANN u. BLEIER, Ber. dtsch. chem. Ges. 35. [1902.] 4273), 2,2'-Diaminoisophthalophenon, *N*-*o*-Aminobenzoylanthranilsäure (V) u. bei der Hydrolyse der II eine Sulfonsäure unbekannter Konstitution. — Die Umsetzung von *o*-Nitrobenzylchlorid mit Bzl. unter Verwendung von AlCl<sub>3</sub> · NaCl liefert *o*-Nitrodiphenylmethan (VI), das durch Chromsäureoxydation in *o*-Nitrobenzophenon (VII) übergeführt werden kann (vgl. TATSCHALOFF, J. prakt. Chem. 65. [1902.] 308). Die Red. der NO<sub>2</sub>-Gruppe in letzterer Verb. mit Fe u. Essigsäure verläuft mit ausgezeichneten Ausbeuten. Eine Reihe *o*-Aminoacetophenone konnten ausgehend von *m*-Aminoacetophenon (VIII) erhalten werden, das nach MORGAN u. MOSS (J. Soc. Chem. Ind. 42. [1923.] 461 T) aus Acetophenon durch Nitrieren u. Red. des neben *o*-Nitroacetophenon (IX) als Hauptreaktionsprod. erhaltenen *m*-Nitroacetophenons (X) entstand. Die Nitrierung von *m*-Acetamidoacetophenon (XI) u. die Hydrolyse des erhaltenen Nitrierungsgemisches lieferte in der Hauptmenge 2-Nitro-5-aminoacetophenon (XII) neben 2-Nitro-3-aminoacetophenon (XIII). Die Rk. nach SANDMEYER ergab aus XII 2-Nitro-5-cyanacetophenon u. durch dessen Red. 2-Amino-5-cyanacetophenon; 2-Nitro-5-chlor- (XIV) u. 2-Amino-5-chloracetophenon (XV) entstanden analog. Als Nebenprod. der SANDMEYER-Rk. wurde 4,4'-Dinitro-3,3'-diacetyldiphenyl gebildet. XIV konnte auch in hoher Ausbeute durch Nitrieren von *m*-Chloracetophenon (XVI), erhalten aus VIII, in hoher Ausbeute dargestellt werden. Als Nebenprod. entstand 2-Nitro-3-chloracetophenon (XVII), das nach der Red. des Nitrierungsgemisches als 3-Chlor-2-aminoacetophenon (XVIII) abgetrennt werden konnte. XVIII war mit der aus XIII mittels der SANDMEYER-Rk. u. Red. der erhaltenen Chlornitroverb. gewonnenen Verb. identisch. Bei der Red. von XIII entstand 2,3-Diaminoacetophenon, das durch die Phenazinverb. charakterisiert werden konnte. Die Bldg. letzterer Verb. u. die Beobachtung, daß XV u. XVIII in Cinnoline übergeführt werden können, sind ein Beweis für die Orientierung der genannten Verbindungen. — Das aus VIII erhaltliche *m*-Bromacetophenon (XIX) verhält sich bei der Nitrierung wie XVI; es liefert eine Mischung von 5-Brom- (XX) u. 3-Brom-2-nitroacetophenon (vgl. GIBSON u. LEVIN, J. chem. Soc. [London] 1931. 2388), aus der letztere in reinem Zustand erhalten werden konnte u. die mit dem aus XIII erhaltenen Prod. ident. war u. bei der Red. 3-Brom-2-aminoacetophenon ergab. Die Konst. des ineinander überführbaren Verbindungspaares 5-Nitro-2-aminoacetophenon (XXI) u. 5-Nitro-2-bromacetophenon (XXII) ergab sich aus dem Schema: XXI → 5-Nitro-2-benzamidoacetophenon → 5-Amino-2-benzamidoacetophenon → 5-Chlor-2-benzamidoacetophenon. Letztere war ident. mit der durch Benzoylieren von XV erhaltenen Verbindung. — Die Nitrierung von aus VIII erhaltenem *m*-Methoxyacetophenon (XXIII) unter milden Bedingungen ergab 2-Nitro-3-methoxyacetophenon; seine Konst. ergab sich aus der FRIEDLÄNDER-Kondensation des Reduktionsprod. mit Aceton zu 8-Methoxy-2,4-dimethylchinolin. Bei der Nitrierung mit rauchender HNO<sub>3</sub> entstand ein Dinitromethoxyacetophenon unbekannter Konstitution.

Versuche: *p*-Toluolsulfonylanthranilsäurechlorid (I), C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NCIS, aus *p*-Toluolsulfonylanthranilsäure vom F. 230—232° (sintert bei 227°) mit PCl<sub>5</sub> in sd. Bzl., aus Bzl. + Ligroin oder Bzl. + Ae. prismat. Nadeln, F. 125—126°. — *o*-Aminobenzophenon (III)-Hydrochlorid, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ONCl, aus I u. Bzl. mit AlCl<sub>3</sub> bei 20—40°, F. 192—193° (Zers.); eine 9 Monate alte Probe schmolz nach der Kristallisation bei 187—188°. — Als Nebenprod. 2,2'-Diaminoisophthalophenon, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Methanol gelbe prismat. Nadeln, F. 110—111°; Diacetylverb., C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus wss. A. strohgelbe Prismen, F. 106—108°. *N*-*o*-Aminobenzoylanthranilsäure (V), C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, als 2. Nebenprod. von III, aus A. prismat. Nadeln, F. 205—206°, neben IV; *N*-Benzoylanthranilsäure, nach dem sauren Verseifen von V mit Benzoylchlorid, Nadeln, F. 180—181°. Sulfonsäure, C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>NS, aus W. prismat. Nadeln, F. 341—342°, dunkelt bei 300°; kuppelt nach dem Diazotieren nicht mit β-Naphthol. — 2-Amino-4'-methoxybenzophenon, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, wie III mit Anisol in sd. CS<sub>2</sub> u. Verseifen des erhaltenen *p*-Toluolsulfonamids mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Eisessig, aus Bzl. + Ligroin gelbe Prismen, F. 78—80°; (Ausbeute) 59,7%. — *o*-Nitrobenzophenon (VII), C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N, durch Oxydation des nach TATSCHALOFF (l. c.) aus *o*-Nitrobenzylchlorid u. Bzl. erhal-

tenen VI mit  $\text{CrO}_2$  in sd. Eisessig, aus A., F. 103—105°. Hieraus durch Red. mit Fe in Essigsäure bei 91—95° III,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ON}$ , F. 103—105°; 89%. — *m*-Nitroacetophenon (X),  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ , aus Acetophenon u. wenig Eisessig mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,50) bei 0—3° u. Fällen mit Eis, aus A., F. 75—78°; 40%. — *m*-Aminoacetophenon (VIII),  $\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}$ , aus X mit Fe in sd. wss. Essigsäure, nach der Extraktion des Rohprod. mit Ae. gelbe Krusten, F. 98 bis 99°; ca. 80%. *o*-Aminoacetophenon,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}$ , aus dem neben X als Nebenprod. entstehenden IX mit Sn u. konz. HCl, Kp.<sub>13</sub> 130—131°, erstarrt in Eis; 20,5%, berechnet auf Acetophenon; die Red. mit Fe + Essigsäure verläuft unbefriedigend. — 5-Nitro-2-acetamidoacetophenon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ , durch Nitrieren von *o*-Acetamidoacetophenon in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,48) bei 0—3°, nach dem Waschen mit A. gelbe Nadeln, F. 153 bis 154,5°. 5-Nitro-2-aminoacetophenon (XXI),  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$ , aus Vorst. mit konz. HCl in sd. A., F. 153—154°. 5-Nitro-2-benzamidoacetophenon,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ , aus Vorst. mit Benzoylchlorid in Pyridin, nach dem Fällen mit A. schwach gelbe farnkrautähnliche Kristallaggregate aus Aceton + A., F. 193—194°. — 5-Nitro-2-bromacetophenon (XXII),  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{NBr}$ , aus XXI durch Diazotieren in HBr (D. 1,45) u. Behandeln mit CuBr, aus A. Blättchen, F. 85—87°. 2-Brom-5-acetamidoacetophenon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NBr}$ , durch Red. der vorst. Verb. mit Fe u. Essigsäure u. Behandeln des öligen Amins mit Essigsäureanhydrid, aus Ae. Nadeln, F. 90,5—92°; Oxim,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$ , aus wss. A. Rhomben, F. 199,5—201°. — 5-Amino-2-benzamidoacetophenon,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus drittvorst. Nitroverb., aus A. gelbe prismat. Nadeln, F. 143—145°. — 5-Chlor-2-benzamidoacetophenon,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NCl}$ , aus vorst. Verb. nach SANDMEYER oder aus XV durch Benzoylieren, aus A. Nadeln, F. 140—141,5°. — 5-Oxy-2-benzamidoacetophenon,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}$ , aus dem Diazoniumsulfat der zweitvorst. Aminoverb. mit sd. schwefelsaurem Kupfersulfat, aus wss. A. gelbe Nadeln, F. 204 bis 205°. — 5-Methoxy-2-benzamidoacetophenon,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}$ , aus dem goldgelben Na-Salz des Vorst. mit Dimethylsulfat, aus wss. A. oder Chlf. + Ligroin gelbe Prismen, F. 117—118°. — 5-Brom-2-acetamidoacetophenon,  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NBr}$ , durch Bromieren von *o*-Acetamidoacetophenon in Essigsäure bei Zimmertemp., oder aus XIX (vgl. GIBSON u. LEVIN, l. c.), aus A. Nadeln, F. 158—159,5°. — 2-Nitro-5-acetamidoacetophenon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ , durch Nitrieren von XI in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $\text{HNO}_3$  (D. 1,48) bei -10° bis -5°, aus wss. A. schwach gelbe A. Nadeln, F. 146,5—148°. 2-Nitro-5-amidoacetophenon (XII),  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_2$ , aus dem rohen Nitrierungsgemisch von XI mit konz. HCl auf dem W.-Bad, aus A. goldgelbe Tafeln, F. 148 bis 149°. — 2-Nitro-3-aminoacetophenon (XIII),  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$ , durch Verseifen des aus dem alkoh. Filtrat des Vorst. erhaltenen Prod. vom F. 75—85° mit konz. HCl in sd. Eisessig u. Fällen des in gelben Nadeln ausfallenden Salzes vom F. 108—109° mit  $\text{NH}_3$ , aus wss. A. rotorange Prismen, F. 91—93°. — 2-Nitro-5-cyanacetophenon,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_2$ , aus XII nach SANDMEYER (60—65°), aus A. gelbe Nadeln, F. 112—113°. — 2-Amino-5-cyanacetophenon,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{ON}_2$ , durch Red. des Vorst. mit Fe u. Essigsäure, aus Bzl. gelbe Nadeln, F. 132—133,5°. — 2-Nitro-5-chloracetophenon (XIV),  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{NCl}$ , aus dem in Ae. lösl. Anteil des nach SANDMEYER aus XII erhaltenen Reaktionsprod., Kp.<sub>13</sub> 162—163°, aus wss. Methanol Nadeln F. 63—65°. — 4,4'-Dinitro-3,3'-diacetyldiphenyl,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$ , als in Ae. unlös. Anteil des vorst. beschriebenen Reaktionsprod., aus Eisessig hellbraune Nadeln, F. 213—213,5°. — 2-Amino-5-chloracetophenon (XV),  $\text{C}_8\text{H}_8\text{ONCl}$ , durch Red. von XIV mit Fe u. Essigsäure, aus Ae. + Ligroin schwach gelbe Blättchen, F. 65—66°, oder gelbe Nadeln, F. 63 bis 64°; Acetylverb.,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NCl}$ , aus A. Nadeln, F. 134,5—135,5°. — *m*-Chloracetophenon (XVI),  $\text{C}_8\text{H}_7\text{OCl}$ , aus VIII nach SANDMEYER (60—70°) Kp.<sub>12</sub> 110—111°; 81,5%; 3,3'-Diacetyldiphenyl (?),  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6$ , als Nebenprod., aus Essigester braune Prismen, F. 123 bis 124°. Aus XVI durch Nitrieren mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,5) bei -10° bis -5° XIV, 89%, neben wenig XVII. — 2-Amino-3-chloracetophenon (XVIII),  $\text{C}_8\text{H}_8\text{ONCl}$ , durch Red. des vorst. erhaltenen rohen Nitrierungsgemisches; nach Abtrennen von XV aus wss. A. schwach gelbe Nadeln, F. 52—54°; Hydrochlorid,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{ONCl}_2$ , F. 118—120°; Acetylverb.,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NCl}$ , aus A. Prismen, F. 161—162,5°. — 2-Nitro-3-chloracetophenon (XVII),  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{NCl}$ , aus XIII nach SANDMEYER, aus A. gelbe Blättchen oder prismat. Nadeln, F. 95—96°. — 2,3-Diaminoacetophenon,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ON}_2$ , durch Red. von XIII mit Fe u. Essigsäure, aus wss. A. gelbe Nadeln, F. 121—122°. Phenazinderiv. (1,2; 3,4-Dibenzo-8-acetylphenazin),  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ , aus Vorst. u. 9,10-Phenanthrenchinon in sd. A. als Nd., aus Eisessig gelbe Nadeln, F. 225—225,5°. — *m*-Oxyacetophenon,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ , durch Verkochen des Diazoniumsulfats von VIII mit  $\text{CuSO}_4$  u. Ausschütten des Ae.-Extrakts mit verd. NaOH, aus Bzl. + wenig A. hellbraune Nadeln, F. 94—96°. *m*-Methoxyacetophenon (XXIII),  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ , durch Methylieren des Vorst. mit Dimethylsulfat, Kp.<sub>16</sub> 125—126°. *x,x*-Dinitro-*m*-methoxyacetophenon,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2$ , durch Nitrieren vorst. Verb. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,48) bei -10° bis -5°, aus Bzl. prismat. Nadeln, F. 141,5—142,5°; daneben ein Gemisch aus der Mutterlauge, Prismen vom F. 97—102°. 2-Nitro-3-methoxyacetophenon,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ , durch Nitrieren von XXIII mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,42) bei 5°, später bei 40 bis 45°, aus A. durch Fällen mit W. Tafeln, F. 128,5—129,5°. 2-Amino-3-methoxyaceto-

phenon,  $C_8H_{11}O_2N$ , aus wss. A. gelbe Rhomben, F. 64,5—66°; Benzoylverb.,  $C_{18}H_{15}O_3N$ , aus Chlf. + Ligroin gelbe Prismen, F. 109—110°. 8-Methoxy-2,4-dimethylchinolin,  $C_{12}H_{13}ON$ , aus Vorst. u. Aceton in sd. wss. alkoh. NaOH, nach dem Abdampfen des A. als Nadeln, aus wss. A., F. 112—113°. *m*-Bromacetophenon (XIX),  $C_8H_7OBr$ , aus VIII nach SANDMEYER wie XVI, Kp.<sub>19</sub> 133°. — 5-Brom-2-nitroacetophenon (XX),  $C_8H_6O_3NBr$ , durch Nitrieren der vorst. Verb. mit  $HNO_3$  bei —10° bis —6°, aus A., F. 96—97°. — 3-Brom-2-nitroacetophenon,  $C_8H_6O_3NBr$ , aus XIII nach SANDMEYER, aus wss. A. gelbe Blättchen, F. 97—98°. 3-Brom-2-aminoacetophenon,  $C_8H_8ONBr$ , aus Ligroin gelbe Nadeln, F. 39—40°; nach 2 Monaten war der F. auf 62—63° gestiegen. 5-Brom-2-aminoacetophenon,  $C_8H_8ONBr$ , durch Red. des rohen XX mit Fe u. Essigsäure, aus wss. A. oder Ae. + Ligroin gelbe Nadeln, F. 84—85°; Hydrochlorid,  $C_8H_9ONClBr$ , F. 184—185° (Zers.); Acetylverb.,  $C_{10}H_{10}O_2NBr$ , F. 158—159°; Benzoylverb.,  $C_{15}H_{12}O_2NBr$ , seidige Nadeln, F. 134,5—135,5°. — 3,5-Dinitro-2-benzamidobenzophenon,  $C_{20}H_{13}O_6N_3$ , durch Benzoylieren von 3,5-Dinitro-2-aminobenzophenon in Pyridin bei 100°, aus Methanol seidige Nadeln, aus Bzl. + A. Tafeln, F. 198°; die Acetylierung des Amins konnte nicht erreicht werden. (J. chem. Soc. [London] 1945, 646—57, Okt. Durham, Univ. Coll.)

GOLD. 1340

Pierre Anziani, Raymond Cornubert und Maurice Descharmes, Reaktionen zur Gewinnung stereoisomerer Cyclohexanole. Da bisher nur zwei der drei  $\alpha,\alpha'$ -Dimethylcyclohexanole isoliert werden konnten, untersuchten Vff. die geeignete ster. Orientierung verschied. Red.-Mittel. Die reduktive Wrkg. gewisser Mg-Verbb. auf Ketone wurde bisher noch nicht angewandt, um bestimmte Stereoisomere zu erhalten. Durch Einw. von Isobutylmagnesiumbromid auf  $\alpha$ -Methylcyclohexanon konnte der reine cis-Alkohol, allerdings wegen Bldg. des tert. Alkohols, nur in einer Ausbeute von 25—30% isoliert werden. Außerdem wurde die Einw. der gleichen Mg-Verb. auf  $\alpha,\alpha'$ -Dimethylcyclohexanon untersucht, um das dritte  $\alpha,\alpha'$ -Dimethylcyclohexanol zu erhalten. Tatsächlich lieferte dieses Keton neben dem tert. Alkohol einen sek. Alkohol, der zu zwei Phenylurethanen, F. 159° u. F. 102 bis 103°, führte. Letzteres zeigte den N-Geh. der Phenylurethane vom F. 132° u. F. 159° der  $\alpha,\alpha'$ -Dimethylcyclohexanole. Es scheint also, daß die Isolierung des dritten  $\alpha,\alpha'$ -Dimethylcyclohexanols verwirklicht werden kann. Al-Isopropylat führte  $\alpha$ -Methylcyclohexanon in ein Gemisch von Alkoholen mit ca. 90% des trans-Isomeren über. Andere Al-Alkoholate lieferten nur ster. reines  $\alpha$ -Methylcyclohexanol. Mit dem Butanol-(2) wurde ein  $\alpha$ -Methylcyclohexanol erhalten, das 98% des trans-Isomeren enthält (Ausbeute 33%), während Isobutanol 99% lieferte (Ausbeute 5%). Die Methoden mit Na u. Alkohol oder mit Pt in Essigsäure-HCl führen nicht allein zu reinen trans- u. cis- $\alpha$ -Methylcyclohexanolen. So sind cis- (F. 122°) u. trans- $\alpha,\alpha'$ -Dibenzylcyclohexanon (F. 55°) durch Erhitzen über 100° oder in der Kälte unter dem Einfl. verschied. Reagenzien, bes. von Na-Äthylat, leicht ineinander umzuwandeln. Die Red. durch Na u. Alkohol ergibt in jedem Fall den Alkohol F. 123°. Die Hydrierung mit Pt verändert die Phenylgruppen, u. man erhält  $\alpha,\alpha'$ -Dihydrobenzylcyclohexanone u. Cyclohexanole, ohne  $\alpha,\alpha'$ -Dibenzylcyclohexanole fassen zu können. Die Methoden mit Al-Isopropylat u. noch besser mit RANEY-Ni waren befriedigend. So isomerisierte sich durch Al-Isopropylat das cis-Keton zu 99% in das trans-Keton, ohne die geringste Spur Alkohol zu geben, während das trans-Keton (F. 55°) sich zu 50% in das cis-Keton isomerisierte u. 22% eines Alkohols (F. 70—72°) lieferte. Durch RANEY-Ni verwandelte sich das cis-Keton zu 10% in das trans-Keton, ohne reduziert zu werden, während das trans-Keton sich zu 10% in das cis-Keton isomerisierte u. mit 80% Ausbeute den obigen Alkohol (F. 70—72°) lieferte. Vff. versuchten das dritte  $\alpha,\alpha'$ -Dibenzylcyclohexanol durch Einw. von Isobutylmagnesiumbromid auf  $\alpha,\alpha'$ -Dibenzylcyclohexanone darzustellen, aber in Ae. trat weder mit dem cis- noch mit dem trans-Keton eine Rk. ein. Der einzige Unterschied zwischen diesen beiden Ketonen war, daß das cis-Isomere intakt blieb, aber das trans-Keton zu 43% in das cis-Keton umgewandelt wurde. Um die Beziehungen der beiden Alkohole vom F. 123° u. F. 70—72° zu den Ketonen vom F. 55° u. F. 122° festzustellen, wurde eine  $CrO_3$ -Oxydation durchgeführt. Wird in schwefelsaurer Lsg. oxydiert, ergibt jeder Alkohol das cis-Keton (F. 122°), aber in essigsaurer Lsg. liefert der Alkohol vom F. 123° nur das cis-Keton (F. 122°), während der Alkohol vom F. 70—72° nur das trans-Keton (F. 55°) ergibt. Der Alkohol vom F. 70—72° ist demnach der Alkohol mit der trans-Dibenzyl-Konfiguration, u. der Alkohol vom F. 123° entspricht der einen der beiden cis-Formen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 223, 358—59, 19/8. 1946.)

AMELUNG. 1860

Oliver Grummitt, Allen Buck und Albert Jenkins, 1,1-Di-[*p*-chlorphenyl]-1,2,2,2-tetrachloräthan. 1,1-Di-[*p*-chlorphenyl]-2,2,2-trichloräthan (DDT), aus Chlorbenzol u. Chloral nach ZEIDLER (Ber. dtsch. chem. Ges. 7, [1874], 1181) erhältlich, geht durch Kochen in absol. A. mit KOH unter HCl-Abspaltung in 1,1-Di-[*p*-chlorphenyl]-2,2-dichloräthylen (I),  $C_{14}H_8Cl_4$ , über, F. 86—87° (absol. A.); Ausbeute 81%. Zur Konstitutionsbest. wurde diese

Verb. durch Oxydation mit CrO<sub>3</sub> in Eisessig in *pp'*-Dichlorbenzophenon, F. 143—144°, übergeföhrt. — 1.1-Di-[*p*-chlorphenyl]-1.2.2.2-tetrachloräthan, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>6</sub>, wurde durch Chlorieren von I in CCl<sub>4</sub> oder CHCl<sub>3</sub> in Ggw. von PCl<sub>5</sub> u. Belichtung in ca. 70%ig. Ausbeute erhalten, F. 91—92° (absol. A.). Das tert. Cl-Atom dieser Verb. reagiert nicht mit 5%ig. alkoh. AgNO<sub>3</sub>-Lsg.; bei Behandlung mit 5%ig. NaOH-Lsg. erfolgt Hydrolyse. Halogenabspaltung wurde durch Kochen in A. mit Zn-Puder erreicht u. I in 66%ig. Ausbeute zurückgewonnen. (J. Amer. chem. Soc. 67. 155—56. Jan. 1945. Cleveland, Ohio, Western Res. Univ., Sherwin-Williams Labor.)

FAASS. 2210

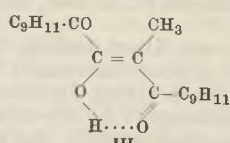
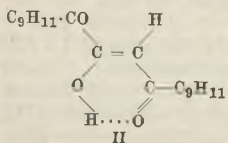
D. S. Tarbell und E. G. Lindstrom, Farbreaktionen einiger unsymmetrischer Diaryläthylen. Vff. versuchten die von VIZINGER u. PFEIFFER beschriebene Eig. unsymm. Diaryläthylen mit einer Methoxyl- oder Dimethylaminogruppe in *p*-Stellung, mit Halogen, Benzoylchlorid, Alkylhalogenid u. a. Substanzen gefärbte Additionsprodd. zu bilden, zur Erkennung u. Auffindung von Arsenikalien auszuwerten. Obschon einige der Äthylene eine genügend hohe Empfindlichkeit für niedrige Konz. dieser Giftklasse aufwiesen — Dianisylpropylen, an der 20fachen Menge Silicagel adsorbiert, gab noch mit weniger als einem γ Lewisit, wenn Luft, die nur wenige γ dieser As-Verb. im Liter enthielt, durch das Gel gesaugt wurde, eine deutliche Rosafärbung — fehlte ihnen genügende Stabilität. Nach wenigen Min. verblaßten die Färbungen u. mit stark feuchter Luft, die diese As-Verbb. enthielt, trat überhaupt keine Färbung ein. Die von VIZINGER gemachte Beobachtung, daß Diveratryläthylen stabilere Farbsalze lieferte als Dianisyläthylen, traf für die Arsenikalien nicht zu. Es schien, daß eine β-Methylgruppe die Stabilität der Farbprodd. schwächte u. zwei β-Methylgruppen wie auch eine β-Phenylgruppe sie herabsetzte oder völlig aufhob.

Versuche: 1.1-Bis-[3.4-dimethoxyphenyl]-äthylen, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, aus Bis-[3.4-dimethoxyphenyl]-keton u. CH<sub>3</sub>MgJ; aus CH<sub>3</sub>OH Plättchen mit schwachgelber Färbung, F. 98—99,5°; mit As-Verbb. verblässende Purpurfärbung. — 1.1-Bis-[4-phenoxyphenyl]-äthylen, C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, durch GRIGNARD-Rk. aus 4-Phenoxybrombenzol u. Essigester; aus A. Pulver, F. 103—105°; mit As-Verbb. orangefrote Färbung. — 1.1-Bis-[4-phenoxyphenyl]-propen, C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, aus 4-Phenoxyphenyl-MgBr u. Propionsäureäthylester; aus CH<sub>3</sub>OH Nadeln, F. 78—80°; mit Arsenikalien schwache, verblässende Rosafärbung. — 1.1-Bis-[4-methylmercaptophenyl]-propen, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>S<sub>2</sub>, durch GRIGNARD-Rk. aus 4-Bromthioanisol u. Propionsäureäthylester; aus A. schwachgelbe Kristalle, F. 85,5—87,5°; keine Färbung. — 1.1-Bis-[4-methylmercaptophenyl]-äthylen, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>S<sub>2</sub>, analog; aus A. amorph, F. 123 bis 100° (nicht ganz rein); schwache, verschwindende Grünfärbung mit Arsenikalien. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1930—32. Okt. 1946. Rochester, N. Y., Univ., Dep. of Chem.) NEZEL. 2260

Robert E. Lutz und Daniel H. Terry, Die Reduktion der stereoisomeren 4-Enolmethyläther des 1.4-Dimesitylbutantrion-1.2.4. Von den *cis*-*trans*-isomeren 1.4-Dimesityl-4-methoxybuten-(3)-dion-(1.2) (I), die in geringer Ausbeute aus 1.4-Dimesitylbutantrionol (II) mit Diazomethan erhalten worden waren (vgl. J. Amer. chem. Soc. 60. [1938.] 705), kann das labilere *cis*-I durch die Einw. von Jodmethyl auf das Silberenolat von II in guter Ausbeute dargestellt werden. Es lagert sich mittels Säure, Alkalien, durch Einstrahlung von Sonnenlicht oder durch Erhitzen in *trans*-I um; eine C-Alkylierung zu 1.4-Dimesityl-2-methyl-3-oxybuten-(2)-dion-1.4 (III) fand nur in untergeordnetem Maße statt. Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu der Alkylierung des analogen Diphenylbutantrionsilberenolats unter ähnlichen Bedingungen, bei der die C-Alkylierung vorherrschte. *cis*- u. *trans*-I werden durch Säuren leicht zu den Enolen hydrolysiert; Oxime können nicht erhalten werden. Sie absorbieren leicht katalyt. angeregten Wasserstoff unter Bldg. von Endiolen, die unter milden Bedingungen zu den I zurückoxydiert werden können oder aber in *cis*- u. *trans*-1-Oxy-4-methoxy-1.4-dimesitylbuten-(3)-on-(2) (IV) umgelagert werden. Von diesen ist *cis*-IV die labile Form u. kann in *trans*-IV umgelagert werden; durch Luftoxydation bei 200° gehen beide in *trans*-I über. *cis*-IV kann aus 4-Oxy-1.4-dimesitylbutandion-(1.3)-enol (V) mit Diazomethan erhalten werden, womit seine Konst. sichergestellt ist. Mit PCl<sub>5</sub> werden *cis*- u. *trans*-IV zu 1-Chlor-1.4-dimesityl-4-methoxybuten-(3)-on-(2) (VI) chloriert. Während die Hydrolyse mit methanol. KOH unter Oxydation *trans*-I zurückliefert, entsteht bei der Hydrolyse mit methanol. KOH unter katalyt. Red. von VI liefert 1.4-Dimesityl-4-methoxybuten-(3)-on-(2), dessen Konst. auf Grund der Einw. von Diazomethan auf das entsprechende Enol bereits feststand (vgl.

J. Amer. chem. Soc. 60. [1938.] 705).

Versuche: *cis*-1.4-Dimesityl-4-methoxybuten-(3)-dion-(1.2) (*cis*-I), C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>, aus dem Silberenolat von II mit CH<sub>3</sub>J in sd. Iso-propyläther neben 6,5% III (C<sub>23</sub>.



$H_{26}O_8$ , aus dem alkal. Extrakt der filtrierten Rk.-Lsg. durch Ansäuern), nach dem Abdampfen des Isopropyläthers gelbe Kristallmasse, (Ausbeute) 58%, oder aus II mit  $CH_3J$  in Methanol in Ggw. von Na-Methylat u. Fällen des NaJ mit  $AgNO_3$ , 67%, aus Methanol, F. 150°. *trans-I*,  $C_{23}H_{26}O_3$ , durch Überleiten von Luft über *trans-IV* bei 200° u. Dest. im Vakuum bei 110°, gelbe Kristalle aus A., F. 127°; beide liefern in Eisessig mit verd. HCl II zurück. — 1.4-Dimesitylbutantrienol (II)-Oxim,  $C_{22}H_{25}O_3N$ , aus *cis-u. trans-I* mit Hydroxylaminhydrochlorid unter den verschiedensten Bedingungen (z. B. in sd. Pyridin), F. 166,5—167°; 91%. — *trans-1-Oxy-4-methoxy-1.4-dimesitylbuten-(3)-on-(2)* (*trans-IV*),  $C_{23}H_{28}O_3$ , aus *trans-I* mit Zn in Eisessig bei Zimmertemp., 60%, oder durch Hydrieren von *trans-I*, wie *cis-IV*, 90%, oder aus *cis-IV* in Methanol oder Chlf. in Ggw. von Jod am Sonnenlicht, aus A. rhomb. Prismen, F. 120°. — 1.4-Dimesitylbutanon-(2),  $C_{22}H_{28}O$ , aus *trans-I* mit Sn u. konz. HCl in sd. Eisessig in geringer Ausbeute, oder durch Red. von *trans-IV* mit Sn u. konz. HCl in sd. Eisessig, aus A. Nadeln, F. 118,5—119,5°. — 1.4-Dimesitylbutandion-(1.3)-enol,  $C_{22}H_{26}O_2$ , mit Zn u. HCl in sd. 25%ig. A. in geringer Ausbeute, oder aus *trans-IV* mit Jod u. rotem Phosphor in sd. 90%ig. Essigsäure als in A. leicht lösl. Anteil des Reaktionsprod. neben einer nicht näher untersuchten Verb. vom F. 164—168°, besser durch Red. von *trans-IV* mit Zn u. HCl in sd. wss. A., 55%, neben einer Verb. vom F. 227—229°. — *cis-IV*,  $C_{23}H_{28}O_3$ , aus dem Enol V mit Diazomethan (vgl. J. Amer. chem. Soc. 60. [1938.] 705) oder besser durch Hydrieren von *cis-I* in A. in Ggw. von  $PtO_2$ , rhomb. Prismen, F. 145—146°, neben wenig 1.4-Dimesityl-1-methoxy-3-oxybuten-(1)-on-(4) (?),  $C_{23}H_{28}O_3$ , F. 135—136°; beim Einleiten von HCl in eine Lsg. von *cis-IV* in Eisessig u. konz. HCl entsteht eine Verb. vom F. 179,5—180°; unter Verwendung von 80%ig. Methanol bildet sich eine Verb. vom F. 91°. — 1-Chlor-1.4-dimesityl-4-methoxybuten-(3)-on-(2) (VI),  $C_{23}H_{27}O_2Cl$ , aus *cis-u. trans-IV* in Chlf. mit  $PCl_5$  bei 15°, später bei 40°, nach dem Zers. des Verdampfungsrückstandes mit W. u. Ausschütteln mit Ae. aus A., F. 138,5—139°; 65% bzw. 76%; geht in Methanol mit  $Ag_2O$  in *trans-IV* über, mit 10%ig. KOH in sd. 80%ig. Methanol in *trans-I*. — 1.4-Dimesityl-4-methoxybuten-(3)-on-(2),  $C_{23}H_{28}O_2$ , durch katalyt. Red. von VI in A. in Ggw. von  $PtO_2$ ; 48%. (J. org. Chemistry 7. 320—25. Juli 1942. Charlottesville, Pa., Univ. of Virginia, Cobb Chem. Labor.)

GOLD. 2370

Oliver Grummitt, Allen Buck und James Stearns, Di-[p-chlorphenyl]-essigsäure. Di-[p-chlorphenyl]-essigsäure,  $C_{14}H_{10}O_2Cl_2$ , wurde in 57%ig. Ausbeute analog der Darst. von Diphenylessigsäure durch Verseifen von 1 g 1.1-Di-[p-chlorphenyl]-2.2-dichloräthylen mit 3 g KOH in 20 cm<sup>3</sup> 95%ig. A. bei 150—160° erhalten, F. 163—164° (absol. A.). (J. Amer. chem. Soc. 67. 156. Jan. 1945. Cleveland, Ohio, Western Res. Univ., Sherwin-Williams Labor.)

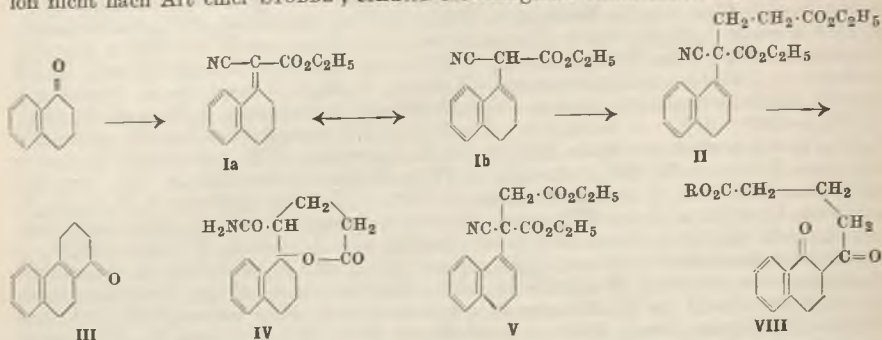
FAASS. 2410

Herbert H. Hodgson und Edward R. Ward, Die Darstellung von 7-Nitro-2-naphthylamin und von 3.6-Dinitronaphthalsäureanhydrid. Die Monoredukt. von 2.7-Dinitronaphthalin (I) mit  $Na_2S$  liefert 7-Nitro-2-naphthylamin (II). Die Dinitrierung von Naphthalsäureanhydrid (III) liefert 3.6-Dinitronaphthalsäureanhydrid (IV). — I,  $C_{12}H_8O_2N_2$ , aus III (F. 272—274°) in  $H_2SO_4$  (D. 1.84) mit  $HNO_3$  (D. 1.5) zwischen 0° u. 40°, aus Toluol oder Xylol Nadeln, F. 214°; Ausbeute 85%. Tetranitronaphthalin,  $C_{10}H_4O_8N_4$ , aus IV mit  $HNO_3$  (D. 1.42) bei 0°, aus Eisessig Nadeln, zers. sich oberhalb 295°; liefert in sd. wss. Soda eine gelbe Lsg., aus der mit Säure eine Verb. vom F. >310° (Zers.) ausfällt; liefert mit wss.  $Na_2SO_3$  eine rot gefärbte Verb., die sich in der Hitze zu einer violetten Lsg. löst (vgl. auch FRANCESCO NI u. BARGELLINI, Gazz. chim. ital. 32. [1902.] 94). — I,  $C_{10}H_6O_4N_2$ , aus IV mit Cu-Bronze in sd. Chinolin, aus Eisessig, F. 234°. — II,  $C_{10}H_8O_2N_2$ , aus I mit  $Na_2S$  u.  $NaHCO_3$  in sd. wss. Methanol, aus A. orangegelbe Tafeln, F. 184,5°; Hydrochlorid,  $C_{10}H_9O_2N_2Cl$ , F. 259° (Zers.); Pikrat,  $C_{16}H_{11}O_9N_5$ , gelbe Nadeln, F. 203°. — 7-Nitro-2-formonaphthalid,  $C_{11}H_8O_3N_2$ , aus II in sd. 90%ig. Ameisensäure, aus 50%ig. A. grüngelbe Nadeln, F. 188,5°. 7-Nitro-2-acetonaphthalid,  $C_{12}H_{10}O_3N_2$ , aus II mit Acetylchlorid in Pyridin, aus 50%ig. A. gelbe Tafeln, F. 221°. — 7-Nitro-2-naphthalin-azo-β-naphthol,  $C_{20}H_{13}O_3N_3$ , aus Eisessig Nadeln, F. 225,1°; löst sich in konz.  $H_2SO_4$  mit violetter Farbe. (J. chem. Soc. [London] 1945. 590—91. Sept. Huddersfield, Techn. Coll.)

GOLD. 2700

William S. Johnson, Howard C. E. Johnson und Betty Petersen, Eine Synthese von 1-Keto-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren. Ausgehend vom 1-Tetralon, das mit Cyanessigester nach COPE u. Mitarbeitern (vgl. C. 1942. II. 2021) zu I kondensiert wurde, gelang Vff. durch anschließende MICHAEL-Addition von Acrylester an Ib u. Kochen des Additionsprod. II mit HBr/Essigsäure die Synth. von III. Eine Isolierung der Zwischenprod. ist nicht erforderlich. Die Gesamtausbeute an III betrug 8%. Mit HCl an Stelle von HBr trat Cyclisierung zu IV ein. Durch Umsetzung der Na-Verb. von Ib mit Chloressigester entstand das niedrigere Homologe V, aus dem durch alkal. Hydrolyse 3.4-Dihydronaphthyl-(1)-bernsteinsäure (VI) gebildet wurde, mit HCl/Essigsäure dagegen β-[3.4-

*Dihydronaphthyl-(1)-propionsäure* (VII). Mit Glutarsäurediäthylester reagierte  $\alpha$ -Tetralon nicht nach Art einer STOBBE-, sondern Acetessigester-Kondensation (VIII).

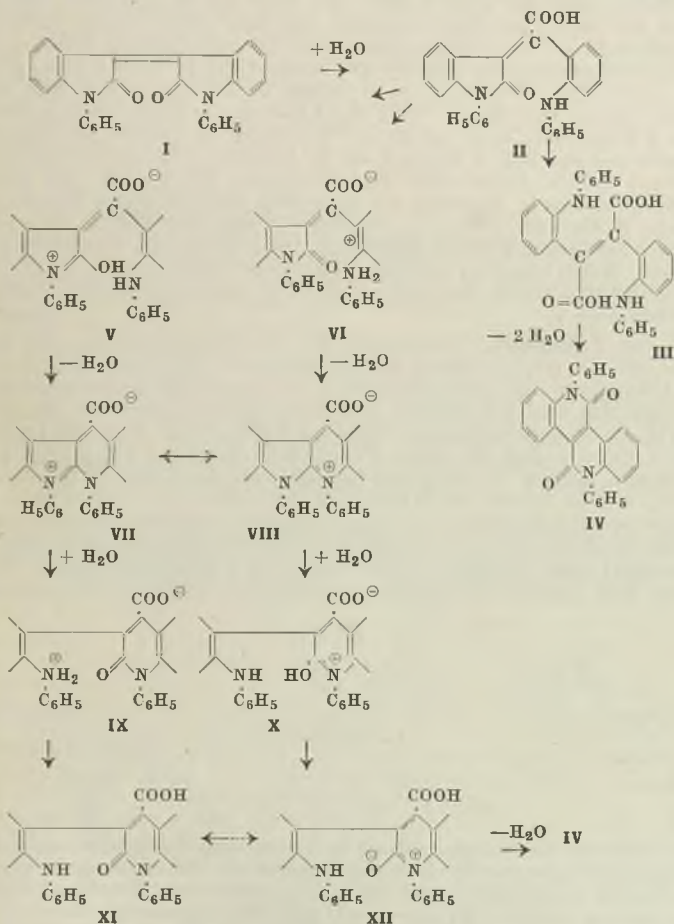


**Versuche:** 1.2.3.4-Tetrahydronaphthyliden-(1)-cyanessigsäureäthylester (Ia), C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N.  $\alpha$ -Tetralon, Cyanessigester, NH<sub>4</sub>-Acetat u. Essigsäure wurden in Bzl. unter kontinuierlicher W.-Abscheidung 20 Std. gekocht. Anschließend wurde das Reaktionsprod. fraktioniert. Kp.<sub>2-3</sub> 166—167°, n<sub>D</sub><sup>27</sup> 1,5674. —  $\alpha$ -Cyan- $\alpha$ -[3.4-dihydronaphthyl-(1)]-glutarsäurediäthylester (II), C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N. I u. Acrylsäuremethylester wurden zu einer gekühlten alkoh. NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Lsg. gegeben, u. nach 2 Tagen bei Zimmertemp. wurde unter Vakuum konz., Ae. u. etwas Essigsäure zugesetzt u. nach Waschen mit W. eingedampft. Bei der Behandlung des Rückstandes mit A. schieden sich Kristalle einer Verb. C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N (aus Bzl. hexagonale Prismen, F. 201—202°) aus. Dest. des alkoh. Filtrats gab eine Hauptfraktion vom Kp.<sub>1-2</sub> 185—200°, die II zukam. Die Methylgruppe des Acrylesters war während der Rk. durch eine Äthylgruppe ausgetauscht worden. — 1-Keto-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren (III), C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O. II wurde mit 40%ig. HBr u. Eisessig 30 Std. gekocht. Nach Verdünnen mit W. wurde mit Ae. extrahiert, dieser mit gesätt. Bicarbonat-lsg. gewaschen, der neutrale Ae.-Rückstand mit 4%ig. NaOH-Lsg. erwärmt u. der nicht verseifbare Anteil mit Ae. ausgezogen, der Ae.-Rückstand in CH<sub>3</sub>OH gelöst u. das Keton mit Semicarbazid ausgeschieden. Reinigung über das Semicarbazon, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub> [aus Ae. längliche, rechteckige Prismen vom F. 257—258° (Zers.)] gab III, nach Kristallisation aus PAe. als Nadeln vom F. 49—50°. Oxim, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>ON, aus Äthylacetat/PAe. (60—80°) Nadeln u. Prismen, F. 141,5—142°. — Red. von III nach KISNER-WOLFF u. Dehydrierung mit Pd-Kohle gab Phenanthren, F. 93—95° (Pikrat, F. 139—142°) —  $\gamma$ -Carbamyl- $\gamma$ -[1-oxy-1.2.3.4-tetrahydronaphthyl-(1)]-buttersäurelacton (IV), C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N, durch Kochen von II mit konz. HCl/Essigsäure während 12 Std.; aus Bzl. Prismen, F. 178—180°. —  $\alpha$ -Cyan- $\alpha$ -[3.4-dihydronaphthyl-(1)]-bernsteinsäurediäthylester (V), C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N, aus Ib (mit alkoholfreiem CH<sub>3</sub>ONa ins Na-Salz verwandelt) u.  $\alpha$ -Chloressigsäureäthylester in Bzl.; Kp.<sub>2-3</sub> 201°. — 3.4-Dihydronaphthyl-(1)-bernsteinsäure (VI), durch Verseifung von V mit 10%ig. methanol. NaOH-Lsg., F. 177—180°. —  $\beta$ -[3.4-Dihydronaphthyl-(1)]-propionsäure (VII), durch Verseifung von V mit konz. HCl/Essigsäure; F. 107—110°. —  $\gamma$ -[1-Keto-1.2.3.4-tetrahydronaphthyl-(2)]-buttersäure (VIII, R=H), C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, durch Kondensation von 1-Tetralon u. Glutarsäurediäthylester in Ae. mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Beim Ansäuern des wss. alkal. Auszugs fiel die Säure aus; aus A. gelbliche Nadeln, F. 171,5—172,5°. Äthylester (VIII, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, aus Ae./PAe. Tafeln, F. 60,5—61,5°; gibt wie die Säure mit FeCl<sub>3</sub> eine purpurote Färbung. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1926—29. Okt. 1946. Madison, Wis., Univ., Labor. of Org. Chem.) NEZEL, 2850

J. H. Beynon und A. B. A. Jansen, Die Acylierung von 4-Oxy-3-carbäthoxy-2-methylthiophen. Die Acylierung vorst. Verb. (I) nach FRIEDEL-CRAFTS mit Acetyl-, Chloracetyl- u. Stearoylchlorid wird beschrieben. Die erhaltenen Acylverbb. verharzen im Gegensatz zu I nicht mehr mit Alkalien. — 4-Oxy-3-carbäthoxy-5-aceto-2-methylthiophen, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>S, aus I u. Acetylchlorid in Nitrobenzol in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> auf dem W.-Bad (4 Std.) als mit W.-Dampf nicht flüchtiger Anteil der sauren Zers.-Mischung, aus A. Prismen, F. 101—102°. 4-Oxy-5-aceto-2-methylthiophen-3-carbonsäure, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>S, durch Verseifen des Vorst. mit sd. wss.-alkoh.-KOH, aus Eisessig Prismen, F. —265° (Zers.). — 4-Oxy-3-carbäthoxy-5-chloraceto-2-methylthiophen, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>ClS, aus I mit Chloracetylchlorid, aus A. Nadeln, F. 145°. — 4-Oxy-5-chloraceto-2-methylthiophen-3-carbonsäure, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>ClS · H<sub>2</sub>O, durch Ansäuern des sodaalkal. Extracts des Vorst., aus wss. A. oder Bzl. Nadeln, F. —195° (Zers.); verliert auch beim Sublimieren (150°, 10<sup>-5</sup> mm) kein Wasser. — 4-Oxy-3-carbäthoxy-5-stearo-2-methylthiophen, C<sub>26</sub>H<sub>44</sub>O<sub>4</sub>S, aus I mit Stearoyl-

chlorid bei 105—110°, nach dem Entfernen der überschüssigen Stearinsäure als Ca-Salz aus A. Prismen, F. 62°. 4-Oxy-5-stearo-2-methylthiophen-3-carbonsäure, C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>S, durch Verseifen mit wss.-alkoh.-KOH, aus Bzl. Tafeln, F. 132—133°. — Alle beschriebenen Acylverb. zeigen eine violette FeCl<sub>3</sub>-Reaktion. (J. chem. Soc. [London] 1945. 600—01. Sept. Cheshire, Thornton-Le-Moore, B. P. M. Res. Labor.) GOLD. 3071

P. Chovin und J. Gunthart, *Untersuchungen über die farbigen Lactame. Über zwei Isomere des Diphenylisoidingos. Das N,N'-Diphenylchinindoleiniumcarboxybetain und das N,N'-Diphenyldibenzotetrahydronaphthyridindion*. FRIEDLÄNDER u. SANDER (Ber. dtsh. chem. Ges. 57. [1924.] 647) erhielten aus Isoindigo durch Hydrolyse zwei Verb., eine weiße durch Addition eines Mol H<sub>2</sub>O an die Doppelbindung, u. eine gelbe, die Chinindoleincarbonensäure, durch Öffnung der beiden Lactamringe u. neuerliche Ringbildung. Eine dritte Rk. wäre nun weiter denkbar, die Bldg. von Dibenzotetrahydronaphthyridindion durch Öffnung der beiden Lactamringe u. Abspaltung von 2 Mol H<sub>2</sub>O. Dieses Prod. konnte von Vf. unter den Reaktionsprod. nach FRIEDLÄNDER u. SANDER nicht festgestellt werden. Wohl aber wurden bei der alkal. Hydrolyse von *N,N'*-Diphenylisoidingo (I) zwei Isomere des I gefunden, das gelbe *N,N'*-Diphenyldibenzotetrahydronaphthyridindion



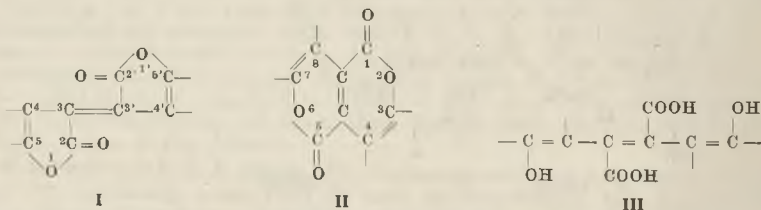
(IV) u. ein weißer Körper, vermutlich das *N,N'*-Diphenylchinindoleiniumcarboxybetain (VIIx). Die Gesamtausbeute an IV u. VIIx ist fast unabhängig von der Dauer der Hydrolyse, die wegen Zers. nicht über 30 Min. dauern soll. Hingegen wächst die Ausbeute an IV mit der Reaktionsdauer, während die von VIIx bis zum vollständigen Verschwinden abnimmt. — Der Reaktionsmechanismus scheint folgender zu sein: Unter Einw. von

Alkali öffnen sich bei I nacheinander beide Lactamringe unter Bldg. der *Mono*-II u. der *Disäure* III. Letztere liefert durch Verlust von 2H<sub>2</sub>O IV. Andererseits geht II durch Wanderung des Protons der Carboxylgruppe in V oder VI über, woraus durch spontane Wasserabspaltung die beiden mesomeren Formen des VIIx, VII  $\leftrightarrow$  VIII, entstehen. Der Übergang des weißen VIIx in das gelbe Isomere IV kann folgendermaßen verlaufen: Öffnung des 5-Ringes zu IX bzw. X, dann Protonenwanderung zu den Mesomeren XI  $\leftrightarrow$  XII; durch H<sub>2</sub>O-Austritt entsteht IV. — Die Tatsache, daß bei kurzer Einw. mehr VIIx, bei längerer mehr IV entsteht, festigt die VIIx u. IV zugeschriebene Konstitution. — IV zerfällt sich durch Erhitzen im Vakuum unter Bldg. von *N*-Phenylisatin, während VIIx, auch in Ggw. von Essigsäureanhydrid oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, unter partieller Isomerisierung zum I zurückführt. Der Mechanismus ist noch nicht geklärt.

Versuche: *N,N'*-Diphenylisoindigo (I), nach der Meth. von MARSCHALK (Bull. Soc. chim. France, Mém. 9. [1942.] 690 u. 826) aus Phenylxoindol (nach STOLLE, Ber. dtsch. chem. Ges. 47. [1914.] 2121, aus A., F. 120—121°; 90%; S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in Xylol bei 120° unter Rühren, kleine dunkelrote Nadeln, F. 329°; 78% (Ausbeute). — Durch Hydrolyse (nach der Meth. von FRIEDLÄNDER u. SANDER [l. c.] wird I nicht angegriffen) mit 10%ig. alkoh. KOH-Lsg. fallen der weiße Körper beim Verd. mit W., der gelbe beim Ansäuern des Filtrates mit Essig- oder konz. Salzsäure aus. Man erhält je nach Erhitzungsdauer folgende Ausbeuten an *N,N'*-Diphenylchinindoleiniumcarboxybetain (VIIx) u. *N,N'*-Diphenyldibenzotetrahydronaphthyrindion (IV) bezogen auf I: Nach 3 Min. 40% (VIIx), 48% (IV); nach 5 Min. 17%, 61%; nach 10 Min. 9%, 77%; nach 15 Min. 4%, 80%; nach 20 Min. Spuren, 85—90%. — VIIx: 1 g I löst man in 10 cm<sup>3</sup> 10%ig. alkoh. KOH-Lsg., kocht 3 Min., kühlt, verd. mit 10 cm<sup>3</sup> W., filtriert u. trocknet im Vakuum; durch 5malige Reinigung aus Bzl. u. 2malige aus A. (100 mg in 250 cm<sup>3</sup> (?) u. Einengen im Vakuum) feine Nadeln, F. 350—352° (im Goldbkg); 12%. — IV, wie vorher durch 20 Min. langes Erhitzen u. Ansäuern mit konz. HCl, durch 3maliges Umkrist. aus Chlf. gelbe Nadeln, F. 416—417°; 30%. — Die Umwandlung von VIIx in IV erfolgt durch 15 Min. langes Erhitzen mit 10%ig. KOH-Lsg.; Verschärfung der Hydrolysebedingungen (25%ig. alkoh. KOH) führt zu anderen, nicht krist. Verbindungen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 100—04. Jan./März 1945. Paris, Labor municipal de Chimie, Service de Rech. scientifique.)

ROTTER. 3081

Chovin und J. Gunthart, *Untersuchung über die farbigen Lactone. Konstitution der Pechmann-Farbstoffe, von Isooxindigo und Naphthronen*. (Vgl. vorst. Ref.) Für die durch verschied. Behandlung von Arylacrylsäuren u. Arylbrenztraubensäure erhaltenen PECHMANN-Farbstoffe (Ia) wird von BODERT u. RITTER (J. Amer. chem. Soc. 46. [1924.] 2871) die Formel IV, für die gelben Isomeren die Formel V (IV u. V vgl. vorst. Ref.) angenommen. DUFRAISSE u. CHOVIN (Bull. Soc. chim. France, Mém. 1. [1934.] 790) u. CHOVIN (C. 1937. I. 3750) hingegen nehmen für die gelben Isomeren eher die Formel IV an. Ein ähnlicher Parallelismus besteht bei den von MARSCHALK (Bull. Soc. chim. France, Mém. 9. [1942.] 826) hergestellten Isoindigoiden u. a. — Alle angeführten Beispiele zeigen, daß die Disäure vom Typ III, die durch Einw. von Alkali auf Körper des Typs I u. II entsteht, sich sehr leicht, manchmal sogar spontan, zu den weniger als I gefärbten Körpern II cyclisiert. Ein analoger Fall liegt bei den Verb. von AINLEY u. ROBINSON (J. chem. Soc. [Lon-



don] 1934. 1508) vor. Es wird geschlossen, daß, wenn einem indigoiden oder isoindigoiden Farbstoff mit bipentagonaler Struktur ein Isomeres mit bihexagonaler Struktur mit angehängten Ringen entspricht, letzterer der weniger gefärbte ist. Wird diese Ansicht auf Ia u. den Isooxindigofarbstoffen (Ib) angewandt, dann darf angenommen werden, daß die Ia dem Typ I angehören u. daß Ib das orangefarbene Isomere ist. — Die cyclisierende Dehydratation von III zu II ist die einzig mögliche, d. h. für die besprochenen Fälle ist die Bldg. hexagonaler Ringe die Regel. — Zur Klärung dieser u. weiterer angegebener Beispiele wurde versucht,  $\alpha$ -Naphthoesäurephenylester (VI) nach SCHOLL zu cyclisieren; es gelang jedoch nur eine FRIESS-Umlagerung; die zum isomeren phenol.  $\alpha$ -Naphthyl-p-oxyphenylketon führt. Unter milden Bedingungen tritt keine Rk. ein, bei Erhöhung der Temp. u. längerer



Kontaktdauer entstehen nur Harze. — Der Vers., eine PSCHORR-Cyclisation durch Diazotierung von  $\alpha$ -Naphthoesäure-o-aminophenylester (VII) in Ggw. von Cu durchzuführen, mißglückte, da bei der katalyt. Red. von  $\alpha$ -Naphthoesäure-o-nitrophenylester (VIII) nicht das erwartete VII, sondern das isomere *N*-[*o*-Oxyphenyl]- $\alpha$ -naphthoesäureamid (IX) entstand. Trotz der mißlungenen Vers. ist aus allen bisherigen Beispielen als sicher anzusehen, daß in der Reihe der Ia u. Ib das stark gefärbte Isomere isopindigoide Konst., das weniger gefärbte die von Naphthron besitzt.

Versuche:  $\alpha$ -Naphthoylchlorid (X). Nach COOK u. WORMS (J. chem. Soc. [London] 1939. 268) wird  $\alpha$ -Naphthoitril aus Bromnaphthalin u. CuCN, Kp.<sub>37</sub> 184—185°, 83% (Ausbeute), hergestellt u. aus diesem durch Verseifung mit 10%ig. alkoh. KOH-Lsg. (24std. Kochen) ein Gemisch von unlösl. Amid (Roh-F. 203°, 40%) u. Naphthoesäure (aus A., F. 158—159°; 55%) erhalten. Hieraus mit PCl<sub>5</sub> bei 130—140° X, Kp.<sub>20</sub> 198°, 73%. — *o*-Chloranilin, nach KING u. ORTON (J. chem. Soc. [London] 99. [1911.] 1377), Kp.<sub>11</sub> 114—115°, Kp.<sub>20</sub> 121—122°. — *o*-Chlorphenyl- $\alpha$ -naphthoesäureamid, aus X (mit 30% Überschub) u. vorst. Verb. in CCl<sub>4</sub> in der Kälte u. nachheriges Kochen mit verd. HCl, aus Bzl., F. 150—151°; 81% (97—98% roh). —  $\alpha$ -Naphthoesäurephenylester (VI), aus X u. Phenol bei 140—150° (2 Std.), aus PAe. (65—85°), F. 93—94°; 60%, roh quantitativ. —  $\alpha$ -Naphthoesäure-o-nitrophenylester (VIII), aus o-Nitrophenol u. X, 2 Std. bei 130°, aus verd. A., F. 99—99,5°, fast quantitativ; der Ester wird durch Säuren u. Alkalien leicht hydrolysiert. — *N*-[*o*-Oxyphenyl]- $\alpha$ -naphthoesäureamid (IX), C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, durch Red. von VIII mit RANEY-Ni in Äthylacetat bei 70° u. 90 at, aus Essigsäure, F. 185—186° (stabil u. in einer zweiten Form, F. 193° (instabil); 81%); die stabile Form wird erst durch Umkrst. erhalten. Rotfärbung mit MILLON-Reagens u. Blaufärbung mit 2,6-Dibromchinon-4-chlorimid. — *N*-[*o*-Acetoxyphenyl]- $\alpha$ -naphthoesäureamid, C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N, durch Istd. Kochen von IX mit Essigsäureanhydrid, aus Essigsäure, F. 155° (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 105—11. Jan./März 1945.)

ROTTER. 3081

Ernest W. McClelland und Philip W. Smith, Ein „Orthoeffekt“ bei der Bildung von Thionaphthenopyrazolen. Während im allg. Phenylhydrazone des 3-Oxy-2-acetyl-1-thionaphthens (I) bzw. des 3-Keto-2-acetyl-1-thionaphthen-1,1-dioxyds (II) in saurem Medium sich zu Thionaphthenopyrazolen cyclisieren lassen, gelingt diese Rk. nicht bei den I- u. II-Deriv., die im Phenylhydrazinrest o-ständige Gruppen (NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>) besitzen. Polare Effekte können die Besonderheiten des Verh. nicht erklären, da bei *m*- oder *p*-Stellung der gleichen Gruppen Pyrazolbildg. leicht eintritt. Auch eine eventuelle Unbeständigkeit der zu erwartenden Cyclisierungsprodd. liegt nicht vor, da ein Pyrazol mit o-ständiger NO<sub>2</sub>-Gruppe auf anderem Wege darstellbar ist. Vff. nehmen daher als Grund für das besondere Verh. einen o-Effekt an. Bei Benzoylacetan wird nun die Cyclisierung durch o-Substituenten am Phenylhydrazinrest nicht gestört, wahrscheinlich geht der hemmende Einfluß daher von dem S-Atom der I- bzw. II-Deriv. aus, er könnte in der besonderen Starrheit der S-Brücke oder auch allg. im chem. Charakter des S begründet sein.

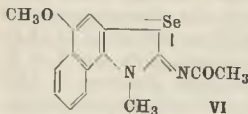
Versuche: Die Phenylhydrazone wurden durch Kochen äquimol. Mengen von I bzw. II u. dem entsprechenden Phenylhydrazin in A. dargestellt: 3-Oxy-2-acetyl-1-thionaphthen-2'-4'-dinitrophenylhydrazon (III), C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>S, tiefpurpurrote Nadeln, F. 719° (Nitrobenzol). 3-Oxy-2-acetyl-1-thionaphthen-1,1-dioxyd-2'-4'-dinitrophenylhydrazon (IIIa), C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>S, gelbe Prismen aus wss. Dioxan, F. 255° (Zers.), auch aus HI mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Eisessig bei 100°. — I-2'-Nitrophenylhydrazon (IV), C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, rote Platten, F. 225° (Eisessig). II-2'-Nitrophenylhydrazon (IVa), C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>S, orangefelbe Nadeln aus Eisessig, F. 242° (Zers.), beide aus I bzw. II u. o-Nitrophenylhydrazinhydrochlorid in HCl. I-3'-Nitrophenylhydrazon (V), braune Platten, F. 225° (A.). I-4'-Nitrophenylhydrazon (VI), braunrote Nadeln, F. 256—258° (Cyclohexanon). — I-2'-Methylphenylhydrazon (VII), C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>S, gelbe Nadeln, F. 151° (Bzl.). II-2'-Methylphenylhydrazon (VIIa), C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, gelbe Nadeln, F. 243° (Bzl.). — I-2'-Methoxyphenylhydrazon (VIII), C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, gelbe Nadeln, F. 177° (Bzl.). II-2'-Methoxyphenylhydrazon (VIIIa), C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 202° (Bzl.). I-4'-Methoxyphenylhydrazon (IX), gelbe Nadeln, F. 155° (Bzl.). Bei Verss., III, IIIa, IV, IVa, VII, VIIa, VIII oder VIIIa durch Kochen in A. am Rückfluß in Ggw. von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, in Eisessig-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder in Bzl.-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu cyclisieren, wurde das Ausgangsmaterial zurückerhalten. Dagegen entstand I-[3'-Nitrophenyl]-3-methylthionaphtheno-[2'.3':4.5]-pyrazol (X), C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S, cremefarbene Nadeln, F. 175° (Essigsäure), glatt aus V in A. beim Kochen in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. S-Dioxyd, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S, blaßgelbe Prismen, F. 185° (Eisessig). — Analog wurden dargestellt: I-[4'-Nitrophenyl]-3-methylthionaphtheno-[2'.3':4.5]-pyrazol, gelbe Nadeln, F. 215° (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br) u. I-[4'-Methoxyphenyl]-3-methylthionaphtheno-[2'.3':4.5]-pyrazol, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>S, Nadeln, F. 126° (Essigsäure). I-[4'-Methylphenyl]-3-methylthionaphtheno-[2'.3':4.5]-pyrazol, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S, Nadeln, F. 168—110° (A.), entstand schon aus I u. 4-Methylphenylhydrazinhydrochlorid am Rückfluß. I-[2'.4'.6'.

*Trinitrophenyl-3(5)-methylthionaphtheno-[2.3':4.5]([3'.2':3.4])*-pyrazol,  $C_{16}H_9O_6N_5S$ , gelbe Nadeln, F. 236° (Eisessig), aus 3-Methylthionaphtheno-[2.3':4.5]-pyrazol (XI) u. 2,4,6-Trinitrochlorbenzol mit Na-Alkoholat beim Kochen in A.; analog 1-[2'.4'.6'-*Trinitrophenyl-3(5)-methylthionaphtheno-[2.3':4.5]([3'.2':3.4])*-pyrazol-1.1'-dioxyd,  $C_{16}H_9O_8N_5S$ , gelbe Prismen, F. 230 (Essigsäure), aus dem XI-S-Dioxyd. — 1-[2'.4'.4'-*Dinitrophenyl-3(5)-methylthionaphtheno-[2.3':4.5]([3'.2':3.4])*-pyrazol-1.1'-dioxyd,  $C_{16}H_{10}O_6N_4S$ , F. 238° (Eisessig), aus XI-S-Dioxyd u. 2,4-Dinitrochlorbenzol. (J. chem. Soc. [London] 1945. 408—09. Juni. London, King's Coll.) KRESZE. 3122

**W. R. Boon**, *Die Einwirkung von Thionylchlorid auf 2,4-Dimethylthiazol-5-carbonsäure*. Während die Umsetzung von 2,4-Dimethylthiazol-5-carbonsäure (I) mit 1 Mol  $SOCl_2$  in Pyridin 2,4-Dimethylthiazol-5-carbonsäurechlorid liefert, entsteht aus I in überschüssigem sd.  $SOCl_2$  4-Methylthiazol-2,5-dicarbon säure dichlorid (II) (vgl. hierzu auch DRP. 282 133, Frdl. 12. 171). Die Konst. von II ergab sich aus der Überführung in die entsprechenden Diamide u. den 4-Methylthiazol-2,5-dicarbon säure diäthylester (III), der mit dem aus Monothiooxamidsäureäthylester u.  $\alpha$ -Chloracetessigester erhaltenen Ester ident. war. III, der beim Verseifen in 4-Methylthiazol-5-carbonsäure übergeht, liefert beim Umsetzen mit Hydrazinhydrat 4-Methylthiazol-2,5-dicarbon säure dihydrazid bzw. 4-Methyl-5-carbäthoxythiazol-2-carbonsäurehydrazid (IV).

**Versuche:** 2,4-Dimethylthiazol-5-carbonsäure (I)-Methylester,  $C_7H_9O_3NS$ , aus I, Kp.<sub>26</sub> 125°,  $n_D^{20}$  1,524, F. 8,8°, Monohydrat,  $C_7H_{11}O_3NS$ , F. 35,5°. — 4-Methylthiazol-2,5-dicarbon säure dichlorid (II),  $C_6H_7O_2NCl_2S$ , aus I in sd.  $SOCl_2$ , Kp.<sub>32</sub> 166—168°, Kp.<sub>1</sub> 90°, Ausbeute 78%. — 2,4-Dimethylthiazol-5-carbonsäurechlorid,  $C_6H_6ONClS$ , aus I in Ae. + Pyridin mit  $SOCl_2$  bei 0—5° u. Eindampfen der äther. Lsg. unterhalb 45°. — Monothiooxamidsäureäthylester,  $C_4H_7O_2NS$ , aus Cyanameisensäureäthylester in Bzl. mit  $H_2S$  (bei 0°) unter Selbsterwärmung als Nd., F. 64—65°, Ausbeute 86%. — 4-Methylthiazol-2,5-dicarbon säure diäthylester (III),  $C_{10}H_{15}O_3NS$ , aus vorst. Verb. u.  $\alpha$ -Chloracetessigester bei Zimmertemp., später auf dem W.-Bad, Kp.<sub>50</sub> 208°, aus Bzn., F. 59°, Ausbeute 43°. — 4-Methylthiazol-2,5-dicarbon säure diäthylamid,  $C_8H_{11}O_2N_2S$ , aus III oder II mit wss.  $NH_3$ , aus A. u. Dioxan, F. 200°. Ferner Bis-methylamid,  $C_8H_{11}O_2N_2S$ , F. 217°; Bis-äthylamid,  $C_{10}H_{15}O_2N_2S$ , F. 158°; Bis-dimethylamid,  $C_{10}H_{15}O_2N_2S$ , Kp.<sub>0,1</sub> 152—154°; Bis-diäthylamid,  $C_{14}H_{23}O_2N_2S$ , Kp.<sub>0,4</sub> 173°; Bis-morpholid,  $C_{14}H_{19}O_4N_2S$ , F. 118°. — 4-Methyl-5-carbäthoxythiazol-2-carbonsäurehydrazid (IV),  $C_8H_{11}O_3N_2S$ , aus III mit verd. wss. Hydrazinhydrat-Lsg. (5 Tage) bei Zimmertemp., aus W. u. A., F. 166°. — 4-Methylthiazol-2,5-dicarbon säure dihydrazid,  $C_6H_9O_2N_4S$ , aus der Mutterlauge von IV oder aus III mit sd. wss. Hydrazinhydrat, F. 243°. — 5-Carbäthoxy-4-methylthiazol-2-carbaminsäureäthylester,  $C_{10}H_{14}O_4N_2S$ , aus IV in verd. HCl mit  $NaNO_2$  bei 0° u. Extrahieren mit Ae. oder aus 2-Amino-4-methylthiazol-5-carbonsäureäthylester mit Chlorameisensäureäthylester, aus wss. A. Kristalle; Ausbeute 80%. — 4-Methylthiazol-5-carbonsäure,  $C_5H_5O_2NS$ , aus III mit sd. wss. alkoh. NaOH, Abdampfen der erhaltenen Lsg. u. Zers. mit konz. HCl oder aus II mit n NaOH, aus A., F. 260° (Zers.); Ausbeute 88%. — *Deriv.* von I: Amid,  $C_6H_8ON_2S$ , F. 137°; Dihydrat,  $C_6H_8ON_2S \cdot 2H_2O$ , F. 81,5°. Hydrazid,  $C_6H_8ON_4S$ , aus Essigester, F. 138 bis 139°. Methylamid, stark hygroskop.; Pikrat,  $C_{13}H_{13}O_8N_2S$ , aus Methanol, F. 141—142°. Äthylamid,  $C_8H_{12}ON_2S$ , aus Essigester, F. 69°. Propylamid,  $C_9H_{14}ON_2S$ , Kp.<sub>34</sub> 195°, F. 39,5°. *n*-Butylamid,  $C_{10}H_{16}ON_2S$ , Kp.<sub>14</sub> 190°, F. 17,6°. *n*-Amylamid,  $C_{11}H_{18}ON_2S$ , Kp.<sub>0,83</sub> 116°. Benzylamid,  $C_{13}H_{14}ON_2S$ , F. 102°. Dimethylamid,  $C_8H_{12}ON_2S$ , Kp.<sub>25</sub> 169°. Diäthylamid,  $C_{10}H_{16}ON_2S$ , Kp.<sub>15</sub> 174°. Piperidid,  $C_{11}H_{16}ON_2S$ , Kp.<sub>14</sub> 192°. Morpholid,  $C_{10}H_{14}O_2N_2S$ , F. 66°. (J. chem. Soc. [London] 1945. 601—03. Sept. Manchester, Blackley, Hexagon House, I. C. I. Ltd., Res. Labors.) GOLD. 3142

**Edward B. Knott**, *Naphtha-[1'.2':4.5]-selenazole* (vgl. auch J. chem. Soc. [London] 1945. 544). Die Kondensation von Selenoharnstoff (I) mit  $\beta$ -Brom- $\beta$ -benzoylpropionsäure (II) liefert 2-Amino-4-phenylselenazol-5-essigsäure (III). Ihre Cyclisierung mit Essigsäureanhydrid ergibt 2-Acetamido-4'-acetoxynaphtha-[1'.2':4.5]-selenazol (IV), das bei der alkal. Hydrolyse in 2-Acetamido-4'-oxynaphtha-[1'.2':4.5]-selenazol übergeht, dessen Methylierung wahrscheinlich 2-Acetylimino-4'-methoxy-3-methyl-2,3-dihydro-naphtha-[1'.2':4.5]-selenazol (VI) ergibt. Ein analoges Verh. zeigen die Substitutionsprodd. von II.



**Versuche:** 2-Amino-4-phenylselenazol-5-essigsäure (III),  $C_{11}H_{10}O_2N_2Se$ , aus I u. II in sd. A. (10 Min.) unter Zugabe von Soda; nach dem Verdünnen mit W. u. Fällen mit Essigsäure Nadeln aus wss. A., F. 253° (beginnt sich bei 196° zu zers.); (Ausbeute) 95%. — 2-Amino-4-[*p*-tolyl]-selenazol-5-essigsäure,  $C_{12}H_{12}O_2N_2Se$ , aus wss. A. Tafeln, F. 246° (Zers.); 91%. —  $\alpha$ -[2-Amino-4-phenylselenazol(5)]-propionsäure,  $C_{12}H_{12}O_2N_2Se$ , aus wss. Isopropanol, F. 250° (Zers.); 87%. — 2-Acetamido-4'-acetoxynaphtha-[1'.2':4.5]-selenazol (IV),  $C_{15}H_{12}O_3N_2Se$ , aus III

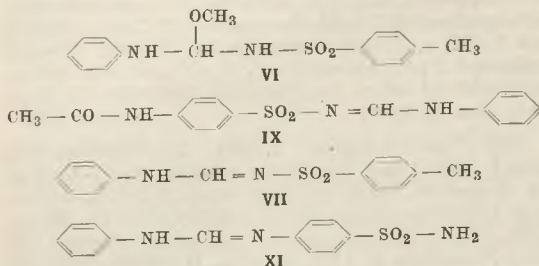
mit wasserfreiem Na-Acetat in sd. Essigsäureanhydrid, aus A. gelbe Tafeln, F. 290° (beginnt sich bei 260° zu zers.). — 2-Acetamido-4'-acetoxy-6'-methyl-naphtha-[1'.2':4.5]-selenazol, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Se, aus A. Tafeln, F. 295°. — 2-Acetamido-4'-acetoxy-3'-methyl-naphtha-[1'.2':4.5]-selenazol, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Se, gelbe Tafeln, F. 292—294°. 2-Acetamido-4'-oxy-naphtha-[1'.2':4.5]-selenazol, Dihydrochlorid, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Se, durch Erwärmen von IV mit wss. alkoh. NaOH u. Fällen des erhaltenen Amins in A. mit konz. HCl, zers. sich oberhalb 300°. — 2-Acetylrimino-4'-methoxy-3-methyl-2.3-dihydro-naphtha-[1'.2':4.5]-selenazol (VI), C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Se, aus IV in A. mit NaOH u. Dimethylsulfat bei 50°, F. 246°. 2-Imino-4'-methoxy-3-methyl-2.3-dihydro-naphtha-[1'.2':4.5]-selenazol, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>Se, als Nebenprod., aus Bzl. u. Methanol Nadeln, F. 202°. (J. chem. Soc. [London] 1945. 628—29. Sept. Wealdstone, Middlesex, Kodak, Ltd., Res. Labors.) GOLD. 3142

**M. Proštenik u. L. Filipović, Über Pyridinhomologe. 2. Mitt. 2.5-Diäthylpyridin.** (1. vgl. Acta medico biologica croatia 1, [1945.] 86.) Das bisher unbekannte 2.5-Diäthylpyridin (I) wurde nach 2 Methoden dargestellt. Nach der einen wurde 2-Methyl-5-äthylpyridin mit Benzaldehyd in Ggw. von Acetanhydrid zu 2-Styryl-5-äthylpyridin (ca. 50%ig. Ausbeute) kondensiert u. dieses durch KMnO<sub>4</sub> in Aceton zu 5-Äthylpyridincarbonsäure-(2) (II), C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, oxydiert; aus Heptan Nadelchen, F. 110°; ca. 45%. II lieferte durch Decarboxylierung 3-Äthylpyridin-pikrat, aus A. Prismen, F. 127—128°, womit die Konst. bewiesen ist. Der Äthylester von II, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>16</sub> 151°, wurde durch 2std. Kochen mit HCl-gesätt. absol. A. erhalten; Öl; 76%. Er wurde mit Äthylacetat u. Na-Pulver zum (nicht isolierten) β-Ketosäureester kondensiert, der durch Ketonspaltung (Kochen mit HCl) in 2-Acetyl-5-äthylpyridin, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>ON, Kp.<sub>16</sub> 113°; Öl; 70%, übergeführt wurde. Daraus wurde durch Red. nach WOLFF-KISHNER I, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N, erhalten; Öl, Kp.<sub>17</sub> 81 bis 82°; 85%. Pikrat, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, aus Äthylacetat Blättchen; F. 113,5—114°. Hexachloroplatinat, C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt, aus verd. HCl orangegelbe Nadelchen; F. 146°. — Nach der 2. Meth. wurde die aus 2-Methyl-5-äthylpyridin durch Oxydation erhaltene Pyridindicarbonsäure-(2.5) mit HCl-gesätt. absol. A. in den Diäthylester, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N, Kp.<sub>17</sub> 181°; 58,5%, umgewandelt. Das aus diesem bei der Kondensation mit Äthylacetat in Ggw. von Na-Äthylat bei 110° erhaltene (nicht isolierte) Prod. wurde durch Ketonspaltung mit HCl in 2.5-Diacetylpyridin, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, F. 81°, gelbe Prismen aus PAe., 23%, übergeführt. Hieraus das Dihydrazon, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>, F. 144°; 77%, das durch Red. nach WOLFF-KISHNER I gab; aus 700 mg Dihydrazon wurden 410 mg des Pikrates von I erhalten. — Die FF. dieser Arbeit sind korrigiert. (Arhiv Kemiju [Arch. Chim.] 18. 3—9. 1946. Zagreb, Kroatien, Chem. Inst. der med. Fakultät.) BASTIUS 3231

**M. Proštenik u. Vilma Balling, Über Pyridinhomologe. 3. Mitt. Reduktion von 2-Acetylpyridin zu 2-Äthylpyridin.** (2. vgl. vorst. Ref.) Aus dem Hydrazon von 2-Acetylpyridin wurde nach WOLFF-KISHNER 2-Äthylpyridin, Kp. 148—149° 79%, (Ausbeute), erhalten. Pikrat, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, aus Äthylacetat Blättchen; F. 108°; der von BERGSTROM u. McALISTER, J. Amer. chem. Soc. 52. [1930.] 2845, angegebene F. 187—189° konnte nicht bestätigt werden; dagegen stimmen die FF. der nachst. Salze mit den Literaturangaben überein. Tetrachloroaurat, aus verd. HCl gelbe Prismen; F. 121°. Hexachloroplatinat, aus verd. HCl orangegelbe Prismen; F. 167°. Chloromercurat, aus W. Nadeln; F. 104°. Die FF. dieser Arbeit sind korrigiert. (Arhiv Kemiju [Arch. Chim.] 18. 10—11. 1946.) BASTIUS 3231

**Edward B. Knott, Reaktionen der Alkylisoformanilide. 1. Mitt. Reaktionen mit Carbon-säuren, Sulfonsäuren und Sulfonamiden.** Alkylisoformanilide (Alkoxy-methylenaniline oder N-Phenylformiminoäther) tauschen ihre Alkoxygruppe leicht durch prim. u. sek. Amine unter Bldg. von N-Phenylformamidinen (vgl. COMSTOCK u. KLEEBERG, Ber. dtsh. chem. Ges. 23. [1890.] 2274) aus. Bei der Unters. der Zersetzungs-Rk. von Äthylisoformanilid (I) mit organ. Säuren in A. als Lösungsm. konnte in exothermer Rk. die Bldg. der Salze des Diphenylformamidins (II) beobachtet werden, die gleiche Rk. zeigen auch arom. Sulfonsäuren. Als Nebenprod. wurde Orthoameisensäureäthylester (III) isoliert: 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N=CH·OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (I) + 2 R·COOH + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N=CH·NHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (II) + 2 R·COOH + CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (R=C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, n<5). Die erhaltenen II-Salze waren mit den aus den Komponenten erhaltenen identisch. Zur Aufklärung des Mechanismus dieser Rk. wurde I z. B. mit Benzoesäure in sd. Bzl. behandelt; neben wenig benzoesaurem II u. wenig Isonitril blieb die Hauptmenge des I unverändert. Beim Zusammenschmelzen von I mit n. Fettsäuren von Essig- bis Laurinsäure, Isobutter-, Isovalerian-, Isocapron-, Phenyllessig- u. β-Phenylpropionsäure bei 160° entstanden die Anilide der entsprechenden Säuren; 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N=CH·OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (I) + 3 R·COOH → 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH·COR + R·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> + HCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> + CO + H<sub>2</sub>O; die Umsetzung mit Benzoesäure verlangt eine Temp. von 200°; bei 160° bleiben die Salze des II, mit Ausnahme des Acetats, unverändert; ihre Zersetzungstemp. liegen etwa 50° höher. — Die Umsetzung von Methylisoformanilid (IV)

mit *p*-Toluolsulfonamid (V) in sd. A. liefert über die Additionsverb. VI unter Eliminierung von A. *N*-*p*-Toluolsulfonyl-*N'*-phenylformamidin (VII). Acetylsulfanilamid (VIII), das unter diesen Bedingungen nicht reagiert, liefert beim Schmelzen mit IV bei 140° *N*-Acetylsulfanilyl-*N'*-phenylformamidin (IX). Sulfanilamid (X) liefert in der Hauptmenge *N*-*p*-Sulfonamidophenyl-*N'*-phenylformamidin (XI).



äther, F. 99—100°. *Bis*- $\beta$ -phenylpropionat, C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus Isopropyläther Nadeln, F. 79°. *Bis*-benzoylpropionat, C<sub>33</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus A. Nadeln, F. 139°. *Bis*-cinnamat, C<sub>31</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus I u. Zimtsäure in sd. A. oder durch Schmelzen bei 140—160°, aus A. Prismen, F. 119°. *Bis*-benzoat, C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, analog, aus A. Nadeln, F. 178—179°. *Salicylat*, C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus I u. Salicylsäure in sd. A., aus A. Nadeln, F. 164°. *p*-Oxybenzoat, C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus A. Nadeln, F. 195°. *Furocat*, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Methanol cremefarbene Nadeln, F. 144°. *Benzolsulfonat*, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus I u. einer 30%ig. wss. Benzolsulfonsäurelsg. in sd. A., aus Methanol Nadeln, F. 166—167°. *o*-Toluolsulfonat, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus Methanol Tafeln, F. 196°. *p*-Toluolsulfonat, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus Methanol Nadeln, F. 215°. *Bis*-naphthalin-2-sulfonat, C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus den Komponenten in A. oder aus I oder IV in wss. (!) A., F. 205°. *Bis*-*p*-toluolsulfonat, C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus den Komponenten oder aus vorst. Monosalz durch Krist. aus absol. A. + Ae., F. 240°. — *Phenylacetamid*, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>ON, aus I u. Phenylessigsäure bei 160° (1 Std.), wobei 68% *Ameisensäureäthylester*, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, vom Kp. 54° abdestillieren; aus dem Rückstand der bis Kp. 230° abdestillierenden Mischung, bestehend aus *Phenylessigsäureäthylester*, Kp. 227—228°, u. *Anilin*, Kp. 184—188°, als *Hydrochlorid* abgetrennt; aus A. Kristalle, F. 117°; Ausbeute 91,5%. — *N*-*p*-Toluolsulfonyl-*N'*-phenylformamidin (VII), C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus V u. IV in sd. A. (15 Min.), aus A. Nadeln, F. 202—207°. *N*-Acetylsulfanilyl-*N'*-phenylformamidin (IX), C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus VIII u. IV bei 140° unter Entw. von Methanol, aus A. Nadeln, F. 248—249°; Ausbeute 92%; fluoresciert im UV-Licht blau; liefert bei der Hydrolyse mit 10%ig. NaOH, 2n wss. oder 20%ig. alkoh. HCl VIII bzw. X. XI (?), C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus X u. IV bei 130° (5 Min.), aus heißem A. mit W. Nadeln, F. 192—195°. (J. chem. Soc. [London] 1945. 686—89. Okt. Wealdstone Harrow, Middlesex., Kodak, Res. Labor.)

GOLD. 3231

Edward B. Knott, *Reaktionen von Alkylisofornaniliden*, 2. Mitt. *Reaktionen mit Pyridiniumsalzen*. (1. vgl. vorst. Ref.). Alkylisofornanilide reagieren mit quaternären Salzen von Mono- oder Polymethylpyridinen unter Umwandlung eines reaktionsfähigen Methyls in eine  $\beta$ -Anilino vinylgruppe. Verss., *Dianilino vinyllderiv.* herzustellen, waren nur beim 2,6-Dimethylpyridiniumsalz erfolgreich. Die Verb. dienen als Zwischenprod. bei der Herst. photographischer Sensibilisatoren.

Versuche: 2-[ $\beta$ -Anilino vinyl]-pyridin, *Methojodid* (V), C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>J, 0,04 Mol 2- oder 4-Methylpyridin u. 0,04 Mol *p*-Toluolsulfonsäuremethyl-(I) oder -äthylester (II) wurden 15 Min. auf 100° erhitzt. Dann wurden 0,04 Mol Methyl-(III) oder Äthylisofornanilid (IV) hinzugefügt u. 30 Min. bei 160° geschmolzen; Lösen des Gemischs in A. u. Eingießen in wss. KJ, gelbe Nadeln aus W., F. 210—212°. *Methylperchlorat*, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl, orange Nadeln aus W., F. 196—197°. *Athojodid*, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>J·H<sub>2</sub>O, aus W., nach Trocknen bei 137°/20 mm C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>J, F. 206—207°. *Athylperchlorat*, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus W. gelbe Nadeln. — 2-[ $\beta$ -Acetanilidovinyl]-pyridin, *Methojodid*, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>2</sub>J, aus V durch Kochen (15 Min.) mit Acetanhydrid u. Fällen mit Ae.; aus wss. KJ blaßgelbe Nadeln, F. 204° (Lit. 177°). *Methylperchlorat*, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl, orange Tafeln aus W., F. 198 bis 200°. — 4-[ $\beta$ -Anilino vinyl]-pyridin, *Methojodid*, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>J, gelbe Nadeln aus W., F. 196°. *Athojodid*, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>J·3 H<sub>2</sub>O. Zur Reinigung wurde das rohe Salz mit etwas Isopropanol-Eiswasser (5:1) gewaschen, in W. von 20° gelöst, mit wss. KJ bis zur Trübung versetzt u. auf 5° abgekühlt, gelbe Nadeln, F. 64—66°. — Zur Herst. der *Poly-methyllderiv.* wurden je 1 Mol des Pyridins u. von I oder II 15 Min. bei 100° geschmolzen, dann 1 Mol III u. zur Lsg. genügend *n*-Butanol zugefügt u. 1 Std. rückflußerhitzt; darauf

Eingießen in W. oder wss. KBr oder KJ u. Fällen durch Schütteln mit Ae.: 2-[ $\beta$ -Anilino-vinyl]-6-methylpyridin, *Methyl-p-toluolsulfonat*,  $C_{22}H_{24}O_3N_2S$ , aus W. gelbe Nadeln, F. 234°. *Methylperchlorat des Acetanilids*,  $C_{17}H_{19}O_3N_2Cl$ , Nadeln aus A., F. 210°. *Äthyl-p-toluolsulfonat*,  $C_{23}H_{26}O_3N_2S \cdot H_2O$ , orange Nadeln aus A., F. 148—150° (Zers.). — 2-[ $\beta$ -Anilino-vinyl]-4-methylpyridin, *Methobromid*,  $C_{15}H_{17}N_2Br$ , gelbe Nadeln aus Isopropanol, F. 236°. — 2-[ $\beta$ -Anilino-vinyl]-4,6-dimethylpyridin, *Methyl-p-toluolsulfonat*,  $C_{23}H_{26}O_3N_2S$ , hellorange Nadeln aus W., F. 235°. *Äthojodid*,  $C_{17}H_{21}N_2J \cdot 2 H_2O$ , orange Nadeln. — 2,6-Di-[ $\beta$ -anilino-vinyl]-pyridin, *Methochlorid*,  $C_{22}H_{22}N_2Cl \cdot 2 H_2O$ , durch 30minütiges Rückfluß-erhitzen von 1 Mol 2,6-Dimethylpyridin-methyl-p-toluolsulfonat mit 2 Mol III bei 200°, Lösen in heißem A. u. Eingießen in  $NH_4Cl$ -Lsg., fadenartige Kristalle aus A., F. 272°. *Äthochlorid*,  $C_{22}H_{22}N_2Cl \cdot H_2O$ , bronzefarbige Nadeln aus A., F. 240—245° (Zers.). — 2,6-Di-[ $\beta$ -acetanilidovinyl]-pyridin, *Methochlorid*,  $C_{26}H_{26}O_2N_2Cl$ , aus vorst. Methochlorid u. Acetanhydrid u. Reinigung durch mehrmaliges Fällen der Acetanhydridlsgg. mit Ae., gelbe Nadeln, F. 106—108° (J. chem. Soc. [London] 1946, 120—22. Febr. Wealdstone, Harrow, Middlesex, Kodak Ltd.)

LEHMSTEDT. 3231

**Marianna R. Bovarnick**, *Isolierung von aus Asparagin und Glutaminsäure gebildetem Nicotinamid*. Beim Erwärmen einer Mischung von Asparagin (I) u. Glutaminsäure (II) war die Bldg. nicotinamidähnlicher Verb. beobachtet worden (vgl. C. 1944. II. 437 u. früher). Diese Verb. konnte nun als *Nicotinamid* (III) isoliert u. identifiziert werden. — Aus einer Lsg., die 0,05 g I u. 0,05 g H pro Liter W. u. etwas  $MnSO_4$  enthielt, u. durch die 9 Tage auf dem Wasserbad Luft geblasen worden war, konnten durch Extrahieren mit Ae., Auflösen des Verdampfungsrückstandes in Phosphatlsg. vom pH 7, erneutes Ausschüteln mit Ae. u. mehrfache Kristallisation aus Bzl. I in hoher Ausbeute isoliert werden. Die Wirksamkeit der einzelnen Fraktionen auf das Wachstum von *Bacterium dysenteriae* entsprach der isolierten Menge. I,  $C_8H_6ON_2$ , aus Bzl. u. Sublimation im Vakuum bei 95°, F. 126—127°; Ausbeute 61% der biolog. bestimmten Menge; *Hydrochlorid*,  $C_8H_7ON_2Cl$ , aus A., F. 226,5—227°; *goldchlorwasserstoffsäures Salz*,  $C_8H_7ON_2Cl_4Au$ , F. 204 bis 205° (J. biol. Chemistry 153, 1—3. April 1944. Albany, N. Y., State Dep. of Health, Division of Labors. and Res.)

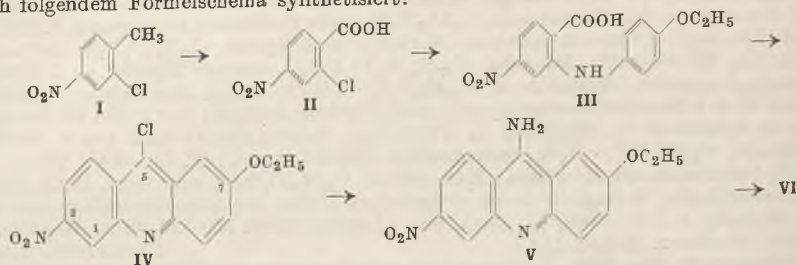
GOLD. 3231

**Kurt C. Frisch und Marston Taylor Bogert**, *Versuche zur Herstellung überlegener Mittel gegen Malaria*. 1. Mitt. *Untersuchungen in der Veratrolreihe*. Das durch SKRAUP'SCHE Synth. aus 4-Aminoveratrol (1,2-Dimethoxy-4-aminobenzol) erhältliche 6,7-Dimethoxychinolin liefert beim Nitrieren 5,8-Dinitro-6,7-dimethoxychinolin. Das aus diesem hergestellte Diaminoderivat läßt sich durch kurzes Kochen mit Anhydriden von zweibas. Säuren in Ggw. von Aceton acylieren. Bei längerem Erhitzen entstehen in einigen Fällen unter Wasserabspaltung u. Ringschluß die entsprechenden Imide. Aus den Verb. sollen Mittel gegen Malaria von der Art des Plasmochins dargestellt werden.

**Versuche:** (Alle FF. sind, wenn nicht anders angegeben, korr.) 4-Nitroveratrol, durch Nitrieren von Veratrol (I) mit verd.  $HNO_3$ , F. 96°. Gibt bei der katalyt. Red. (Pd) 4-Aminoveratrol (II), F. 68°; Ausbeute 98%. — 4,5-Dinitroveratrol, durch Nitrieren von I mit konz.  $HNO_3$ , F. 127—128°. Gibt bei der katalyt. Red. (Pd) 4-Amino-5-nitroveratrol, F. 171°, Ausbeute 70—75%, u. bei der Red. mit Sn u. HCl 4,5-Diaminoveratrol, F. 131°; Ausbeute gut. — 3,4,5-Trinitroveratrol,  $C_8H_7O_6N_3$ , durch Nitrieren von I mit  $HNO_3 + H_2SO_4$ , F. 143°; Ausbeute 75%. Gibt bei der Red. mit Sn u. HCl 3,4,5-Triaminoveratrol,  $C_8H_{13}O_2N_3$ , lichtempfindliche Nadeln, F. 150—152°; Ausbeute 70% (*Pikrat*,  $C_{14}H_{16}O_9N_6$ , gelbe Nadeln aus A., F. 86°). — 6,7-Dimethoxychinolin,  $C_{11}H_{11}O_2N$ , aus H, Nitrobenzol u. konz.  $H_2SO_4$ , hellgelbes Öl,  $Kp_{2,3} 164^\circ$ ,  $n_D^{25} 1,6150$ , Ausbeute 83% (*Hydrochlorid*,  $C_{11}H_{13}O_2NCl$ , Nadeln aus A., F. 222° unkor.; *Methojodid*,  $C_{12}H_{14}O_2NJ$ , gelbes Pulver, F. 242° Zers.; *N-Methylmethosulfat*,  $C_{13}H_{17}O_6NS$ , *Monohydrat*, gelblich, F. 232° Zers.; *Pikrat*, gelbe Nadeln aus A., F. 257°). — 5,8-Dinitro-6,7-dimethoxychinolin,  $C_{11}H_9O_6N_2$ , aus dem vorigen mit  $HNO_3 + H_2SO_4$ , Kristalle aus A., F. 155°; Ausbeute 90%. — 5,8-Diamino-6,7-dimethoxychinolin (III),  $C_{11}H_{13}O_2N_2$ , durch Red. des vorigen mit Sn oder  $SnCl_2$  u. HCl oder katalyt. (Pd), orangefarbiges Öl,  $Kp_{0,2} 170^\circ$ ; Ausbeute 85% (*Dihydrochlorid*,  $C_{11}H_{15}O_2N_3Cl_2$ , rosafarbene Kristalle aus A., F. 186—187°; *Pikrat*, Nadeln aus A., F. 185—186°). — 5,8-Bis-[ $\beta$ -carboxypropionamido]-6,7-dimethoxychinolin,  $C_{19}H_{21}O_6N_3$ , aus III u. Bernsteinsäureanhydrid, F. 159—160° Zers., Ausbeute etwa 90%. Daraus 5,8-Disuccinimido-6,7-dimethoxychinolin,  $C_{19}H_{17}O_6N_3$ , Kristalle aus A., F. > 310°; Ausbeute 80%. — 5,8-Bis-[ $\beta$ -carboxyacrylamido]-6,7-dimethoxychinolin,  $C_{19}H_{17}O_6N_3$ , aus III u. Maleinsäureanhydrid, *Monohydrat*, hellbraune Kristalle, F. 219—220° Zers.; Ausbeute ~ 90%. — 5,8-Bis-[ $\alpha$ -carboxybenzamido]-6,7-dimethoxychinolin,  $C_{27}H_{21}O_6N_3$ , aus III u. Phthalsäureanhydrid, *Halbhydrat*, F. 173—175° Zers.; Ausbeute ~ 90%. Daraus 5,8-Diphthalimido-6,7-dimethoxychinolin,  $C_{27}H_{17}O_6N_3$ , *Dihydrat*, gelbe Prismen aus A., F. 236 bis 238° Zers.; Ausbeute 85%. (J. org. Chemistry 8, 331—37. Juli 1943. New York, N. Y., Columbia Univ.)

NOUVEL. 3231

Adrian Albert und Walter Gledhill, *Verbesserte Synthesen von Aminoacridinen*. 2. Mitt. 2,5-Diamino-7-äthoxyacridin, die „Rivanol“-base. (I. vgl. C. 1943. I. 276.) 2,5-Diamino-7-äthoxyacridin (VI), dessen Lactat unter dem Namen „Rivanol“ bekannt ist, wurde nach folgendem Formelschema synthetisiert:



Der F. (226°) der gereinigten Base lag um über 100° höher als bisher in der Patentliteratur angegeben wurde. Weiterhin wird eine verbesserte Synth. des 2,5-Diaminoacridins (VII) beschrieben.

Versuche: 2-Chlor-4-nitrotoluol (I), nach DAVIES (J. chem. Soc. [London] 121. [1922.] 809) bei sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß u. Zugabe des Katalysators in 2 Portionen. — 2-Chlor-4-nitrobenzoesäure (II), nach Literaturangaben unter Verwendung von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> an Stelle von NaOH. — 5-Nitro-4'-äthoxydiphenylamin-2-carbonsäure (III), C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. 100 g II (Na-Salz), 69 g p-Phenetidin, 52 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. 2,5 g Cu-Katalysator (Organic Syntheses XIV. [1934.] 67) werden in 500 cm<sup>3</sup> Butanol 5 Std. am Rückfluß erhitzt. Nach Wasserdampfdest. säuert man mit 5 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an u. extrahiert das in 4 Liter heißem W., das 27 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> enthält, gelöste Rohprod. bei 50° mit Bzl.; bei 0° scheidet sich aus der wss. Lsg. das Na-Salz ab, aus dem III in Form orangefarbener Kristalle, F. 234°, gewonnen wird; (Ausbeute 78%). — 5-Chlor-2-nitro-7-äthoxyacridin (IV), durch 2std. Erhitzen von 100 g III mit 500 g POCl<sub>3</sub> auf dem Ölbad (120°), Extraktion von Verunreinigungen mit Chlf., gelbe Kristalle, F. 188°; (Ausbeute 88%); wird leicht zum Acridon hydrolysiert. — 2-Nitro-5-amino-7-äthoxyacridin (V). 100 g IV werden mit 180 g Phenol bei 75° verschmolzen u. unter Rühren innerhalb 10 Min. 43 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zugegeben, wobei die Temp. auf 120° steigt; 1 Std. bei 120°, dann Behandlung mit 800 cm<sup>3</sup> Aceton; aus dem gelben Hydrochlorid wird mit NaOH die freie Base gewonnen, rote Kristalle aus Nitrobenzol, F. 310° (Ausbeute 60% reines V). — 2,5-Diamino-7-äthoxyacridin (VI), C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>: 1) 28,3 g V werden mit einer Lsg. von 184 g FeSO<sub>4</sub> in 500 cm<sup>3</sup> W. bei 75–85° gerührt, u. innerhalb 1/2 Std. 60 g CaCO<sub>3</sub> zugegeben u. 1 Std. zum Sd. erhitzt. Das Filtrat u. die Wasserextrakte des Nd. werden mit 50 g NaCl u. 50 cm<sup>3</sup> konz. HCl versetzt. Das rohe Hydrochlorid wird in wenig W. gelöst, mit NH<sub>4</sub>OH versetzt, wobei Verunreinigungen ausfallen. Nach dem Filtrieren gibt man zum Filtrat überschüssige NaOH; 16 g orangefarbene Kristalle aus 50%ig. A., (Ausbeute 87%). 2) 5,7 g V werden mit 1 g RANEX-Ni in 57 cm<sup>3</sup> A. bei gewöhnlichem Druck u. Raumtemp. hydriert; 3,7 g V, F. 220°. — 2,5-Diamino-7-äthoxyacridinlactat, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub> · C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O, durch Erwärmen von 12,65 g VI, 5 g Milchsäure u. 20 cm<sup>3</sup> A.; gelbe Kristalle, F. 235°. — 5-Nitrodiphenylamin-2-carbonsäure, durch 4std. Erhitzen von 92 g Anilin, 100 g II, 2,5 g Cu-Katalysator u. 104 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 330 cm<sup>3</sup> Butanol; nach Wasserdampfdest. wird angesäuert u. der Nd. 2mal mit 3 Liter W. ausgekocht. 60 g orangebraune Kristalle aus Eisessig, F. 230° (237° korr.). — 2-Nitro-5-chloracridin, analog IV, aus Chlf., F. 210° (216° korr.); Ausbeute 95%. — 2-Nitro-5-aminoacridin, C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, analog V, jedoch Ausfällung der Base mit NH<sub>4</sub>OH; F. 290–295°; die Benzol-Lsg. fluoresciert stark grün. — 2,5-Diaminoacridin (VII), analog VI; die Base wird durch Eingießen der wss. Lsg. des Hydrochlorids in überschüssige eiskalte NaOH ausgefällt, F. 140–160° (je nach Erhitzungsgeschwindigkeit; Zers.). (J. Soc. chem. Ind. 61. 159–60. Okt. 1942. Sydney. Univ.) K. F. MÜLLER. 3231

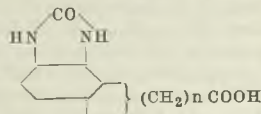
R. O. Roblin jr., J. O. Lampen, J. P. English, Q. P. Cole und J. R. Vaughan jr., *Studien zur Chemotherapie*. 8. Mitt. Methionin- und Purinantagonisten und ihre Beziehung zu den Sulfonamiden. (7. vgl. BELL u. ROBLIN, J. Amer. chem. Soc. 64. [1942.] 2905). dl-α-Amino-γ-methoxybuttersäure = Methoxinin (II), das O-Analogue des Methionins (I), wird dargestellt. Es zeigt antibakterielle Wirksamkeit gegenüber verschied. Mikroorganismen, z. B. *Escherichia coli* u. *Staphylococcus aureus*; diese Wrkg. wird durch l-I, nicht aber durch d-I aufgehoben. 1 Mol dl-I hebt die Wrkg. von 500–1000 Mol dl-II auf. p-Aminobenzoensäure u. Cholin wirken als Gemisch zum geringen Teil, nicht aber einzeln dem II entgegen. In Kombination mit Sulfonamiden bewirkt ca. 1/4 der sonst bei alleiniger Anwendung notwendigen Konz. von II oder dl-Äthionin (S-Äthylhomocystein) mit 1/4 der

sonst notwendigen Konz. von Sulfonamid (Sulfanilamid, Sulfapyridin, Sulfathiazol, Sulfadiazin) vollständige Bakteriostasis. — Vff. stellen ferner Analoge des Guanins (IV), Adenins (III), Xanthins (VIII) u. Hypoxanthins (VII) dar, in denen die im Imidazolring befindliche CH-Gruppe durch N ersetzt ist. Diese *1-vic.-Triazolo-[d]-pyrimidine* wurden durch Diazotierung der entsprechenden 4,5-Diaminopyrimidine gewonnen. Die UV-Absorptionsmaxima der Purinalogene sind denen der entsprechenden Purinverb. sehr ähnlich, ebenso ihre Änderung mit dem  $pH$ -Wert in Lösung. In gewissem Widerspruch zu den Angaben von WOOLLEY (C. 1944. I. 560) wird festgestellt, daß die Wrkg. von Benzimidazol, welches das Wachstum von *E. coli* zu 128 mg pro 100 cm<sup>3</sup> vollständig hemmt, nicht durch III, IV u. andere Purine u. Pyrimidine in Konz., in denen diese nicht selbst bakteriostat. sind, aufgehoben wird. In der Triazolopyrimidinreihe zeigen bes. das III- u. IV-Analogue (V bzw. VI) eine spezielle antibakterielle Wirkung. Die Wrkg. von V auf *E. coli* wird durch III u. VII, nicht durch IV, VIII, Uracil, Cytosin u. Thymin aufgehoben, die von VI durch IV aufgehoben, weniger durch VIII u. gar nicht durch andere Pyrimidine u. Purine; diese Ergebnisse gelten nur, wenn mehr als die Mindestkonz. von V bzw. VI zur Bakteriostasis in Anwendung kommt, bei Anwendung der Mindestkonz. sind die Ergebnisse weniger spezifisch. Am wenigsten wirksam ist das VIII-Analogue (IX). Im Gegensatz zu den anderen 3 Triazolopyrimidinen zeigt VI in Kombination mit Sulfonamiden einen ähnlichen synergist. Effekt wie II, u. zwar sowohl gegenüber *E. coli* als auch gegenüber *Staph. aureus*.

Versuche: (FF. korr.)  $\beta$ -Methoxyäthylbromid, Kp. 109,5—111,5°, kann nach KARVONEN (C. 1912. II. 1269) nur in 15—20%ig. Ausbeute erhalten werden. Vff. erhitzen Äthylenbromhydrin, Dimethylsulfat u. CaCO<sub>3</sub> in gleichmol. Mengen zunächst auf 120 bis 124°, dann auf 150° Badtemp. bis zum Ende der Dest.; [Ausbeute 48%]. — Phthalimido- $\beta$ -methoxyäthylmalonsäurediäthylester, F. 62—65° (A.), aus vorst. Verb. u. Na-Phthalimidomalonsäurediäthylester; [65%]. — Daraus durch Hydrolyse mit NaOH Phthalimido- $\beta$ -methoxyäthylmalonsäurediäthylester, F. 116—117°; [76%]. — Hydrolyse u. Decarboxylierung durch HCl in absol. A. führt zu *dl*- $\alpha$ -Amino- $\gamma$ -methoxybuttersäure (Methoxinin) (II), C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N, F. 253° (Zers.), die mit Pyridin gefällt wird; glitzernde Flocken; [73%], nach kontinuierlicher Extraktion mit absol. A. zur weiteren Reinigung 53%. — 7-Amino-1-*vic*-triazolo-[d]-pyrimidin (V) (Adenin[III]-Analoges), C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>6</sub>, Zers. über 310°, aus 4,5,6-Triaminopyrimidin in sehr verd. Essigsäure u. NaNO<sub>2</sub>-Lsg. durch 20minütiges Erhitzen auf dem Dampfbad; Reinigen durch Lösen in NH<sub>4</sub>OH u. Fällen mit Essigsäure; [80%]. — 4,5-Diamino-6-oxypyrimidinhydrochlorid, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>4</sub> · HCl, F. 251—252° (Zers.), aus 2-Mercapto-4,5-diamino-6-oxypyrimidinhydrochlorid (X) in verd. Sodalsg. durch 2std. Kochen mit RANEY-Ni, Ansäuern des Filtrats mit HCl u. Einengen; Nadeln aus 50%ig. A.; [89%]. — 7-Oxy-1-*vic*-triazolo-[d]-pyrimidin (Hypoxanthin[VII]-Analoges), C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>5</sub>, Zers. bei 308°, aus vorst. Verb. in W. u. NaNO<sub>2</sub>-Lsg.; Kristallisation aus W.; 5%ig. HCl u. wieder aus W.; Nadeln; [50%]. — 5-Amino-7-oxy-1-*vic*-triazolo-[d]-pyrimidin (VI) (Guanin[IV]-Analoges), C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>ON<sub>6</sub>, Zers. über 300°, aus 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidinsulfat in verd. NaOH durch Zugabe von NaNO<sub>2</sub>, tropfenweise Addition von Eisessig u.  $\frac{3}{4}$ std. Erhitzen auf dem Dampfbad; [Rohausbeute 77%]; Reinigung durch Lösen in kalter konz. HNO<sub>3</sub>, Fällen des Ag-Salzes mit AgNO<sub>3</sub>-Lsg., Fällen in wss. Lsg. mit H<sub>2</sub>S,  $\frac{1}{2}$ std. Kochen, Alkalisieren, Ansäuern des Filtrats mit Essigsäure, nochmaliges Lösen in verd. NaOH u. Fällen; mkr. Nadeln. — 5,7-Dioxy-1-*vic*-triazolo-[d]-pyrimidin (IX) (Xanthin[VIII]-Analoges), C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub> · H<sub>2</sub>O, Zers. über 270°, a) aus VI in sd. 15%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch Zugabe von NaNO<sub>2</sub>-Lsg. nach Kühlen auf 60—70°; [74% roh, 47% nach Kristallisation aus W.]; b) aus X durch Erhitzen mit 25%ig. HNO<sub>3</sub> auf dem Dampfbad, Fällen des Ag-Salzes nach Beendigung der Gasentw., Zers. mit H<sub>2</sub>S u. Eindampfen des Filtrats; [24% roh, 17% rein]. — Biochem. Unterss. u. Ergebnisse (Tabellen) vgl. Original. (J. Amer. chem. Soc. 67. 290—94. Febr. 1945. Stamford, Conn., American Cyanamid Co., Stamford Res. Labors.)

NITZSCHE, 3272

J. P. English, R. C. Clapp, Q. P. Cole, I. F. Halverstadt, J. O. Lampen und R. O. Roblin jr., Studien zur Chemotherapie. 9. Mitt. Ureylenbenzol- und -cyclohexanderivate als Biotinantagonisten. (8. vgl. vorst. Ref.) Vff. stellen Verb. von nebenst. Typ dar, in denen der 6gliedrige KW-stoffring sowohl ein Bzl.- als auch ein Cyclohexanring sein kann u. in denen die aliphat. Kette sowohl in o- als auch in m-Stellung zum ankondensierten N-haltigen Ring stehen kann. —  $\delta$ -[2,3-Ureylenphenyl]-valeriansäure (III) u.  $\delta$ -[2,3-Ureylen-cyclohexyl]-valeriansäure (H) wurden aus o-[Benzoylamino]-zimtaldehyd über zahlreiche Zwischenstufen dargestellt. II unterscheidet sich vom Biotin (IX) durch den Ersatz des S-Atoms durch 2 CH<sub>2</sub>-Gruppen. Die von DIEHL u. EINHORN [1887] als  $\delta$ -[2-Acetylamino-phenyl]-valeriansäure (I) beschriebene Verb. ist wahrscheinlich die Diacetyl-



verb., denn der für I von Vff. gefundene F. u. die Analyse stehen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von BORSCHKE u. ROTH (Ber. dtsh. chem. Ges. 54. [1921.] 174). —  $\delta$ -[3.4-Ureylphenyl]-valeriansäure (IV) u.  $\delta$ -[3.4-Ureylencyclohexyl]-valeriansäure (V) wurden durch FRIEDEL-CRAFTS-Rk. von o-Phenylharnstoff (VI) mit Glutarsäureanhydrid u. nachfolgende Red. gewonnen. Ihre Konst. wurde durch Vgl. der UV-Absorptionsspektren mit denen der entsprechenden Benzoessäure sichergestellt. —  $\gamma$ -[2.3-Ureylphenyl]-buttersäure (XI) u. das entsprechende Cyclohexylderiv. (VIII) lassen sich aus  $\gamma$ -[2-Benzoylamino-phenyl]-butyronitril über mehrere Zwischenstufen auf einem entsprechenden Wege wie II u. III gewinnen. —  $\gamma$ -[3.4-Ureylphenyl]-buttersäure u. die entsprechende Cyclohexylverb. (VII) wurden auf analogem Wege gewonnen wie IV u. V. — Wie IX besitzen die neu gewonnenen Cyclohexylverb. 3 asymm. C-Atome; daß die von Vff. bei der milden Hydrierung der entsprechenden Phenylverb. erhaltenen Cyclohexylverb. nicht als Gemisch aller Isomeren anfallen, wird daraus geschlossen, daß die Hydrierung von VI bei 25° zu einer Verb. (cis-Form?) führt, die mit dem Hexahydro-o-phenylharnstoff von EINHORN u. BULL [1897] nicht ident. ist. Es gelang nicht, isomere Formen von VII durch fraktionierte Fällung des K-Salzes aus wss. Lsg. zu erhalten; wohl aber gelang die Isolierung von je 2 Isomeren (syn u. anti?) bei II u. VII. — Mit Ausnahme der Benzoessäurederiv. sind alle dargestellten Verb., sowohl die gesätt. als auch die ungesätt., IX-Antagonisten für *Lactobacillus casei* u. Hefe, manche auch bei *L. arabinosus*. In jedem Fall wird die Wrkg. durch entsprechende Konzz. von IX wieder aufgehoben. Die Phenylverb. sind weniger wirksam als die gesätt., die Stellung der Seitenkette zur Ureylengruppe scheint bei der Prüfung gegenüber *L. casei* weniger von Bedeutung zu sein als die Gesamtzahl an C-Atomen, die zwischen dem Ureylengring u. der COOH-Gruppe stehen. Bei Hefe ist die Stellung der Seitenkette jedoch wichtiger als die Zahl der die Substituenten trennenden C-Atome. In den Fällen, in denen geometr. Isomere getrennt erhalten werden konnten, erwiesen sie sich als gleich wirksam.

Versuche (FF. korr.):  $\gamma$ -[2-Benzoylamino-phenyl]-propyljodid, F. 122—124°. —  $\gamma$ -[2-Aminophenyl]-buttersäurehydrochlorid, aus  $\gamma$ -[2-Benzoylamino-phenyl]-butyronitril (X) durch 19std. Kochen mit 20%ig. HCl. Acetylierungsvers. führten nur zum Lactam. —  $\gamma$ -[2-Benzoylamino-5-bromphenyl]-butyronitril, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>2</sub>Br, F. 140—141° (wss. A.), aus X durch vorsichtige Bromierung in Eisessig u. Eingießen in W.; [Ausbeute 96% Rohprod.]. —  $\gamma$ -[2-Benzoylamino-3-nitro-5-bromphenyl]-butyronitril, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br, F. 142—144°, aus vorst. Verb. in Eisessig durch schnelle Zugabe von rauchender HNO<sub>3</sub> in Eisessig bei 60°, 2std. Rk. bei derselben Temp. u. Eingießen in Eisw.; aus wss. A. gelbe Nadeln; [82%]. —  $\gamma$ -[2-Benzoylamino-3-nitro-5-bromphenyl]-buttersäure, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Br, F. 167—170° (50%ig. A.), aus vorst. Nitril durch 22std. Kochen mit 20%ig. HCl, Aufnehmen in Bicarbonatlg. u. Ansäuern; [58%]. —  $\gamma$ -[2.3-Ureylphenyl]-buttersäure (XI), C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 299 bis 300° (Eisessig), aus vorst. Verb. in 5%ig. Sodalsg. durch 2 $\frac{1}{2}$ std. Zugabe von Na-Amalgam unter N<sub>2</sub>, Behandlung mit Phosgen bis zur sauren Rk., Lösen in Alkali u. Ansäuern der vom Hg befreiten Lsg.; [79%]. —  $\gamma$ -[2.3-Ureylencyclohexyl]-buttersäure (VIII), C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 198—208° (W.), aus vorst. Verb. durch 6std. Hydrierung mit ADAMS-Katalysator in Eisessig bei 50 lbs. sq. in.; [97%]. Nach Lösen von 500 mg in n/7 KOH u. sehr langsamem Ansäuern mit 0,5 n HCl (Zugabe von geringen Mengen nach jeweils 24 Std.) können 131 mg Rosetten vom F. 218—220° u. 176 mg Kristalle vom F. 192—194° getrennt erhalten werden. — o-[Benzoylamino]-zimtaldehyd, F. 196—197°. — o-[Benzoylamino]-cinnamylidenessigsäuremethylester, aus pulverisiertem Na u. Essigsäuremethylester durch langsame Zugabe vorst. Verb. bei —8°, Behandlung mit Essigsäure u. Zugabe von Ae.; F. 166—167° (Rohprod.); [40—65%]. — o-Aminocinnamylidenessigsäure, F. 172° (Zers.), wird durch 2stufige Hydrolyse aus vorst. Verb. gewonnen: Kurzes Kochen mit 10%ig. NaOH führt nach Abdampfen u. Ansäuern des ausgefallenen Salzes zu o-[Benzoylamino]-cinnamylidenessigsäure (gelbes Pulver, F. 270—275°, [69% roh]), die durch 8 $\frac{1}{2}$ std. Kochen mit 20%ig. NaOH, Verd. mit W., Ansäuern mit HCl, Ausziehen mit Ae., Neutralisation, Ätherextraktion, Ansäuern auf pH 4—5 u. erneutes Ausäthern hydrolysiert wird; [73%]. — o-[Acetylamino]-cinnamylidenessigsäure, durch einfaches Lösen vorst. Verb. in Acetanhydrid; F. 260—262°; [83%]. — Daraus  $\delta$ -[2-Acetylamino-phenyl]-valeriansäure (I), C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N, F. 126—128° (W.), durch 2 $\frac{1}{2}$ std. Hydrierung mit ADAMS-Katalysator in CH<sub>3</sub>OH bei 45 lbs. sq. in.; [79%]. —  $\delta$ -[2-Acetylamino-5-bromphenyl]-valeriansäure, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>NBr, F. 152—153°, aus vorst. Verb. durch Bromieren in Eisessig u. Eingießen in W.; aus wss. A. Nadeln; [89%]. — Daraus durch Nitrierung in Eisessig mit rauchender HNO<sub>3</sub> (D. 1,5) bei 50—60° (2 Std.) u. Aufgießen auf Eisw.  $\delta$ -[2-Acetylamino-3-nitro-5-bromphenyl]-valeriansäure (XII), C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Br, F. 205—207°; [88%]. — 2-Acetylamino-3-nitro-5-brombenzoesäure, F. 199—201°, a) aus vorst. Verb., MgSO<sub>4</sub>, KMnO<sub>4</sub> u. W. durch 4std. Erhitzen auf dem Dampfbad, Eindampfen des Filtrats, Fälln mit verd. HCl u. Ausäthern; blaßgelbe Verb. aus 40%ig. Essigsäure; b) aus 2-Amino-3-nitrobenzoesäure



in sd. Eisessig durch Bromierung (2-Amino-3-nitro-5-brombenzoesäure, aus Eisessig, F. 246 bis 248°) u. Acetylierung durch sd. Acetanhydrid, Zugabe von Spuren konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Kälte u. Gießen in Wasser. — δ-[2-Amino-3-nitro-5-bromphenyl]-valeriansäure, als Rohprod. (F. 119—121°), aus XII durch 2<sup>3</sup>/<sub>4</sub>std. Kochen mit HCl (1:1) u. Aufnehmen in Ae.; [95%]. — δ-[2.3-Ureylphenyl]-valeriansäure (III), C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, wie bei XI, F. 263 bis 265°; [95%]. — δ-[2.3-Ureylcyclohexyl]-valeriansäure (II), C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus III in Eisessig durch Hydrierung mit ADAMS-Katalysator wie bei VIII (40 Std.); F. 212—215° (W.); [51%]. Ähnlich wie bei VIII wurden aus 500 mg 160 mg vom F. 222—226° u. 42 mg vom F. 183° erhalten. — Nach Nitrierung von m-[Acetylamino]-benzoesäure mit rauchender HNO<sub>3</sub>, Aufnehmen in heißer BaCO<sub>3</sub>-Lsg., Filtration in der Hitze u. Ansäuern wurden 42% 2-Nitro-3-[acetylamino]-benzoesäure, F. 240—241° (W.), gewonnen; 3-Amino-4-nitrobenzoesäure u. ihre Acetylverb. wurden aus dem ziemlich unlösl. Ba-Salz durch Ansäuern der heißen wss. Suspension erhalten; [29%]. Beide Säuren wurden mit SnCl<sub>2</sub> red.: 2.3-Diaminobenzoensäure, Zers. bei 201°; [71%]; 3.4-Diaminobenzoensäurehydrochlorid, Zers. bei 249—250°; [62%]. — Aus der 2.3-Diaminoverb. in Essigsäure mit gesätt. benzol. Phosgenlg. nach Gießen in Eisw. 2.3-Ureylbenzoesäure, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, schm. nicht bis 305°; Kristallisation aus Eisessig. Methyl ester, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 260—263° (absol. A.). — 2.3-Ureylcyclohexancarbonsäure, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, gewonnen wie VIII, Zers. bei 204—205° (absol. A.); [66%]. — 3.4-Ureylbenzoesäure schm. nicht bis 300° u. ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösl.; [76%]. Methyl ester, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 312—313° (A.); [77%]. — 3.4-Ureylcyclohexancarbonsäure, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 206—207° (A.); [45%]. — Hexahydro-o-phenylenharnstoff, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>, aus o-Phenylenharnstoff (VI) in verd. alkoh. HCl durch Hydrierung mit ADAMS-Katalysator bei 45 lbs. sq. in. u. n. Temp., Einengen des Filtrats nach 14std. Hydrierung, Aufnehmen in W., Eindampfen u. Ausziehen mit Bzl.; Nadeln, F. 147 bis 149° (Bzl.-Hexan); [38%]. — β-[3.4-Ureylbenzoyl]-propionsäure, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 294° unter Zers. (unkorr.), aus VI u. Bernstein säureanhydrid in symm.-Tetrachloräthan durch Zugabe von AlCl<sub>3</sub> bei n. Temp., 2<sup>3</sup>/<sub>4</sub>std. langames Erhitzen auf 100°, 1 Std. auf 110°, 1 Std. bis auf 120°, Zers. mit Eis + HCl, Dampfdest., Eindampfen, Aufnehmen in Bicarbonatlg. u. Ansäuern; aus Eisessig; [13% roh, 9% rein]. — γ-[3.4-Ureylphenyl]-buttersäure, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus amalgamiertem Zn, HCl u. vorst. Verb. durch 5std. Kochen bei Zugabe von weiterer HCl nach 2 Std.; F. 253,5—255° (A.); [78%]. — γ-[3.4-Ureylcyclohexyl]-buttersäure (VII), C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 137—139° (W.), aus vorst. Verb. durch 5<sup>1</sup>/<sub>2</sub>std. Hydrierung wie oben; [43%]. — γ-[3.4-Ureylphenyl]-buttersäure, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 280—282° (Essigsäure), aus VI, Glutarsäureanhydrid, symm.-Tetrachloräthan u. AlCl<sub>3</sub>; [5%]. — δ-[3.4-Ureylphenyl]-valeriansäure (IV), C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 234—236° (wss. A.), durch CLEMMENSEN-Red. vorst. Verb.; [89%]. — δ-[3.4-Ureylcyclohexyl]-valeriansäure (V), C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 212—214° (A.), durch Hydrierung vorst. Verb. mit ADAMS-Katalysator in Eisessig; [27%]. — Biochem. Unterss. u. Ergebnisse (Tabellen) vgl. Original. (J. Amer. chem. Soc. 67. 295—302. Febr. 1945.) NITZSCHKE. 3272

Floyd De Eds, Untersuchungen über Phentiazine. 10. Mitt. Weitere Beobachtungen über die Oxidation der Phentiazine. (Vgl. C. 1939. II. 1325.) Vermischt mit 25 g Phentiazin u. 100 g Bentonit innig zusammen u. gibt diese Mischung in eine Glaskugel für 48 Std., so entwickelt sich nach einiger Zeit eine tiefrote Färbung. Eine Trennung des gefärbten Prod. von dem Rest durch W. oder Extraktion mit Ae. oder Chlf. gelang nicht. Nach 48 Std. war die Mischung schwarz, u. aus dieser konnte man durch die üblichen Extraktionsmittel einen roten Farbstoff isolieren, der sich nach Unterss. als unverändertes Phentiazin erwies. Ebenso konnten durch Verreiben von Dimethylacridin u. Diphenylamin mit Bentonit gefärbte Verbb. erhalten werden. Nach den Unterss. des Vf. soll die pilztötende Wrkg. des Phentiazins auf der Bldg. solcher Farbstoffe beruhen. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 45. 632—34. Nov. 1940. San Francisco, Calif., Univ., Dep. of Pharmacol.) BÄRTECH. 3292

Mary Ann Oldham und John Honeyman, Reaktionen von β-Methylarabinosid. 1. Mitt. 3.4-Benzyliden- und 3.4-Äthyliden-β-methylarabopyranosid. Bei der Rk. von β-Methylarabinosid (I) mit Benzaldehyd bildet sich ein Gemisch von 2 isomeren 3.4-Benzyliden-β-methylarabopyranosiden (II), die durch die verschiedene Stabilität der Benzylidengruppen in den daraus gewonnenen 2-Benzoylderivv. IIIa u. IIIb gegen 0,05 n HCl unterschieden werden. — Durch Einw. von Paraldehyd auf I entstehen 2 isomere 3.4-Äthyliden-β-methylaraboside, von denen eine Form kristallisiert. Ein Unterschied der Säurestabilität der 2-Benzoylderivv. wurde nicht beobachtet. — 2-Benzoyl-β-methylarabinosid (IV) wird sowohl aus der Benzyliden- als auch aus der Äthylidenverb. hergestellt.

Versuche: β-Methylarabinosid (I), durch 7std. Kochen von l-Arabinose mit 1%ig. HCl in trockenem Methanol, aus absol. A., F. 169—170°; [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> +244,8° (c = 1,353 in W.); Ausbeute 73%. — Gemisch von 2 isomeren Benzyliden-β-methylarabosiden, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, aus I durch 4std. Erhitzen mit Benzaldehyd im CO<sub>2</sub>-Strom, nach Abddestillieren des

Aldehydüberschusses u. Abfiltrieren von unverändertem I u. von *Dibenzylidenarabinose* aus alkoh. Lsg. Sirup,  $[\alpha]_D^{16} + 112,3^{\circ}$  ( $c = 4,9$  in Chlf.). — *Benzylidenmethyl- $\beta$ -methylarabinosid*,  $C_{14}H_{18}O_5$ , aus vorst. Verb. durch Methylierung nach PURDIE u. IRVINE u. Dest.,  $OCH_3$ -Geh. 23%:95% (Ausbeute). Daraus *Methyl- $\beta$ -methylarabinosid*, *Monohydrat*,  $C_7H_{16}O_5$ , durch 2std. Kochen mit  $n/10$  HCl, aus Ae. Nadeln, F. 46—47°;  $[\alpha]_D^{18} + 208^{\circ}$  ( $c = 2,5$  in  $CH_2OH$ ); nach dem Trocknen im Vakuum F. 63—65°; 68%. *Methylarabinose*,  $C_6H_{12}O_5$ , aus vorst. Verb. durch 3std. Kochen mit 5%ig.  $H_2SO_4$ , glasige Masse,  $[\alpha]_D^{18} + 96,0^{\circ}$ ;  $90^{\circ}$ . Daraus mit Phenylhydrazin *Arabinosazon*, F. 149—152°. 2-*Methyl-3,4-monoacetonarabinose*,  $C_9H_{16}O_6$ , aus vorst. Monomethylverb. mit HCl-haltigem Aceton, aus wss. A., F. 116 bis 118°;  $[\alpha]_D^{18} + 91,5^{\circ}$  (in Chlf.),  $+117,5^{\circ}$  (in Aceton),  $+124,5^{\circ}$  (in Methanol); red. FEHLING'sche Lsg.; bei der Methylierung entsteht nicht reduzierender Sirup,  $[\alpha]_D^{18} + 124,6^{\circ}$ . — Säurehydrolyse von II ergibt 80%  $\beta$ -*Methylarabopyranosid*.  $\alpha$ - oder  $\beta$ -*Methylarabofuranosid* ergibt bei der gleichen Behandlung (0,25%ige HCl, 6 Std.) nur *Arabinose*. — 2-*Benzoyl-3,4-benzyliden- $\beta$ -methylarabinosid* (IIIa),  $C_{20}H_{20}O_6$ , aus vor 6 Monaten vorbereitetem II mit Benzoylchlorid in Pyridin bei Raumtemp., aus A./PAe., F. 126—127°;  $[\alpha]_D^{18} + 174,0^{\circ}$  ( $c = 3,2$  in Chlf.); 67%; wird durch lstd. Kochen mit 0,05 n HCl nicht verändert. Aus frisch vorbereitetem II mit Benzoylchlorid wie vorst. entsteht ein Gemisch von III a u. einer 2. Form III b, F. 100—102°;  $[\alpha]_D^{18} + 214,9^{\circ}$  in Chlf.; 75%. Daraus durch Kochen mit 0,05 n HCl Sirup, aus dem durch Verreiben mit Ae. 2-*Benzoyl- $\beta$ -methylarabinosid* (IV) krist., aus A. Prismen, F. 146—147°;  $[\alpha]_D^{18} + 257^{\circ}$  (in Aceton); in den Mutterlaugen IIIa. Hydrolyse von IIIb mit 0,1 n HCl führt zu IV. — *Äthyliden- $\beta$ -methylarabinoside*,  $C_8H_{14}O_5$ , durch ltägiges Schütteln von I mit Paraldehyd in Ggw. von wasserfreiem  $CuSO_4$  u. konz.  $H_2SO_4$ , nach Neutralisieren u. Filtrieren aus PAe. klebrige Kristalle, die in Sirup (20%) u. Kristalle (58%) geschieden werden, F. 76°;  $[\alpha]_D^{18} + 204,6^{\circ}$  ( $c = 3,6$  in Chlf.). Sirup u. Kristalle ergeben bei der Säurehydrolyse I. Bei der Benzylierung der Kristalle entsteht 2-*Benzoyl-3,4-äthylidenarabopyranosid*, F. 141—142°;  $[\alpha]_D^{20} + 125^{\circ}$  ( $c = 2,6$  in Chlf.), bei der des Sirups die *isomere Verb.*, F. 117°;  $[\alpha]_D^{20} + 109^{\circ}$  ( $c = 3,1$  in Chlf.). Die Hydrolyse beider Isomeren mit 0,05 n HCl ergibt IV. (J. chem. Soc. [London] 1946. 986—89. Nov. London, Univ. St. Andrews.) Rossow. 3400

**John Honeyman**, Reaktionen von  $\beta$ -*Methylarabinosid*. 2. Mitt. 3,4-Aceton- $\beta$ -methylarabinosid. 3,4-Dimethylarabinose. Die Umwandlung von *Arabinose* in *Xylose*. (I. vgl. vorst. Ref.) In Ggw. von wasserentziehenden Mitteln kondensiert Aceton mit  $\beta$ -Methylarabinosid zu 3,4-Aceton- $\beta$ -methylarabopyranosid (I), dessen Konst. durch Überführung in 2-Benzoyl- $\beta$ -methylarabinosid bewiesen wird. Tosylierung, Acetylierung u. Methylierung führen zu den entsprechenden  $C(2)$ -substituierten Deriv., aus denen 2-Tosyl-3,4-diacetyl-(II), 2-Acetyl-3,4-ditosyl- $\beta$ -methylarabinosid (III) u. 3,4-Dimethylarabinose hergestellt werden. Die milde alkal. Hydrolyse von II bzw. III führt durch WALDENSCHE Umkehrung zu 2,3-Anhydro- $\beta$ -methylribosid (V) bzw. - $\beta$ -methyllyxosid, die bei weiterer alkal. Behandlung in ein Gemisch von  $\beta$ -Methyl-*l*-xylosid u.  $\beta$ -Methyl-*l*-arabinosid übergehen, 75%:25%, aus II u. 65%:35% aus III.

Versuche: 3,4-Aceton- $\beta$ -methylarabopyranosid (I),  $C_9H_{14}O_5$ , aus in Aceton suspendiertem  $\beta$ -Methylarabinosid in Ggw. von  $P_2O_5$  durch 5 Min. langes Schütteln bei Raumtemp.,  $Kp_{0,1} 82^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D^{20} + 199,1^{\circ}$  ( $c = 3,3$  in Chlf.); lösl. in W. (63%) u. organ. Lösungsm. außer KW-stoffen. Daraus 2-Benzoyl-3,4-aceton- $\beta$ -methylarabinosid,  $C_{16}H_{18}O_6$ , durch Lösen in Pyridin u. Zugabe der theoret. Menge Benzoylchlorid bei  $-5^{\circ}$ , aus A./W. (10:90), F. 78—79°;  $[\alpha]_D^{18} + 206,7^{\circ}$  ( $c = 1,3$  in Chlf.). — 2-Benzoyl- $\beta$ -methylarabinosid,  $C_{13}H_{16}O_5$ , aus vorst. Verb. durch Erhitzen mit 5 n HCl in Methanol, aus A./PAe., F. u. Misch-F. 147°. — 2-Benzoyl-3,4-dimethyl- $\beta$ -methylarabinosid,  $C_{15}H_{20}O_6$ , aus vorst. Verb. durch vollständige Methylierung mit  $CH_3J$  u.  $Ag_2O$ , Sirup,  $[\alpha]_D^{18} + 143,5^{\circ}$  ( $c = 2,6$  in Chlf.); 83% (Ausbeute). Daraus 3,4-Dimethyl- $\beta$ -methylarabinosid,  $C_8H_{16}O_5$ , durch Erhitzen mit 2 n NaOH u. A., Sirup,  $Kp_{0,1} 83-84^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D^{18} + 210,6^{\circ}$  ( $c = 3,8$  in Chlf.); 89%. — 3,4-Dimethylarabinose,  $C_7H_{14}O_5$ , aus vorst. Verb. durch 4std. Erhitzen mit  $n$   $H_2SO_4$ , Sirup,  $Kp_{0,1} 123-124^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D^{18} + 116^{\circ}$  ( $c = 4,2$  in W.); 91%. — 2-Tosyl-3,4-dimethyl- $\beta$ -methylarabinosid,  $C_{15}H_{22}O_7S$ , aus Vorvorst. durch 4tägiges Stehen mit Tosylchlorid in Pyridin, Nadeln aus wss. A., F. 111—112°; 94%. — 2-Methyl-3,4-aceton- $\beta$ -methylarabinosid, aus I nach PURDIE u. IRVINE, aus A./PAe., F. 62°;  $[\alpha]_D^{20} + 162,5^{\circ}$  ( $c = 4,6$  in Chlf.). — 2-Tosyl-3,4-aceton- $\beta$ -methylarabinosid,  $C_{15}H_{20}O_7S$ , aus I mit Tosylchlorid in Pyridin unter Kühlung, aus A./PAe. Nadeln, F. 136°;  $[\alpha]_D^{19} + 181,3^{\circ}$  ( $c = 1,68$  in Chlf.); 80%. — 2-Tosyl- $\beta$ -methylarabinosid (IV),  $C_{13}H_{18}O_7S$ , aus vorst. Verb. durch 8std. Erhitzen mit  $n$   $H_2SO_4$ , farbloses Glas, das nach mehreren Jahren krist., aus wss. A. Nadeln, F. 48—49°;  $[\alpha]_D^{18} + 110,9^{\circ}$  ( $c = 1,14$  in Chlf.); 88%. Daraus 2-Tosyl-3,4-benzyliden- $\beta$ -methylarabinosid,  $C_{20}H_{22}O_7S$ , durch Kondensation mit Benzaldehyd, Nadeln aus absol. A./PAe., F. 144—145°;  $[\alpha]_D^{18} + 188,0^{\circ}$  ( $c = 1,26$  in Bzl.). — 2-Tosyl-3,4-äthyliden- $\beta$ -methylarabinosid,  $C_{15}H_{20}O_7S$ , aus Äthyliden- $\beta$ -methylarabinosid mit Tosylchlorid in Py-

ridin, aus A./Pae. Plättchen, F. 134—135°;  $[\alpha]_D^{19} + 188,4^0$  ( $c = 1,8$  in Chlf.); 86%. — 2-Tosyl-3,4-diacetyl- $\beta$ -methylarabinosid (II), C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub>S, aus IV durch 12std. Stehen mit Acetanhydrid in Pyridin, aus A./Pae. Prismen, F. 116°;  $[\alpha]_D^{18} + 122,5^0$  ( $c = 2,0$  in Chlf.); 98%. — 2,3-Anhydro- $\beta$ -methylribosid (V), C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, aus II durch 48std. Stehen mit 2% Na in CH<sub>3</sub>OH, nach dem Neutralisieren mit CH<sub>3</sub>COOH u. Verdünnen mit W. Extraktion mit Chlf., gelber Sirup,  $[\alpha]_D^{18} + 36,8^0$  ( $c = 2,0$  in Chlf.); 90%. Daraus 4-Acetyl-2,3-anhydro- $\beta$ -methylribosid, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>, Nadeln aus wss. A., F. 82—83°;  $[\alpha]_D^{18} + 73,6^0$  ( $c = 3,5$  in Chlf.); 78%. Beim 48std. Kochen von V mit 5%ig. NaOH entsteht ein Methylpentosid, Sirup,  $[\alpha]_D^{18} + 106,8^0$  ( $c = 2,3$  in W.); 90%. Daraus nach Behandlung mit Benzaldehyd u. Eingießen in Bzl. Kristalle von  $\beta$ -Methyl-1-xylopyranosid, aus A., F. 155—156°;  $[\alpha]_D^{18} + 62,5^0$  ( $c = 24$ , in W.). 2,3,4-Triacetyl- $\beta$ -methyl-1-xylosid, aus W., F. 115—116°;  $[\alpha]_D^{18} + 59,9^0$  ( $c = 2,3$  in Chlf.). Aus vorst. Bzl.-Lsg. durch Dest. Sirup von Benzylidenmethylpentosid, aus dem durch Methylierung u. Säurehydrolyse 2-Methyl- $\beta$ -methylarabinosid entsteht, F. u. Misch.-F. 46—47°. — 2-Acetyl-3,4-aceton- $\beta$ -methylarabinosid (VI), C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>, aus I. mit Acetanhydrid in Pyridin, aus wenig heißem W. u. aus Pae., F. 76 bis 77°;  $[\alpha]_D^{18} + 123,6^0$  ( $c = 1,2$  in W.). — 2-Acetyl- $\beta$ -methylarabinosid, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, durch Hydrolyse aus vorst. Verb., Prismen aus A./Pae., F. 172°;  $[\alpha]_D^{16} + 252,2^0$  ( $c = 1$  in W.). — 2-Acetyl-3,4-ditosyl- $\beta$ -methylarabinosid (III), C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub>, durch Tosylierung von VI, F. 62—63°;  $[\alpha]_D^{18} + 173,2^0$  ( $c = 3,3$  in Chlf.). Milde alkal. Hydrolyse ergibt 2,3-Anhydro- $\beta$ -methyllyxosid, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, Sirup,  $[\alpha]_D^{18} + 127,6^0$  ( $c = 1,3$  in Chlf.). Daraus 4-Acetyl-2,3-anhydro- $\beta$ -methyllyxosid, F. 112—124°;  $[\alpha]_D^{18} + 106,9^0$  ( $c = 2,8$  in Chlf.). Stark alkal. Hydrolyse von III ergibt Methylpentosid,  $[\alpha]_D^{18} + 108,5^0$  ( $c = 2,5$  in W.). Behandlung mit Benzaldehyd mit demselben Ergebnis wie oben. (J. chem. Soc. London] 1946. 990—93. Nov.)

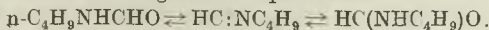
Rossow. 3400

Peter P. Regna und B. P. Caldwell, Eine Darstellungsmethode für Calcium-D-Altronat. Zur Darst. größerer Mengen D-Altronsäure wurde Pektin enzymat. in D-Galakturonsäure verwandelt u. diese in Kalkwasser durch Isomerisierung der —CH(OH)·CHO-Gruppe in —CO·CH<sub>2</sub>OH in Ca-5-Keto-L-galaktonat übergeführt. Bei der Hydrierung dieses Salzes in wss. Suspension über RANEY-Ni bei 150—160 at u. 80° entstanden Ca-L-Galaktonat u. Ca-D-Altronat.

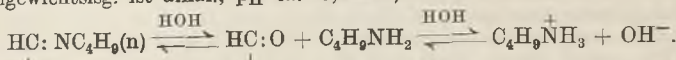
Versuche: CaNa-D-Galakturonat-hexahydrat, NaCa(C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O. 35 g Röhren u. Haas Pectinol 46 AP u. 600 g Citruspektin in 6 Liter W. mit etwas Toluolzusatz 14 Tage bei 20° stehen lassen. Nach Filtration über Kohle  $\frac{2}{3}$  der gebildeten Säure mit CaCO<sub>3</sub> u. den Rest mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisieren, das Doppelsalz wird aus W. umkristallisiert,  $[\alpha]_D^{18} + 33,0^0$  ( $c = 1$ , W.). — Ca-5-Keto-L-galaktonat, Ca(C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> · 5 H<sub>2</sub>O. Zu einer Lsg. von 16,2 g Ca(OH)<sub>2</sub> u. 8,2 g CaCl<sub>2</sub> in 10 Liter W. werden 111 g des vorst. Salzes gegeben. Nach 6 Tagen wird das hellgelbe bas. Salz, (C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>7</sub>)Ca(OH) · 2 H<sub>2</sub>O, abgetrennt, in W. suspendiert u. mit Oxalsäure auf pH 6 gebracht. Das Filtrat wird mit Kohle behandelt u. im Vakuum eingedampft. Nach Animpfen krist. das Salz,  $[\alpha]_D^{20} - 14,0^0$  ( $c = 1,15$ , W.). — Ca-D-Altronat. 100 g des vorst. Salzes werden in 5 Liter W. suspendiert u. mit 10 g RANEY-Ni bei 150—160 at u. 80° hydriert. Nach Abtrennen des Kontaktes wird bei vermindertem Druck auf 200 cm<sup>3</sup> eingengt. Nach mehreren Tagen wird Ca-L-Galaktonat abgetrennt, das Filtrat weiter konzentriert u. nach Animpfen zur Kristallisation gebracht; Salz mit  $\frac{3}{2}$  H<sub>2</sub>O,  $[\alpha]_D^{20} + 11,8^0$  (nach 5 Min. in n HCl,  $c = 3$ )  $\rightarrow$   $[\alpha]_D^{20} + 25^0$ . (J. Amer. chem. Soc. 66. 244—46. Febr. 1944. Brooklyn, N.Y., Polytechn. Inst., Dep. of Chem.) NEZEL. 3400

Walter E. Miltzer, Verhinderung der Kohlenhydratoxydation durch Borate. (Vgl. C. 1945. I. 1391.) Die Schutzwirkg. der Borate gegen die Einw. von milden Oxydationsmitteln in wss. Lsg. ist nicht auf die Zucker beschränkt, sondern tritt auch bei Ketonsäuren der Kohlenhydratgruppe in Erscheinung. So läßt sich die Oxydation der 5-Keto-d-glucosäure u. der 2,3-Diketo-l-gulonsäure durch alkal. Cu-Lsg., Ferricyanid, Methylenblau oder mol. O<sub>2</sub> bei —20° durch Zusatz von Borax hemmen bzw. ganz unterdrücken. Bes. leicht erfolgt die Hemmung der Pikrinsäure-Reduktion. Die quantitative Unters. der Rk. ergab, daß die Schutzwirkg. auch in diesen Fällen auf einer Komplexbldg. der Borationen mit den Ketosäuren beruht. Während die Oxydation der Dehydroascorbinsäure durch O<sub>2</sub> völlig unterdrückt werden kann, wird die der Ascorbinsäure von Borat nicht beeinflusst. — Auch die Oxydation von Sulfhydryl-Verbb. wird durch Borax nicht beeinflusst. (J. biol. Chemistry 158. 247—53. 1945. Lincoln, Nebr., Univ.) OHLE. 3400

Liebe F. Cavalleri und M. L. Wolfrom, Chemische Wechselwirkungen zwischen Aminoverbindungen und Zuckern. 1. Mitt. Vff. untersuchten die UV-Absorption des krist. D-Glucosyl-N-butylamins, eines relativ einfachen Zucker-Aminosäurekondensationsprod., das von MITTS u. HIXON (J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 483) synthetisiert wurde. Die Lsgg. dieses Prod. enthalten folgende Komponenten:



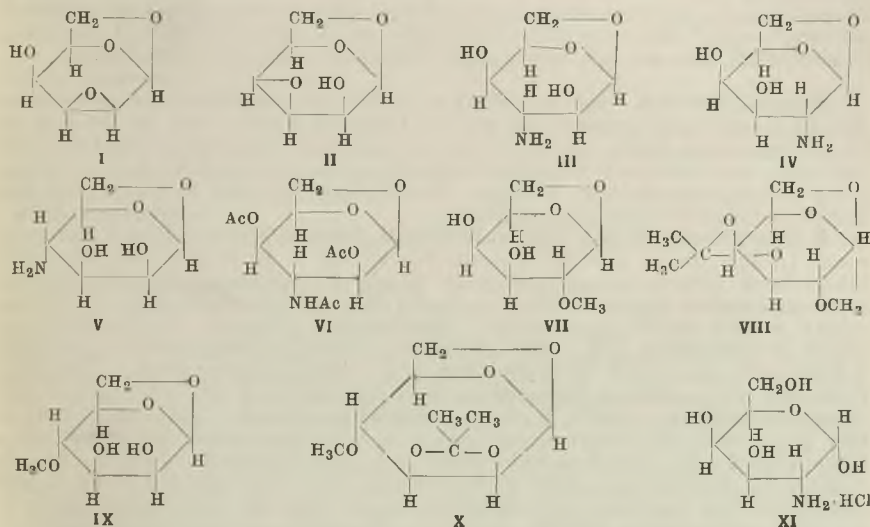
Die wss. Lsg. wird beim Stehen bei Zimmertemp. langsam braun. Nach MITTS u. HIXON (l. c.) verläuft die Hydrolyse zu *D*-Glucose u. *Butylamin* bis zu 44% in ca. 20 Stunden. Die Gleichgewichtslsg. ist alkal.,  $p_H$  ca. 10,6—11,6.



Solche hohen  $p_H$ -Werte sind in Nahrungsmitteln außergewöhnlich, getrocknetes Eiweiß erreicht mit  $p_H$  8,5—9,5 angenäherte Werte. Die Absorptionsspektren von *D*-Glucose zeigen nach 20 std. Stehen bei Zimmertemp. in wss. *Butylamin*, verd.  $\text{NaOH}$  u. wss. *Dimethylamin*lsgg. Maxima bei 2620, 2650 u. 2630 Å, eine Übereinstimmung, die anzeigt, daß die alkal. Zers.-Prodd. im wesentlichen ident. sein müssen. Wird die Konz. von  $\text{NaOH}$  vergrößert, so verändert sich das Spekt. nach 24 Std. bei Zimmertemp. beträchtlich. Es entsteht ein neues Maximum bei 3150 Å. Eine Vergrößerung der Konz. von *Butylamin* führt zu einem ähnlichen Resultat, es erscheint ein neues Maximum bei 3180 Å. Die Absorptionsspektren einer verd. Lsg. (0,034 mol.) u. einer konz. Lsg. (0,1 mol.) von *D*-Glucosyl-*N*-*butylamin* in *W*. werden kurz nach Auflösen bestimmt. (Fig. vgl. Original.) Beim Vgl. des korr. Spekt. der verd. Lsg. mit dem der konz. ist bemerkenswert, daß nur bei der konz. Lsg. ein Maximum bei 3180 Å erscheint, da die  $\text{OH}^-$ -Ionenkonz. in der konzentrierteren Lsg. größer ist. Bei *D*-Glucosyl-*N*-*butylamin* u. bei alkal. *D*-Glucose variieren die Banden mit den Maxima bei 2650 u. 3180 Å in ihrer Intensität in Abhängigkeit von der  $\text{OH}^-$ -Ionenkonzentration. Da die Spektren der alkal. *D*-Glucoselsgg. im wesentlichen mit den Spektren von entsprechenden wss. Lsgg. von *D*-Glucosyl-*N*-*butylamin* ident. sind, ist anzunehmen, daß das Bräunen der letzteren durch Hydrolyse der Aminozuckerverb. u. die nachfolgende Einw. der so gebildeten Base auf die freigewordene *D*-Glucose verursacht wird. Wahrscheinlich ist dieser allg. Typ des Prozesses der vorherrschende bei dem Bräunen der Aminokondensationsprodd. mit Zuckern bei dem hohen  $p_H$  von 10,6—11,6. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2022—25. Okt. 1946. Columbus, Ohio, State Univ., Chem. Labor.) AMELUNG. 3400

Sybil P. James, F. Smith, M. Stacey und L. F. Wiggins, *Die Einwirkung alkalischer Reagenzien auf 2,3;1,6- und 3,4;1,6-Dianhydro-β-talose. Eine die Konstitution beweisende Synthese von Chondrosamin und anderen Aminozuckerderivaten.* (Vgl. JAMES u. a., Nature 156. [1945.] 308.) Vff. berichten über eine Synth. von *Chondrosamin* aus *2,3;1,6-Dianhydro-β-talose* u. über die Einw. von  $\text{CH}_3\text{ONa}$  auf *1,6-Anhydrotalosederivate*. *2,3;1,6-Dianhydro-β-talose* (I) wurde, wie folgt, erhalten: *3,4-Monoaceton-1,6-anhydro-β-galaktose* wurde in *2-Methansulfonyl-3,4-monoaceton-1,6-anhydro-β-galaktose* übergeführt, die bei milder, saurer Hydrolyse *2-Methansulfonyl-1,6-anhydro-β-galaktose* lieferte. Der *Methansulfonyl*-rest konnte bei Zimmertemp. unter Bldg. von I leicht entfernt werden. *3,4;1,6-Dianhydro-β-talose* (II) wurde nach HANN u. HUDSON (J. Amer. chem. Soc. 64. [1942.] 925) erhalten. Entgegen der Erwartung ergab die Behandlung von I mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  56% *2-Amino-1,6-anhydro-β-galaktose* (IV) in Form des krist. *Hydrochlorids*, während *3-Amino-1,6-anhydro-β-idose* (III) in sehr geringer Ausbeute u. nur als *Acetyl*deriv., *3-Acetamido-2,4-diacetyl-1,6-anhydro-β-idose* (VI), erhalten wurde. Bei Anwendung von  $\text{CH}_3\text{ONa}$  zur Spaltung des *2,3-Anhydrorings* in I entstanden 60% *2-Methyl-1,6-anhydro-β-galaktose* (VII), als *Monoaceton*deriv. (VIII) isoliert, ein *Idosederiv.* in reinem Zustand konnte nicht erhalten werden. Bei der Spaltung des *2,3-Anhydrorings* der *Talosederiv.* durch alkal. Reagenzien übt der *β-1,6-Anhydroring* einen anderen Einfl. aus als die *β-Methylglucosid*gruppe, im ersteren Fall wird das Anion hauptsächlich am  $\text{C}_{(2)}$  u. im zweiten Fall am  $\text{C}_{(3)}$  des Zuckermol. gebunden. Ein klarer Konstitutionsbeweis von III u. IV konnte durch einen Vgl. der Einw. von  $\text{NH}_3$  auf die 2 isomeren *Dianhydride* I u. II erbracht werden, denn bei Spaltung des *2,3-Anhydrorings* in I durch  $\text{NH}_3$  mußten IV u. III, bei der des *3,4-Anhydrorings* in II *4-Amino-1,6-anhydro-β-mannose* (V) u. III entstehen. Die Behandlung von I mit  $\text{NH}_3$  unter Druck mit nachfolgender Hydrolyse mittels  $\text{HCl}$  ergaben das krist. *Hydrochlorid* von IV u. einen Rückstand (III), der nach *Acetylierung* VI vom F. 245—246° lieferte. Diese Verb. wurde auch aus II zusammen mit einem 2. krist. *Hydrochlorid* gebildet, das mit dem von V ident. war u. durch *Acetylierung* in die von VI verschied. *4-Acetamido-2,3-diacetyl-1,6-anhydro-β-mannose* vom F. 180° übergeführt werden konnte. Bei Behandlung von II mit  $\text{CH}_3\text{ONa}$  wurde *4-Methyl-1,6-anhydro-β-mannose* (IX) als *2,3-Monoaceton*deriv. (X) in 60% ig. Ausbeute erhalten. IX war ident. mit der durch *Methylierung* von *2,3-Monoaceton-1,6-anhydro-β-mannose* erhaltenen Substanz. *3-Methyl-1,6-anhydro-β-idose* konnte im Reaktionsgemisch nicht identifiziert werden. Die Isolierung u. Charakterisierung von *2-Amino-1,6-anhydro-β-galaktose* (IV) ermöglichte die Lsg. eines Problems der Kohlenhydratchemie: die genaue Konfiguration des *Chondrosamins*, des im Knorpelgewebe natürlich vorkommenden Aminozuckers. Da *Chondrosamin* bei *Phenylhydrazin*behandlung *Galaktosazon* liefert, besitzt es die Struktur der *2-Aminogalaktose* oder der *2-Aminotalose*. Trifft der erste Fall zu, so muß Hydrolyse des *1,6-Anhydro-*

ringes in IV, eine Spaltung, die ohne Konfigurationsveränderung im Mol. außer am C<sub>(1)</sub> verläuft, Chondrosamin liefern. Diese Hydrolyse wurde mit konz. HCl durchgeführt u. 2-Aminogalaktosehydrochlorid (XI) in guter Ausbeute erhalten,  $[\alpha]_D + 125^\circ \rightarrow + 98^\circ$  (1 Std.), ein mit einer Probe von Chondrosaminhydrochlorid aus Rind erluftröhrenknorpel ident. Wert. Völlige Identität des synthet. Prod. mit Chondrosaminhydrochlorid wurde durch Vgl. der Röntgenstrahlenphotographie erhalten. Außerdem war 2-Acetamido-tetraacetyl- $\beta$ -galaktose aus dem synthet. Material ident. mit  $\beta$ -Pentaacetylchondrosamin. Die Stabilität des 1,6-Anhydringringes in IV ist von Interesse. Für die Hydrolyse mittels wss. Säure wurden drastischere Bedingungen gebraucht, als selbst für methylierte Derivv. von 1,6-Anhydro- $\beta$ -galaktose erforderlich sind, auch die versuchte Acetolyse von IV ergab keine Spaltung des 1,6-Anhydringringes.



Versuche: 2-Methansulfonyl-3,4-monoaceton-1,6-anhydro- $\beta$ -galaktose, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>S, aus 3,4-Monoaceton-1,6-anhydro- $\beta$ -galaktose in Pyridin mit Methansulfonylchlorid. Aus Methanol, F. 156°;  $[\alpha]_D^{15} - 47^\circ$  (Chlf.; c = 1,6). — 2-Methansulfonyl-1,6-anhydro- $\beta$ -galaktose, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>S, aus vorst. Prod. mit 0,5 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Alkohol. Aus A., F. 145°;  $[\alpha]_D^{14} - 11^\circ$  (Methanol; c = 0,9). — 2,3; 1,6-Dianhydro- $\beta$ -talose (I), C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, aus vorst. Prod. in CH<sub>3</sub>OH mit CH<sub>3</sub>ONa (1,5 n Lsg.);  $[\alpha]_D^{18} - 11,5^\circ$ ;  $- 26^\circ$  (3 Std.);  $- 42^\circ$  (16 Std.);  $- 43^\circ$  (18,5 Std.);  $- 47^\circ$  (63 Std.); konstant). Aus Aceton-Ae., F. 132°;  $[\alpha]_D^{20} - 88^\circ$  (W.; c = 0,76). — Ammonolyse von I. 30 Std. bei 100° aus Isopropylalkohol IV, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N, F. 168—170°;  $[\alpha]_D^{18} - 27,5^\circ$  (W.; c = 0,64). Prod. in A. gelöst u. n HCl zugefügt. Aus wss. CH<sub>3</sub>OH Hydrochlorid, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>NCl, F. 215° (Zers.);  $[\alpha]_D^{22} - 15,5^\circ$  (W.; c = 2,2); Ausbeute 56%. — Prüfung des restlichen Sirups. Sirup acetyliert u. Gemisch von 2-Acetamido-3,4-diacetyl-1,6-anhydro- $\beta$ -galaktose, F. u. Misch.-F. mit dem acetylierten Hydrochlorid von IV 206°, u. 3-Acetamido-2,4-diacetyl-1,6-anhydro- $\beta$ -idose (VI), C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>N, F. 246°;  $[\alpha]_D^{22} - 70^\circ$  (Chlf.; c = 0,41), erhalten, getrennt durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol. — 2-Acetamido-3,4-diacetyl-1,6-anhydro- $\beta$ -galaktose, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>N, aus 2-Amino-1,6-anhydro- $\beta$ -galaktosehydrochlorid in Pyridin mit Essigsäureanhydrid. Aus A., F. 207°;  $[\alpha]_D^{12} - 73,5^\circ$  (W.; c = 0,74);  $[\alpha]_D^{22} - 36^\circ$  (Chlf.; c = 0,55). Acetolyse von 2-Amino-1,6-anhydro- $\beta$ -galaktosehydrochlorid mit Essigsäureanhydrid, Eisessig u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ergab aus A. Kristalle, F. u. Misch.-F. mit vorst. Prod. 208°;  $[\alpha]_D^{18} - 74,2^\circ$  (W.; c = 0,3). — 2-Aminogalaktosehydrochlorid (XI), C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>·NCl, aus 2-Amino-1,6-anhydro- $\beta$ -galaktose in 2,2 n HCl. Aus wss. CH<sub>3</sub>OH-Aceton nadelförmige Kristalle,  $[\alpha]_D^{23} + 125^\circ \rightarrow + 98^\circ$  (1 Std.). Die spezif. Drehung stimmt gut mit der von  $\alpha$ -Chondrosaminhydrochlorid überein. — 2-Acetamido-tetraacetyl- $\beta$ -galaktose. Mutterlauge des vorst. Prod. zu Sirup evaporiert u. acetyliert. Aus A.-Chlf., F. u. Misch.-F. mit  $\beta$ -Pentaacetylchondrosamin 238°. — Einw. von NH<sub>3</sub> auf 3,4; 1,6-Dianhydro- $\beta$ -talose (II), 48 Std. im Autoklaven erhitzt. Aus A. prismat. Kristalle von 4-Amino-1,6-anhydro- $\beta$ -mannose-(V)-hydrochlorid, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>NCl, F. 175—180° (Zers.);  $[\alpha]_D^{18} - 100,4^\circ$  (W.; c = 4,56). Aus Mutterlauge Sirup erhalten, acetyliert, aus A. Prismen,  $[\alpha]_D^{20} - 71,1^\circ$  (Chlf.; c = 0,84); F. u. Misch.-F. mit 3-Acetamido-2,4-diacetyl-1,6-anhydro- $\beta$ -idose (VI) 245—246°; Ausbeute 0,75%. — 4-Acetamido-2,3-diacetyl-1,6-anhydro- $\beta$ -mannose,

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>N, aus 4-Amino-1.6-anhydro-β-mannosehydrochlorid mit Essigsäureanhydrid u. geschmolzenem Na-Acetat. Aus A. Büschel von kräftigen Nadeln. F. 180°; [α]<sub>D</sub><sup>15</sup> = -76,0° (Chlf.; c = 0,54). — *Behandlung von 2,3; 1,6-Dianhydro-β-talose (I) mit CH<sub>3</sub>ONa* in wasserfreiem CH<sub>3</sub>OH-Na. Ae.-Extraktion des Reaktionsprod. ergab Sirup A. Ae.-Extraktion des Rückstandes Sirup B. Sirup A lieferte aus Leichtbzn. Kristalle, F. u. Misch.-F. mit 2-Methyl-3,4-monoaceton-1,6-anhydro-β-galaktose 37°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -72° (W.; c = 1,2). Aus Sirup B konnte kein krist. Deriv. erhalten werden. — *Methylierung von 3,4-Monoaceton-1,6-anhydro-β-galaktose* mit CH<sub>3</sub>J u. Ag<sub>2</sub>O (3mal). Aus Leichtbzn. 2-Methyl-3,4-monoaceton-1,6-anhydro-β-galaktose (VIII), C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, F. 37°, [α]<sub>D</sub><sup>15</sup> (W.; c = 2,3). — *Einw. von CH<sub>3</sub>ONa auf 3,4; 1,6-Dianhydro-β-talose. (II)*. Reaktionsprod. mit Leichtbzn. extrahiert, Rückstand ergab Sirup B, aus dem kein krist. Material erhalten werden konnte. Aus Leichtbzn.-Lsg. Sirup A. Aus Ae.-Leichtbzn. Kristalle von 4-Methyl-2,3-monoaceton-1,6-anhydro-β-mannose (X), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -34,4° (Chlf.; c = 1,6); F. u. Misch.-F. mit authent. Probe 53° (J. chem. Soc. [London] 1946. 625—28. Juli, Birmingham, Edgbaston, Univ., A. E. Hills Lab.)

AMELUNG. 3400

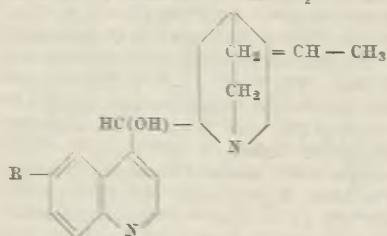
Robert C. Elderfield, *Synthese und Eigenschaften von ungesättigten, mit cardioaktiven Aglykonen verwandten Lactonen*. Es wird ein Überblick gegeben über die Arbeiten des Vf., in denen durch Synth. von Modellsubstanzen gezeigt wurde, daß in dem Lactoning der Verb. der *Digitalis-Strophanthin-Gruppe* die Doppelbindung nicht in β-γ-, sondern in α-β-Stellung angeordnet ist. (Pharmac. Acta Helvetiae 21, 311—17. 28. 12. 1946. New York City, Columbia Univ., Dep. of Chem.)

NITZSCHE. 3450

R. Stuart Tipson, Mary A. Clapp u. Leonard H. Cretcher, *Cinchona-Alkaloide bei Pneumonie*. 11. Mitt. *Einige Äther des Apocupreins*. (10. vgl. J. Amer. chem. Soc. 64, [1942.] 1162). Durch Umsetzung von Apocuprein (I) mit den entsprechenden p-Toluolsulfonsäureestern werden folgende I-Äther dargestellt: *Methoxyäthyl-*, C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 156°, [α]<sub>D</sub><sup>15</sup> = -184° (*Dihydrochlorid*, [α]<sub>D</sub><sup>15</sup> = -223°); *Äthoxyäthyl-*, C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 111—112°, [α]<sub>D</sub><sup>15</sup> = -179° (*Dihydrochlorid*, [α]<sub>D</sub><sup>15</sup> = -220° [*Trihydrat*: -197°]); *n-Propoxyäthyl-*, C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 100—102°, [α]<sub>D</sub><sup>15</sup> = -173° (*Dihydrochlorid*, [α]<sub>D</sub><sup>15</sup> = -213°); *n-Butoxyäthyl-*, C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 98—99°, [α]<sub>D</sub><sup>15</sup> = -165°; *α-Phenyläthoxyäthyl-*, C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 170—171°, [α]<sub>D</sub><sup>15</sup> = -132° (*Dihydrochlorid*, [α]<sub>D</sub><sup>15</sup> = -160°); *β-γ-Isopropylidendioxy-n-propyl-*, C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 186 bis 188°, [α]<sub>D</sub><sup>15</sup> = -169°; *β-γ-Dioxy-n-propyl-* (aus vorst. Verb. durch saure Hydrolyse), C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, amorph, [α]<sub>D</sub><sup>15</sup> = -167° (*Dihydrochlorid*, [α]<sub>D</sub><sup>15</sup> = -218° [*Lihydrat*: -202°]); *Lauryl-*, C<sub>31</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 127°, [α]<sub>D</sub><sup>15</sup> = -145° (*Dihydrochlorid*, [α]<sub>D</sub><sup>15</sup> = -156° [absol. A.] bzw. -129° [0,1 n HCl]). Die benötigten p-Toluolsulfonsäureester sind aus dem entsprechenden A. u. p-Toluol-sulfochlorid in Pyridin erhältlich: *α-Phenyläthoxyäthyl-ester*, C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>S, F. 34 bis 35°; *β-Phenyläthoxyäthyl-ester*, C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>S, F. 39—40°; *β-γ-Isopropylidendioxyäthyl-ester*, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>S, F. 49—50°; *Glycerin-α-ester* (aus vorst. Verb. durch Hydrolyse mit HCl), C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>S, F. 54°. — *α-Phenyläthoxyäthylapocuprein* wird durch HCl noch schneller zu Oxyläthylapocuprein hydrolysiert als Benzyläthylapocuprein (vgl. C. 1938. II. 2270). (Drehungen der Basen in absol. A., der Hydrochloride in W.) (J. Amer. chem. Soc. 65, 1092—94. Juni 1943. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst. of Industrial Res., Dep. of Res. in Pure Chemistry.)

BOIT. 3500

A. G. Renfrew, W. W. Carlson und L. H. Cretcher, *Cinchona-Alkaloide bei Pneumonie*. 12. Mitt. *Derivate des 6'-Aminapocinchonidins*. (11. vgl. vorst. Ref.) Apocuprein wird durch



I R = HO·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·NH  
II R = (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·NH

Erhitzen mit NaHSO<sub>3</sub>-Lsg. u. Äthanolamin bzw. Diäthylaminoäthylamin (160°) in 6'-β-Oxyäthylamino)-apocinchonidin (I), C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> [α]<sub>D</sub><sup>15</sup> = -291° (absol. A.) bzw. 6'-4-β-Diäthylaminoäthylamino)-apocinchonidin (II), C<sub>25</sub>H<sub>31</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, [α]<sub>D</sub><sup>15</sup> = -231° [absol. A.] (*saures d-Camphorat*, C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>ON<sub>2</sub>·C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, [α]<sub>D</sub><sup>15</sup> = -113° [W.]; *saures d-Tartrat*, C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>ON<sub>2</sub>·C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>, [α]<sub>D</sub><sup>15</sup> = -150° [W.]), übergeführt. Die bakteriostat. Wrkg. von I gegen Pneumococcus II ist geringer als die von β-Oxyäthylapocuprein (III), während sich II als unwirksam erweist. I u. III besitzen etwa die gleiche Toxizität (Maus, intraperitoneal), die etwas unter der des Chinins liegt. (J. Amer. chem. Soc. 65, 2309—10. Dez. 1943.)

BOIT. 3500

Walter A. Jacobs und Lyman C. Craig, *Veratrum-Alkaloide*. 15. Mitt. *Über Rubijerin und Isorubijerin*. (14. vgl. CRAIG u. JACOBS, Science 97, [1943.] 122.) Für Rubijerin (I), F. 240—242°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 19,0° (A.) (Isolierung aus den Wurzeln von Veratrum album vgl. Original), wird die Zus. C<sub>27</sub>H<sub>41</sub>O<sub>2</sub>N ermittelt: *Hydrobromid*, C<sub>27</sub>H<sub>43</sub>O<sub>2</sub>N·HBr, F\* 265 bis 270°; *Hydrojodid*, C<sub>27</sub>H<sub>43</sub>O<sub>2</sub>N·HJ, F\* 293—296°. I bildet ein bas. *Diacetyl-Deriv.*,

$C_{31}H_{47}O_4N$ , F\*. 160—163°, wodurch 2 OH-Gruppen u. ein tert.-N-Atom angezeigt werden. I ist katalyt. (PtO<sub>2</sub>) nicht hydrierbar u. bildet keine Acetonylverbindung. Bei der Se-Dehydrierung (340°) werden 2-Äthyl-5-methylpyridin (Pikrat,  $C_8H_{11}N \cdot C_6H_3O_7N_3$ , F\*. 143 bis 144°), ein KW-stoff  $C_{18}H_{16}$  (II), F\*. 74—77° (Pikrat,  $C_{18}H_{16} \cdot C_6H_3O_7N_3$ , F\*. 131 bis 132°; Trinitrobenzolatl,  $C_{18}H_{16} \cdot C_6H_3O_6N_3$ , F\*. 144—145°), u. ein Phenol  $C_{18}H_{16}O$ , F\*. 136 bis 138°, erhalten. II ist nach seiner Zus. u. dem UV-Spektr. ein Methylyclopenteno-phenanthren. — Als Begleiter des I wird ein mit diesem isomeres Alkaloid *Isorubijervin*,  $C_{27}H_{43}O_2N$ , F. 235—237° bzw. 215—217° (mit Kristall.-A.),  $[\alpha]_D^{25} + 6.5^\circ$  (absol. A.), aufgefunden; *Hydrobromid*,  $C_{27}H_{43}O_2N \cdot HBr$ , F. 290—295°. (Die mit einem Stern gek. FF. sind korr. Mikro-FF.) (J. biol. Chemistry 148. 41—50. April 1943. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.)

Boit. 3500

Walter A. Jacobs und Lyman C. Craig, *Veratrum-Alkaloide*. 16. Mitt. Die Formel von *Jervin*. (15. vgl. vorst. Ref.) Die Formel von *Jervin* (I), F. 237—238°,  $[\alpha]_D^{25} - 147^\circ$  (A.), wird auf Grund neuer Analysen in  $C_{27}H_{39}O_3N$  abgeändert; *Hydrochlorid*,  $C_{27}H_{39}O_3N \cdot HCl$ , F\*. 330—334° (Zers.); *Hydrojodid*,  $C_{27}H_{39}O_3N \cdot HJ$ , F\*. 302—305°; *Nitrosoderivat*,  $C_{27}H_{38}O_4N_2$ , F. 250—253°; *N-Acetylderiv.*,  $C_{29}H_{41}O_4N$ , F. 224—225°; *O,N-Diacetylderiv.*,  $C_{31}H_{45}O_5N$ , F. 154—163°. Na in sd. Butanol red. I zu *Tetrahydrojervin* (II),  $C_{27}H_{43}O_3N$ , F\*. 227—229°, während bei der katalyt. Hydrierung (PtO<sub>2</sub> in Essigsäure) ein Gemisch von II-Isomeren entsteht, aus dem eine Verb., F. 210—212°, u. eine Verb., F. 228—232°, isoliert werden. Die ZEREWITINOFF-Best. von I u. den II-Isomeren zeigt bei 25° 2, bei 95° 4 akt. H-Atome an. — Pseudojervin ist wahrscheinlich ein I-Hexosid. (Die mit einem Stern gek. FF. sind korr. Mikro-FF.) (J. biol. Chemistry 148. 51—55. April 1943.)

Boit. 3500

Lyman C. Craig und Walter A. Jacobs, *Veratrum-Alkaloide*. 17. Mitt. Über *Germin*. Formel und Abbau. (16. vgl. vorst. Ref.) *Germin* (I; vgl. POETHKE, C. 1938. II. 1780), welches sich aus der amorphen Alkaloidfraktion von *Veratrum* album nach Verseifung als schwerlös. Chlf.-Verb. abscheiden läßt, ist nach neueren Analysen isomer mit *Cevin* (II),  $C_{27}H_{33}O_8N$ ; aus  $CH_3OH$  krist. es als  $C_{27}H_{43}O_8N \cdot 2 CH_3OH$ , F\*.  $\sim 220^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{25} + 5,0^\circ$  (A.). I u. II besitzen 8 akt. H-Atome, die offenbar 8 OH-Gruppen entsprechen. Von diesen sind in I 2 benachbart oder nur durch 1 C-Atom getrennt, da I (aber nicht II) eine *Acetonylverb.*,  $C_{30}H_{47}O_8N$ , F. 235—239° (Zers.), bildet (*Hydrochlorid*,  $C_{30}H_{47}O_8N \cdot HCl$ , F. 275° [Zers.]), die noch 6 akt. H-Atome enthält. I liefert bei der Se-Dehydrierung (340°)  $\beta$ -*Picolin* (Pikrat,  $C_6H_7N \cdot C_6H_3O_7N_3$ , F\*. 145—149°), 2-Äthyl-5-methylpyridin (Pikrat,  $C_8H_{11}N \cdot C_6H_3O_7N_3$ , F\*. 143° u. 150—151°), einen KW-stoff  $C_{18}H_{18}$  (F\*. 160—167°), *Cevanthrol* ( $C_{17}H_{16}O$ , F\*. 193—196°) u. *Cevanthridin* ( $C_{25}H_{27}N$ , F\*. 210—213°), also die gleichen oder ähnliche Prodd. wie II. Bei der Oxydation von I mit CrO<sub>3</sub> in verd.  $H_2SO_4$  entsteht die gleiche *Hexantetracarbonsäure* (*Tetramethylester*,  $C_{14}H_{22}O_8$ , F\*. 63—64°,  $[\alpha]_D^{25} + 21^\circ$  [ $CH_3OH$ ]) wie aus II (vgl. CRAIG u. JACOBS, C. 1942. I. 3098), aber nicht die *Decevin-säure*-Vorstufe. — Aus der Mutterlauge von I wird ein *Isogermin*,  $C_{27}H_{43}O_8N$ , F.  $\sim 250$  bis 260°,  $[\alpha]_D^{25} - 46,5^\circ$  (A.), isoliert. (Nachtrag.) Das von POETHKE (l. c.) durch Hydrolyse von *Protoveratrin* gewonnene Alkamin *Protoverin* (III), nunmehr in krist. Form erhalten, hat die Zus.  $C_{27}H_{43}O_9N$  u. läßt sich zu einer *Dihydroverb.*,  $C_{27}H_{45}O_9N$ , red.; I liefert analog ein *Lihydrogermin*,  $C_{27}H_{45}O_8N$ . I, II u. III müssen demnach hexacycl. Basen sein. (Die mit einem Stern gek. FF. sind korr. Mikro-FF.) (J. biol. Chemistry 148. 57—66. April 1943.)

Boit. 3500

Léo Marion und Richard H. F. Manske, *Lycopodium-Alkaloide*. 4. Mitt. *Lycopodium tristachyum* Pursh. (3. vgl. MANSKE u. MARION, Canad. J. Res., Sect. B 21. [1943.] 92.) Aus *Lycopodium tristachyum* (gesammelt am Ottawa) werden neben dem Hauptalkaloid *Lycopodin* (F. 116°; *Perchlorat*, F. 279°) u. wenig *Nicotin* (*Dipikrat*, F. 226°) drei neue Alkaloide isoliert; *Alkaloide L 13* (auch in *L. obscurum* vorkommend; *Perchlorat*,  $C_{16}H_{23}ON \cdot HClO_4$ , F. 274°), *Alkaloid L 14* (*Perchlorat*,  $C_{16}H_{23}N \cdot HClO_4$ , F. 238°) u. *Alkaloid L 15* (*Perchlorat*,  $C_{20}H_{31}O_4N \cdot HClO_4$ , F. 231°). (Alle FF. korr.) (Canad. J. Res., Sect. B 22. 1—4. Jan. 1944. Ottawa, Canada, Nat. Res. Labors., Div. of Chem.)

Boit. 3500

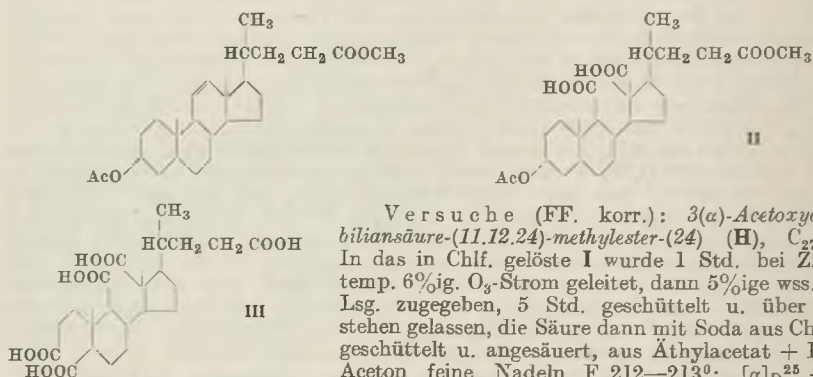
Richard H. F. Manske und Léo Marion, *Lycopodium-Alkaloide*. 5. Mitt. *Lycopodium obscurum* L. (4. vgl. vorst. Ref.) Aus *Lycopodium obscurum* var. *dendroideum* (Michx.) D. C. Eaton vom linken Ufer des Ottawa werden isoliert: *Lycopodin* (Hauptalkaloid; *Perchlorat*, F. 281°), *Obscurin* (*Alkaloid L 6*, F. 282°; vgl. Canad. J. Res., Sect. B 21. [1943.] 92), *Alkaloid L 13* (*Perchlorat*,  $C_{16}H_{23}ON \cdot HClO_4$ , F. 272°; vgl. vorst. Ref.), *Alkaloid L 16* (*Perchlorat*,  $C_{16}H_{22}ON \cdot HClO_4$ , F. 221°) u. *Alkaloid L 17* (*Perchlorat*,  $C_{15}H_{27}O_3N \cdot HClO_4$ , F. 296° [Zers.]). *Nicotin* ist höchstens in Spuren anwesend. — Die Analysenzahlen für *Sauroxin* (vgl. DEULOFEU u. DE LANGHE, C. 1943. II. 35) stimmen auf  $C_{16}H_{24}ON_2$  besser als auf  $C_{17}H_{26}ON_2$ . (Alle FF. korr.) (Canad. J. Res., Sect. B. 22. 53—55. Mai 1944.)

Boit. 3500

**René Tixier**, *Beitrag zur Untersuchung des Methylesters von Biliverdin IXa*. I. Mitt. Unreiner *Biliverdin IXa-methylester* (I) kann durch Adsorption seiner  $\text{CHCl}_3$ -Ae. (1:1)-Lsg. an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Eluieren mit  $\text{CHCl}_3$ , erneutes Chromatographieren der blauen Fraktion aus Essigester-Ae. (1:4) in krist. Form erhalten werden; F. 216—217° (aus  $\text{CHCl}_3 + \text{CH}_2\text{OH}$ ). Die Meth. eignet sich bes. zur Isolierung der natürlichen Biliverdine. Das UV-Absorptionsspekt. von I ermöglicht dessen Differenzierung gegenüber den *Methylestern* (II) von *Glaucobilin* u. *Pterobilin*. Die Hauptbande von I ( $\lambda_{\text{max}} = 384 \text{ m}\mu$ ) ist gegenüber der von II (363  $\text{m}\mu$ ) ins langwelligere Gebiet verschoben. Angabe der I-Absorptionskurve (neutrale Lsg.) im Sichtbaren. (Bull. Soc. Chim. biol. 27. 621—26. Okt./Dez. 1945. Labor. de Chim. du Muséum.) K. MAIER. 3550

**René Tixier**, *Beitrag zur Untersuchung des Biliverdinmethylesters der Schalen von Emueiern*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Der blaue Farbstoff (I) der Schale des Emueis wurde als *Methylester* krist. erhalten u. als *Methylester* von *Biliverdin IXa* identifiziert. Die Reinigung erfolgte durch Chromatographieren der  $\text{CHCl}_3$ -Lsg. des Rohesters an aktiviertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nochmalige Trennung der blauen Fraktion aus  $\text{CHCl}_3$ -Ae. (1:4) an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u. Elution mit Essigester-Ae. (1:1). Außer I wurde noch ein gelber Farbstoff nachgewiesen, der bei der Oxydation in Biliverdin übergeht u. wahrscheinlich mit *Biliverdin* identisch ist. (Bull. Soc. Chim. biol. 27. 627—31. Okt./Dez. 1945.) K. MAIER. 3550

**T. F. Gallagher**, *Partialsynthese von Verbindungen, die mit den Nebennierenrindenhormonen verwandt sind*. 1. Mitt. Die Struktur der  $\Delta^{11}$ -Lithocholensäure. Durch Ozonolyse u. nachfolgende Oxydation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  entsteht aus dem Acetat des  $\Delta^{11}$ -Lithocholensäuremethylesters (I) der *3(a)-Acetoxydesoxybiliansäure-(11.12.24)-methylester-(24)* (II), dessen Konst. durch Abbau zur bekannten *Choloïdänsäure* [III; 3 4.11 12-*Cholanpentasäure*-(3.4.11.12.24)] bewiesen wurde.



Versuche (FF. korr.): *3(a)-Acetoxydesoxybiliansäure-(11.12.24)-methylester-(24)* (II),  $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_8$ . In das in Chlf. gelöste I wurde 1 Std. bei Zimmertemp. 6%ig.  $\text{O}_3$ -Strom geleitet, dann 5%ige wss.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lsg. zugegeben, 5 Std. geschüttelt u. über Nacht stehen gelassen, die Säure dann mit Soda aus Chlf. ausgeschüttelt u. angesäuert, aus Äthylacetat + PÄe. u. Aceton feine Nadeln, F. 212—213°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 51,5^{\circ}$  (Chlf.). — *3(a)-Oxydesoxybiliansäure-(11.12.24)*,  $\text{C}_{24}$

$\text{H}_{38}\text{O}_7$ , durch Verseifung von II mit 2 n NaOH (30 Min. bei Zimmertemp.) u. Ae.-Extraktion, nach Dest. Öl, das mit Äthylacetat krist., aus Ae. + Äthylacetat Nadeln, F. 259 bis 262°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{27} + 53,5^{\circ}$  (absol. A.). — *Choloïdänsäure* (III), aus II durch Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,40) in der Wärme, aus verd. Essigsäure Kristalle, F. 314°; Misch-F. mit III (vom ungenaueren F. 311°) aus Dehydrodesoxycholsäure keine Depression. (J. biol. Chemistry 162. 491—93. März 1946. Chicago, Univ., Dep. of Biochemistry.)

H. SCHEUREN. 3750

**T. F. Gallagher und William P. Long**, *Partialsynthese von Verbindungen, die mit den Nebennierenrindenhormonen verwandt sind*. 2. Mitt. Einige Reaktionen eines Epoxyds der  $\Delta^{11}$ -Lithocholensäure. (1. vgl. vorst. Ref.) Vff. beweisen die  $\alpha$ -Konfiguration des 11.12-Epoxyds (I) aus  $\Delta^{11}$ -Lithocholensäure. Es bildet mit HBr *3(a)-12(a)-Lioxy-11(5)-bromcholan Säure* (II) u. mit Eisessig in Ggw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die 3 Verbindungen *3(a)-12-Lioxy- $\Delta^{11}$ -cholan Säure* (IV), *3(a)-12(a)-Lioxy-11(5)-acetoxycholan Säure* (V) u. *3(a)-Acetoxy-11.12-diketocholensäuremethylester* (VI).

Versuche: *3(a)-Acetoxy-11.12-epoxycholan Säuremethylester* (Esteracetat von I),  $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_5$ , aus *3(a)-Acetoxy- $\Delta^{11}$ -cholan Säuremethylester* (F. 118—120°) in Chlf.-Lsg. mit überschüssiger Perbenzoesäure bei Zimmertemp., aus Aceton Prismen, F. 145°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{21} + 57^{\circ}$  (Aceton oder Essigsäure);  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} + 26^{\circ}$  (Toluol). — *3(a)-Oxy-11.12-epoxycholan Säure* (I)-*Methylester*, analog aus *3(a)-Oxy- $\Delta^{11}$ -cholan Säuremethylester*, aus PÄe. u. verd. Methanol Platten, F. 101—103°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{21} + 44^{\circ}$  (Aceton oder Essigsäure);  $+12^{\circ}$  (Toluol). — *3(a)-Oxy-11.12-epoxycholan Säure* (I), durch Verseifung vorst. Prodd. mit wss.-alkoh. KOH



bei Zimmertemp., aus Äthylacetat + PAe. Nadeln, F. 164—165°;  $[\alpha]_D^{25} + 44^\circ$  (Essigsäure); +40,2° (Aceton oder A.); +20,5° (Toluol). — 3( $\alpha$ -Acetoxy-11( $\beta$ -brom-12( $\alpha$ -oxycholansäuremethylester (Esteracetat von II), C<sub>27</sub>H<sub>43</sub>O<sub>8</sub>Br, 0,72 n HBr in Aceton wird zum Esteracetat von I gegeben, bei Zimmertemp.  $\frac{1}{4}$  Std. stehen gelassen, dann mit viel Ae. u. W. gewaschen, aus Ae. + PAe. Prismen, F. 137,5—139°;  $[\alpha]_D^{22} + 54,2^\circ$  (absol. A.). — 3( $\alpha$ -12( $\alpha$ -Dioxy-11( $\beta$ -bromcholansäure (II), C<sub>24</sub>H<sub>39</sub>O<sub>4</sub>Br, aus I analog, aus Ae. + PAe. (90—100°) u. 4maliger Kristallisation aus Äthylacetat + PAe. Prismen, F. 142,5°;  $[\alpha]_D^{21} + 54,2^\circ$  (absol. A.). — 3( $\alpha$ -Acetoxy-11( $\beta$ -brom-12-ketocholansäuremethylester (III), C<sub>27</sub>H<sub>41</sub>O<sub>8</sub>Br, aus dem Esteracetat von II durch Oxydation mit CrO<sub>3</sub>-Eisessig nach der üblichen Meth., aus Äthylacetat + PAe. Nadeln, F. 162—164°;  $[\alpha]_D^{20} + 41,4^\circ$  (absol. A.). — 3( $\alpha$ -Acetoxy-12-ketocholansäuremethylester, durch Zn-Staub-Red. von III in Eisessig, F. 145—147° (verd. A.). Rk. von I, ihres Esters u. Esteracetats in Aceton mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ergab unter Mutarotation (Diagramm s. Original) nicht krist. ungesätt. Prodd., das Esteracetat mit HBr in Eisessig über das Bromhydrin II durch CrO<sub>3</sub>-Oxydation III, sowie mit wenig H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Eisessig nach  $3\frac{1}{2}$ std. Stehen bei Raumtemp., Ausschütteln mit Ae., Lösen des Rückstandes in Bzl.-PAe. u. Chromatographieren an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mehrere Fraktionen: aus der 1. Fraktion nach Verseifung mit alkoh. NaOH 3( $\alpha$ -12-Dioxy- $\Delta^{9,11}$ -cholansäure (IV), C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>, aus Äthylacetat + PAe. Kristalle, nach Sintern bei 149° F. 178—184°;  $[\alpha]_D^{22} + 99,3^\circ$ . Aus weiteren Fraktionen obigen Chromatogramms nach Verseifung 3( $\alpha$ -12( $\alpha$ -Dioxy-11( $\beta$ -acetoxycholansäure (V), C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>O<sub>6</sub>, F. 232—233° (Essigester-PAe.);  $[\alpha]_D^{20} + 52^\circ$  (95%ig. A.). Die letzten Fraktionen ergaben nach CrO<sub>3</sub>-Eisessig-Oxydation 3( $\alpha$ -Acetoxy-11,12-diketocholansäuremethylester (VI), C<sub>27</sub>H<sub>40</sub>O<sub>8</sub>, F. 197 bis 198° (Essigester-PAe.);  $[\alpha]_D^{21} + 129^\circ$  (Essigester). (J. biol. Chemistry 162, 495—509. März 1946.)

H. SCHEURLEN, 3750

Saburo Hunabasi und Kimiyo Miti, *Pantothensäure*. 1. Mitt. *Kristallisiertes dl- und d(+)-Calciumpantothenat und deren Synthese*. Aus d(-) bzw. dl- $\alpha$ -Oxy- $\beta$ , $\beta$ -dimethyl- $\gamma$ -butyrolacton u. dem Ca-Salz des  $\beta$ -Alanins wurden durch 2tägiges Stehenlassen äquivalente Mengen in CH<sub>3</sub>OH bei Zimmertemp. die Ca-Salze der d(-) bzw. dl-Pantothensäure synthetisiert. Das dl-Salz krist. aus CH<sub>3</sub>OH in Säulen mit 1 Mol. Kristallmethanol, ohne bestimmten F. Das d(+)-Salz krist. in Platten mit Kristall-Lösungsm., F. 153,5—154,0°,  $[\alpha]_D^{14} + 26 \pm 1,6^\circ$  (c = 0,95 in W.). Beide Salze sind an Albinoratten voll wirksam. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 40, 1136—39. Juli 1943. Bull. Inst. phys. chem. Res. [Abstr.] 22, 34—35. Juli 1943. [Orig.: engl.] K. F. MÜLLER, 3800

Morris M. Graff, *Synthese des Monosäurechlorids und von Monoalkylestern des Additionsproduktes von Maleinsäureanhydrid an l-Pimarsäure*. Abietinsäure u. l-Pimarsäure geben das gleiche Maleinsäureanhydridaddukt (I). Vf. stellte auf drei verschied. Wegen Alkylester der C<sub>(1)</sub>-Carboxylgruppe von I dar u. zwar: (1) Veresterung von Abietinsäure mit dem jeweiligen A. u. anschließende Anlagerung von Maleinsäureanhydrid, (2) Rk. von I (aus l-Pimarsäure) mit einem A. in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. (3) Überführung von I (aus l-Pimarsäure) ins Chlorid u. anschließende Umsetzung des Säurechlorids mit Alkohol. (3) ist der bequemste Weg. Die nach (1) u. (3) gewonnenen Äthylester waren ident., wodurch bewiesen wird, daß PCl<sub>3</sub> nur das C<sub>(1)</sub>-Carboxyl ins Säurechlorid verwandelt u. die Anhydridbindung unberührt läßt.

Versuche (FF. korr.): I, C<sub>24</sub>H<sub>31</sub>O<sub>5</sub>, durch Schmelzen des Harzes mit Maleinsäureanhydrid oder durch Vereinigung einer konz. Acetonlsg. von Maleinsäureanhydrid u. einer n-Pentanolsg. des Harzes bei 25°; F. 228—230°. *Monosäurechlorid*; PCl<sub>3</sub> u. I 20 Std. bei Zimmertemp. aufbewahrt, die krist. M. abgetrennt u. mit Ae. gewaschen; F. 165°. — Folgende Ester von I wurden dargestellt: *Methylester*, F. 216—217°;  $[\alpha]_D - 28,9^\circ$  (in Chlf.). — *Äthylester*, F. 154,5—155,5°;  $[\alpha]_D - 31,6^\circ$ . — *n-Propylester*, F. 146—147°;  $[\alpha]_D - 31,9^\circ$ . — *n-Butylester*, F. 144,5—145,5°;  $[\alpha]_D - 31,2^\circ$ . (J. Amer. chem. Soc. 68, 1937—38. Okt. 1946. Naval Stores Res. Div., U. S. Dep. of Agriculture.) NEZEL, 3950

Bror Holmberg, *Über Fichtenlignin*. (Vortrag.) Übersicht über die Arbeiten des Vf. zur Isolierung u. Konstitutionsermittlung des Lignins, hauptsächlich mittels Thioglykolsäure u. anderen Mercaptosäuren, sowie in diesem Zusammenhang angestellte Modellversuche. — Von allen Vorschlägen zur Formulierung des Fichtenlignins hält Vf. die Guajacylglycerin-Formel für die den Erfahrungen, wenn auch nicht vollkommen, entsprechende am besten. (Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja 54, 124—40. 1945.)

BECKMANN, 3950

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

P. Girard und P. Abadie, *Hoch- und Niederfrequenzspektren micellarer Lösungen*. Es wird gezeigt, daß die Kurven, die die Veränderungen der Tangente des Verlustwinkels als Funktion der Wellenlänge darstellen, wobei die Größe der Veränderung so groß wie mög-

lich ist, die Grundlagen eines Spektralverf. sind, das über die Konst. der Stoffe neue Aufschlüsse gibt. Diese Spektralkurven klären im Falle kristalloider Lsgg. über Form u. Bau der Moll. auf u. geben unmittelbar Aufschluß über die gegenseitige Einw. von Moll. verschied. Art. Ferner unterrichten sie im Falle koll. Lsgg. über die jeden Stoff kennzeichnende polare Struktur u. die Beziehungen zwischen dieser Struktur u. den physikal. Eigenschaften. Schließlich gestatten sie eine Analyse physikal.-chem. Vorgänge. Im einzelnen werden auf diese Weise untersucht: Kautschuk, Vulkanisierung, Nitro- u. Acetylcellulose, Stärke u. Glykogen, freies u. gebundenes Wasser. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 42. 73—91. 1945.)

WESLY. 4000

J. Guastalla, *Untersuchung polymerisierter Stoffe mit Hilfe der Oberflächentechnik*. Die monomol. Schichten liegen in großen Verdünnungen in Form von Oberflächengasen vor, die dem MARIOTTESchen Gesetz in einem mehr oder weniger verbreiteten Konzentrationsgebiet oder an der Verdünnungsgrenze (Myristinsäure) gehorchen. Die Abweichungen von diesem Gesetz werden an den auf angesäuertem W. sehr beständigen Myristinsäurefilmen untersucht u. in Formeln ausgedrückt. Das Mol.-Gew. ergibt sich bei 17° aus der Formel:  $M = 2,42 \cdot 10^6 \cdot \text{Grenzwert } c/p$ , wobei die Konz.  $c$  in  $\text{mg}/\text{m}^2$  u. die Oberflächenspannung  $p$  in Millidyn/cm gemessen werden. Es ist versucht worden, mit Hilfe der Oberflächentechnik das Mol.-Gew. natürlicher u. polymerisierter Harze zu bestimmen. Diese Stoffe breiten sich nicht freiwillig auf dem W. aus u. benötigen dazu Lsgg. u. ein flüchtiges Lösungsm.; die erhaltenen Filme sind nicht völlig beständig, u. die Oberflächenspannung fällt mit der Zeit. Die angewandte Technik besteht darin, bei der Zeit Null die Werte der Oberflächenspannung, deren Sinken vom Augenblick der völligen Verdampfung des Lösungsm. verfolgt wird, zu extrapolieren. Die für die verschied. untersuchten Stoffe erhaltenen Werte der  $p$ ,  $c$ -Kurven decken sich. Die Best. des Grenzwerts von  $c/p$  erfolgt durch Extrapolieren oder geometr. Konstruktion. Die Mol.-Gew. der untersuchten Proben bewegen sich zwischen 1000 u. 2200. Die Unters. der *Polyvinylchloride* läßt keine genaue Beziehung zwischen der angewandten Menge Lsg. u. der Ausbreitung des Films bei gegebenem Druck erkennen; die gefundenen Werte (40000 bis 150000) entsprechen jedoch der erwarteten Größenordnung. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 43. 184 bis 185. 1946.)

WESLY. 4000

P. L. Nichols jr., A. N. Wrigley und E. Yanovsky, *Kohlenhydratalylester*. 5. Mitt. *Darstellung und Polymerisation von  $\beta$ -Methyläthern*. (Vgl. hierzu J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 46 u. früher.) Vff. berichten über die Darst. von  $\beta$ -Methyläthern von *Saccharose*, *D-Mannit*, *D-Sorbit*, *Pentaerythrit*, *Lipentaerythrit*, *Glycerin* u. *Äthylenglykol*, ihre Oxydation u. Polymerisation u. den Vgl. mit den entsprechenden Allyläthern. Als Vergleichsmaterial wurde *Allyldipentaerythrit* dargestellt. Wie die Allyläther, absorbieren auch die Methyläther meßbare Mengen  $\text{O}_2$  während der Polymerisation in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre zu einem unlösl., unschmelzbaren Harz. Der oxydative Angriff erfolgt auch bis zu einer gewissen Ausdehnung auf das  $\alpha$ -Methylen-C-Atom der Methallylgruppe, wie die Bldg. von *Methacrolein*, als *2,4-Linitrophenylhydrazon* identifiziert, beweist. Zur Best. des absorbierten  $\text{O}_2$  fanden 2 Methoden Anwendung. Für relativ geringe Mengen wurde der *Barcroft-Warburg*-App. benutzt. Für Gele wurde der % Geh. an C bestimmt u. daraus der addierte  $\text{O}_2$  berechnet. (Fig. u. Tabelle s. Original.) *Co-Naphtenat* beschleunigt die Oxydationsgeschwindigkeit. Durch Addition von 0,143 g 30%ig. wss. NaOH zu 0,929 g Äther wird die Oxydation verlangsamt. 2%ig. *Triäthylentetramin*-Lsg. verhindert die Oxydation vollständig. Andere wirksame Hinderungsmittel von Oxydation u. Polymerisation sind *Hydrochinon* u. *tert.-Butylbrenzcatechin*. In 1%ig. Konz. reduzierte das erstere die Oxydationsgeschwindigkeit von Allyl- u. Methallylpentaerythrit von 74 u. 93 mg auf 2,0 u. 2,3, *tert.-Butylbrenzcatechin* reduzierte sie von 74 auf 8,7 u. von 93 auf 2,7 mg. Wie die entsprechenden Allyläther polymerisierten sich die Methallylverb. in Gegw. von  $\text{O}_2$  zu transparenten, farblosen, unlösl., unschmelzbaren Harzen. In Ggw. von *Co-Naphtenat* sind die Gelierzeiten für die entsprechenden Allyl- u. Methallyläther fast die gleichen, während die Methallyläther ohne den Katalysator viel langsamer gelieren. Wie bei den Allyläthern wurde die Polymerisation von Methallyläthern nicht durch die Ggw. geringer Mengen Benzolperoxyd katalysiert. Sogar 5% Benzoylperoxyd bewirkten nur eine geringe Geschwindigkeitserhöhung. Allyl- u. Methallyläther gelieren jedoch leicht, wenn größere Mengen (15% oder mehr) Benzoylperoxyd zu den auf 97° erhitzten Äthern zugefügt werden. Bei 7std. Durchleiten von  $\text{O}_2$  durch Methallylmannit u. Allylpentaerythrit bei 80° wurden bei ersterem nur 0,75% Peroxyd (jodometr. Titration) u. 0,28% Epoxyd, bei letzterem 1,60% Peroxyd u. 0,25% Epoxyd erhalten.

Versuche: Methallylierung. A) Partielle Verätherung mit Methallylbromid u. 50%ig. Alkali. B) Vollständige Verätherung wurde durch Rk. mit Na zum Alkoholat u. weitere Behandlung mit Methallylbromid bewirkt. — *Methallyl-D-mannit*, Ausbeute 54%, *Hexamethylmannit*,  $Kp_0$  173—174°. — *Methallyl-D-sorbit*, Ausbeute 83%, teil-

weise methallyliertes Prod., Kp.<sub>0</sub>, 189—193° (4,8 Äthergruppen), Wiederholung von A ergab 79% eines Prod. mit 5,4 Äthergruppen. — *Hexamethallyl-D-sorbit*, nach B dargestellt. — *Methallylpentaerythrit*, nach A 80% eines Prod. mit 3,0 Methallylgruppen erhalten, Kp.<sub>0</sub>, 135—140°. Wiederholung von A lieferte 85% eines Prod. mit 3,3 Gruppen. B ergab *Tetramethallylpentaerythrit*. — *Methallyldipentaerythrit*. Behandlung A ergab 63% eines Prod. mit 4,6 Methallylgruppen, Kp.<sub>0</sub>, 200—205°, Behandlung B mit der 4fachen Menge Methallylbromid u. Alkali lieferte 74% mit 5,4 Methallylgruppen. Nach B wurden 57% *Hexamethallyldipentaerythrit* erhalten. *Methallylsaccharose*, nach A wurden 70% eines Prod. mit 6,3 Methallylgruppen gewonnen. Bei Anwendung der 3—10fachen Menge Methallylbromid entstand ein Prod. mit 7,5 Methallylgruppen. Nach Reinigung: 54,5% Methallyl;  $n_D^{20}$  1,4835;  $D_4^{20}$  1,0303;  $[\alpha]_D^{25}$  +42,1. — *Methallylglycerin*. Durch tropfenweises Hinzufügen von 50%ig. NaOH zu einer Mischung von Glycerin u. Methallylbromid wurden 33% eines Glycerins mit 2,8 Methallylgruppen gewonnen. Ist. Erhitzen mit überschüssigem Na auf 100° u. Dest. ergab 64% *Trimethallylglycerin*. — *Methallylthylenglykol*. Behandlung wie bei Glycerin ergab 34% eines Prod. mit 1,9 Methallylgruppen, Kp.<sub>0</sub>, 48—50°. B lieferte 70% *Dimethallylthylenglykol*. — *Methallylstärke*. Kartoffelstärke, 3mal mit stöchiometr. äquivalenten Mengen Methallylbromid u. 50%ig. NaOH in Methyläthylketon behandelt, ergab ein Prod. mit 43,7% Methallyl u. 2,25 Methallylgruppen. — *Allyldipentaerythrit*. Nach A wurden 59% eines Prod. mit 4,6 Allylgruppen erhalten, Kp.<sub>0</sub>, 1,74°. B ergab 67% *Hexaallyldipentaerythrit*, Kp.<sub>1</sub> 184—186°;  $n_D^{20}$  1,4679;  $D_4^{20}$  0,9777; Mol.-Refr. 140,03; Allyl 49,9% für C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>O<sub>7</sub>. — Isolierung von Methacrolein als Nebenprod. der Oxydation von Methallylthern, wie bei Acrolein. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, aus Xylol, F. u. Misch.-F. mit authent. Prod. 205,5—206°. — *Methallylbromid*, aus Methallylchlorid u. NaBr in absol. Methanol. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2020—22. Okt. 1946.)

AMELUNG. 4010

Giffin D. Jones, *Die Polymerisation von Homologen des Äthylenimins*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1946. I. 2070.) Es wird gezeigt, daß bei der Polymerisation des *2,2-Dimethyläthylenimins* (II) eine Aufspaltung der Bindung zwischen dem N u. dem prim. C-Atom stattfindet. Das Dimere II, *N*-[ $\beta$ -Aminoisobutyl]-*2,2*-dimethyläthylenimin (XIII) u. das hydrolysierte Dimere II, *2*-[ $\beta$ -Aminoisobutylamino]-*2*-methylpropanol-(1) (X) wurden isoliert u. durch Synth. identifiziert. Mehrere Alkylenimine wurden dargestellt u. ihre Polymerisationsfähigkeiten miteinander verglichen; nur diejenigen, welche einen dreigliedrigen Ring mit mindestens einem prim. C-Atom besitzen, polymerisieren leicht. *Trimethylenimin* (VIII) u. *Cyclopropylamin* (IX) wurden zum Vgl. herangezogen. Aus den Befunden schließt Vf., daß der vorgeschlagene Inversionsmechanismus (vgl. 1. Mitt. 1. c.) auch auf die Homologen des Äthylenimins (I) anwendbar ist.

Versuche: Folgende Monomeren wurden nach der Meth. von WENKER (J. Amer. chem. Soc. 57. [1935.] 2328) dargestellt: *Äthylenimin* (I), aus Äthanolamin, Kp. 55—60°,  $n_D^{25}$  1,4123; (Ausbeute) 32%. — *2,2-Dimethyläthylenimin* (II), aus 2-Amino-2-methylpropanol-(1), Kp. 69—70°,  $n_D^{25}$  1,4050; 68%. — *Propylenimin*-(1,2) (III), aus Isopropanolamin, Kp. 63—64°,  $n_D^{25}$  1,4095. — *Butylenimin*-(1,2) (IV), aus 2-Aminobutanol-(1), Kp. 88—89°,  $n_D^{25}$  1,4165; 46%. — *3-Aminobutanol*-(2), 1) aus 3-Nitrobutanol-(2) [dargestellt nach HASS u. VANDERBILT (Ind. Engng. Chem. 32. [1940.] 34), Kp.<sub>3</sub> 74—76°,  $n_D^{20}$  1,4420; 77%] durch Hydrolierung mit Pt.-Oxyd bei niedrigem Druck in 50%ig. Ausbeute (mit Ni u. hohem Druck nur 30%), höher siedendes, Kp.<sub>185</sub> 116—119°,  $n_D^{25}$  1,4445; *Oxalat*, C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus A., F. 211—212°; *saures Oxalat*, F. 164—165°; *tiefer siedendes*, Kp.<sub>185</sub> 85—105°,  $n_D^{25}$  1,4425; *Oxalat*, C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, F. 199—200° (Misch.-F. beider liegt intermediär); *saures Oxalat*, F. 135—145°; 2) aus techn. Mesobutanediol-(2,3) nach ADAMS u. LEFFLER (J. Amer. chem. Soc. 59. [1937.] 2252) mit HCl unter Bldg. von *2,3-Dichlorbutan* (57%), dessen Überführung in *2,3-Butylenchlorhydrin* [Kp.<sub>30</sub> 52—54°,  $D_4^{25}$  1,0602 (*erythro*-*2,3-Butylenchlorhydrin*  $D_4^{25}$  1,0610); 15%] u. *2,3-Butylenoxyd* [Kp. 53—55°,  $D_4^{25}$  0,8008 (*trans*-*2,3-Butylenoxyd*  $D_4^{25}$  0,8053); 55%] u. dessen Behandlung mit wss. NH<sub>3</sub>, Kp. 150—160°,  $n_D^{25}$  1,4435; 5%. *trans-Butylenimin*-(2,3) (V), aus dem höher siedenden Aminobutanol nach WENKER (l. c.), Kp. 76—77°,  $n_D^{25}$  1,4105; 30%; daneben vermutlich *dl-Butylenimin*-(2,3), Kp. 65—76°,  $n_D^{25}$  1,4074; 17%. *Benzolsulfonylderiv.* von V, aus wss. A., F. 77—77,5°. — Analog *3-Nitro-3-methylbutanol*-(2), C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N, Kp.<sub>3</sub> 78—80°,  $n_D^{20}$  1,4428,  $n_D^{25}$  1,4416. *3,5-Dinitrobenzoesäure*, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, aus Bzl., F. 202—203°. *3-Amino-3-methylbutanol*-(2), Kp.<sub>15</sub> 63—65°,  $n_D^{25}$  1,4434,  $D_4^{25}$  0,9153; 30%; *Hydrochlorid*, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>ONCl, F. 172—174°. Hieraus *2,2,3-Trimethyläthylenimin* (VI), Kp. 83—85°,  $D_4^{25}$  0,8020; 19%. — *2,2-Dimethyl-3-n-propyläthylenimin* (VII), Kp. 128—129°,  $n_D^{25}$  1,4240. — *Trimethylenimin* (VIII), aus N,N-Trimethylen-p-toluolsulfonamid, Na u. Isoamylalkohol, Kp. 59,5—60,5°,  $n_D^{25}$  1,4282. — *Cyclopropylamin* (IX), aus Cyclopropancarbonsäureamid über das *Urethan* in 73%ig. Ausbeute u. dessen Hydrolyse zu *Cyclopropylaminhydrochlorid* (F. 85—86°; 74%); *freie Base*, Kp. 49—49,5°,  $n_D^{20}$

1,4195; 70%. — Zur Identifizierung der bei der Polymerisation von II (s. unten) erhaltenen Zwischenprodd. wurden folgende Verbb. synthetisiert:  $\beta$ -Chlor-*tert*-butylaminhydrochlorid,  $C_4H_{11}NCl_2$ , aus 2-Amino-2-methylpropanolhydrochlorid (F. 195—196<sup>0</sup>) u.  $SOCl_2$ , aus A., F. 205—207<sup>0</sup>; 65%. — 2-[ $\beta$ -Aminoisobutylamino]-2-methylpropanol-(I) (X),  $C_8H_{20}ON_2$ , aus voriger Verb. u. 2-Amino-2-methylpropanol-(I) durch Erhitzen über Nacht auf 100<sup>0</sup>, Lösung der Mischung in W., Behandlung mit 40%ig. NaOH und Extraktion mit Ae. u. Chlf., nach Dest. viscosa Fl., Kp.<sub>1</sub> 80—82<sup>0</sup>, Kp.<sub>7</sub> 105—110<sup>0</sup>,  $n_D^{25}$  1,4637; 50%; daneben viscosa Fl. (XI) vom Kp.<sub>1</sub> 90—120<sup>0</sup>,  $n_D^{25}$  1,4700, vermutlich 2-[ $\beta$ -( $\beta$ -Aminoisobutylamino)-isobutylamino]-2-methylpropanol-(I). *O,N*-Diacetyl-*N'*-phthalylderiv. von X (XII),  $C_{20}H_{26}O_5N_2$ , F. 179—180<sup>0</sup>. — *N*-[ $\beta$ -Aminoisobutyl]-2,2-dimethyläthylenimin (XIII),  $C_8H_{18}N_2$ , aus X vom Kp.<sub>7</sub> 105—110<sup>0</sup> u.  $H_2SO_4$  nach WENKER, Kp.<sub>23</sub> 40—45<sup>0</sup>,  $n_D^{25}$  1,4398; 28%. *Oxalat*,  $C_{10}H_{20}O_4N_2$ , aus absol. A., F. 160—161<sup>0</sup>, durch Umkrist. in der Wärme oder Fällung aus  $H_2O$ , F. 195—205<sup>0</sup>. *Dihydrochlorid*,  $C_8H_{20}N_2Cl_2$ , aus wss. A., F. >250<sup>0</sup>. — *N*-[ $\beta$ -( $\beta$ -Aminoisobutylamino)-isobutyl]-2,2-dimethyläthylenimin (XIV),  $C_{12}H_{27}N_3$ , aus XI u.  $H_2SO_4$  analog XIII, Kp.<sub>2</sub> 115—130<sup>0</sup>,  $n_D^{25}$  1,4663 (*Trihydrochlorid*,  $C_{12}H_{30}N_3Cl_3$ ), neben einem Prod. vom Kp.<sub>2</sub> 130—140<sup>0</sup>,  $n_D^{25}$  1,4688. — 2-[ $\beta$ -Oxyisobutylamino]-2-methylpropanol-(I), aus 2-Amino-2-methylpropanol-(I) u. Isobutylenchlorhydrin analog X, Kp.<sub>3</sub> 120 bis 130,  $n_D^{25}$  1,4580; 67%. Hieraus durch Zugabe zu einer aus Harnstoff u. konz.  $H_2SO_4$  (durch Kühlung unter 30<sup>0</sup>) erhaltenen Lsg. bei Temp. von 20—25<sup>0</sup> X; nach längerem Stehen der Rückst. in W. mit 50%ig. KOH erhitzt u. das ölige Prod. dest., als 2. Fraktion X, Kp.<sub>1</sub> 82—83<sup>0</sup>. *Diacetylphthalylderiv.* (F. 179—180<sup>0</sup>) ident. mit XII. — *O,N*-Diacetyl-2-[ $\beta$ -oxyisobutylamino]-2-methylpropylchlorid,  $C_{12}H_{22}O_3NCl$ , aus vorst. Verb. u. Acetanhydrid, Einleiten von HCl u. Zugabe von Acetylchlorid, nach Dest. Kp.<sub>7</sub> 140 bis 150<sup>0</sup>; 37%; setzt sich mit Phthalimidkalium nicht um. — Polymerisation von II: 42 g II in 274 g W. wurden bei 10<sup>0</sup> mit 15,2 cm<sup>3</sup> 5,121 n HCl behandelt. Nach 3 Tagen bildete sich eine bas. Ausfällung, F. 54—56<sup>0</sup>, lösl. in Ae. u. heißem Alkohol. Nach 8 Tagen wurde die gummiartige Ausfällung mit Ae. extrahiert, mit HCl behandelt u. eine Ausfällung der Zus.  $C_4H_{10}NCl$  isoliert. Der Ätherextrakt ergab ferner nach Dest. neben einem Rückstand ( $C_4H_9N$ )<sub>n</sub> 3 Fraktionen: 1. Dimeres II,  $C_8H_{18}N_2$ , ident. mit XIII. 2. Hydrolysiertes dimeres II,  $C_8H_{20}ON_2$ , ident. mit X, u. 3. Trimeres II,  $C_{12}H_{27}N_3$ , ident. mit XIV. aus Fraktion I wurde ein *Oxalat*,  $C_{10}H_{20}O_4N_2$ , Misch-F. mit dem *Oxalat* von XIII 163—165<sup>0</sup>, u. aus Fraktion 2 ein *O,N*-Diacetyl-*N'*-phthalylderiv.,  $C_{20}H_{26}O_5N_2$ , ident. mit XII, Misch-F. 179—180<sup>0</sup>, erhalten. — Durch Abdest. der nichtumgesetzten Monomeren wurde die Polymerisationsausbeute angenähert ermittelt, u. zwar ergaben die Polymerisationen mit 5 Mol-%  $BF_3$ -Ätherat (24 Std. bei 150<sup>0</sup>): für I 100%, II 100%, III 100%, IV 100%, V 75%, unreines *cis*-Butylenimin-(2.3) 50%, VII 50% u. VIII 75% Umsatz; mit 10 Mol-%  $BF_3$ -Ätherat (120 Std. bei 150<sup>0</sup>): für VI 30%, VII 39%, IX 43% u. V 100% Umsatz; mit 3 Mol-% alkoh. HCl (24 Std. bei 150<sup>0</sup>): für I 100%, II 100%, III 100%, IV 100% u. V 75% Umsatz. — Polymerisationsverss. mit IX erbrachten nach 36 Std. bei 150<sup>0</sup> 91%; mit IX-Hydrochlorid nach 36 Std. bei 150<sup>0</sup> 53%, bei Kaliumpersulfat nach 90 Std. bei 150<sup>0</sup> 77%, bei Ascaridol nach 90 Std. bei 150<sup>0</sup> 82%, bei Benzoylperoxyd nach 95 Std. bei 60<sup>0</sup> 93%, bei  $BF_3$  nach 36 Std. bei 150<sup>0</sup> 18% u. bei  $H_2O_2$  nach 90 Std. bei 150<sup>0</sup> geringen Umsatz. — Weiterhin wurde der Einfl. verschied. Monomerenkonz. u. Katalysatorenkonz. untersucht. — II ergab als einziges Monomeres festes Polyimin. (J. org. Chemistry 9. 484—99. Nov. 1944. Iowa City, Iowa, State Univ., Dep. of Chem.) SCHÄFF. 4010

Maurice L. Huggins, *Neuer Beitrag zur Theorie der Kautschukelastizität*. Gleichungen für Zugspannungs-Dehnungs-Kurven werden für eine hypothet. Modellsubstanz abgeleitet. Diese enthält eine große Anzahl gleicher, voneinander unabhängiger Systeme, von denen jedes im Gleichgewicht zwischen 2 Orientierungszuständen mit verschied. Atomanordnungen stehen soll. An diesem Modell kann man die Abhängigkeit des Anfangs-Elastizitätsmoduls, des Grenzwertes der Dehnung (für unendliche Spannung) u. der ungenügenden Gestalt der Deformationskurve von charakterist. Merkmalen der sich umwandelnden Systeme (ihrer Zahl, der anfänglichen Energiedifferenz zwischen beiden Zuständen, der Verschiebung der Atomlagen usw.) untersuchen. Wenn man eine Proportionalität zwischen der Vol.-Verschiebung pro Umwandlung u. dem Quadrat der relativen Länge der Probe (in Richtung der Verschiebung) annimmt, erhält man Deformationskurven, welche den für Naturkautschuk u. andere kautschukelast. Prodd. experimentell bestimmten Kurven gleichen. (J. Polymer Sci. 1. 1—13. Jan. 1946. Rochester, N. Y., Kodak Res. Labors.) SCHÄFF. 4030

E. Blanchard, *Über die Struktur der Cellulose*. Zusammenfassende Darst. der verschied. Theorien u. ihrer experimentellen Grundlagen. (Ion [Madrid] 3. 185—92. April 1943.) R. K. MÜLLER. 4050

**Silvio Fiala**, *Über die denaturierende und photooxydierende Wirkung ultravioletter Strahlen auf Eiweißlösungen*. Auf Grund polarograph. Unters. wird festgestellt, daß die nur durch den kurzwelligen Teil der UV-Strahlung ( $< 3000 \text{ \AA}$ ) verursachte Denaturierung kein photooxydativer Prozeß ist, da sie unabhängig von der Anwesenheit von  $O_2$  in der Lsg. ist. Der langwellige Teil dieser Strahlung ( $4000\text{--}5000 \text{ \AA}$ ) wirkt in Ggw. von  $O_2$  photooxydierend auf Eiweißlsgg., ohne daß eine Änderung in der Dispersion der Eiweißmoll. bewirkt würde. Bei langzeitiger Bestrahlung mit dem kurzwelligen Anteil entsteht in allen wss. Lsgg. in geringem Maße  $H_2O_2$ . Die Zugabe bereits auf diese Weise denaturierter Eiweißstoffe ist ohne Einfl. auf den eigentlichen Verlauf der Denaturierung von Eiweißlsgg. durch UV-Licht u. beschleunigt nur die sek. Ausflockung. (Chem. Listy Vědu Průmysl 40. 82—86. 10/5. 1946. Prag, Staatliches Gesundheitsamt.) GEDSCHOLD, 4070

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

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

**A. Krebs**, *Über die Verwendbarkeit der Struggerschen Acridinorange-Vitalfärbung für strahlenbiologische Probleme*. Beobachtung des Absterbevorganges mit Acridinorange gefärbter Epidermiszellen von *Allium cepa* unter dem Einfl. von HCl oder von dosierter Bestrahlung mit  $\alpha$ -Strahlen ergibt charakterist. Farbänderungen: die grüne Farbe des Kernes schlägt in Kupferrot um. Bei Bestrahlung mit  $10^7 \alpha$ -Teilchen je  $mm^2$  u. Min. werden nach 30 Min. die ersten Anzeichen der Strahlenwrkg. bemerkbar. Nach 60 bis 90 Min. ist der ganze Kern gleichmäßig rotbraun. Um den Kern treten eigenartige Höfe auf. Nach Beendigung der Bestrahlung koaguliert u. schrumpft das Protoplasma u. findet sich nach 12 Std. als dünnes zerknülltes Gewebe von der Membran gelöst in der Umgebung des Kernes. Die bes. Eignung dieses Färbeverf. zur Beobachtung lichtbiol. Erscheinungen wird erörtert. Entsprechende Verss. mit  $\beta$ -,  $\gamma$ - u. Röntgenstrahlen werden in Aussicht gestellt. (Strahlentherapie 75. 346—52. 30/9. 1944. Radiumbad Oberschlema, KWI f. Biophysik, Außenstelle.) JUNKMANN, 4102

**H. Spurway-Haldane und J. B. S. Haldane**, *Das menschliche Leben unter hohem Druck*. Einatmen von Luft von 10 at bewirkt einen Rauschzustand, wobei die manuelle Geschicklichkeit nicht allzusehr vermindert, Rechnen nahezu unmöglich u. das Denken verwirrt ist. Diese Erscheinungen beruhen auf der Wrkg. des  $N_2$  u. verschwinden bei Ersatz von  $N_2$  durch  $H_2$  oder He. Ein Gemisch aus 2 Vol.  $O_2$  u. 98  $H_2$  von 10 at wird gut vertragen. In Luft von 10 at mit 0,7—0,9 Vol.-%  $CO_2$  schwindet innerhalb 5 Min. das Bewußtsein. Der Luft- $O_2$  ruft bei höheren Drucken nach einiger Zeit epileptiforme Krämpfe hervor (bei 7 at nach 5 Min., bei 3,7 nach 30 Min., bei 2,5 nach 2 Std.). Bei 6 at hat  $O_2$  einen deutlich süßen u. sauren Geschmack. Mit einer  $O_2$ - $N_2$ -Mischung (1:1) wurden in 30 m Wassertiefe (4 at) bei 1std. Aufenthalt keine schädlichen Wrkkg. u. bei der Entspannung innerhalb 2 Min. nur minimale Nebenerscheinungen beobachtet (keine  $N_2$ -Blasenbildung). (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 109. 1062—63. Dez. 1945.) K. MATIER, 4102

**M. Chirico**, *Die kombinierte Wirkung von mechanischem und chemischem Reiz (Kieselgur bzw. 3,4-Benzopyren) auf das Bindegewebe*. Bei Ratten entstehen durch subcutane Einw. von Kieselgur Granulome mit zahlreichen Riesenzellen u. Entw. zur Sklerose. Wird zusätzlich ein chem. Reiz mit 3,4-Benzopyren (in Fettslg.) angewandt, dann entstehen erheblich weniger Riesenzellen, u. es fehlt die sklerot. Tendenz. Man kann von einer Überlagerung der cancerogenen Rk. des KW-stoffs sprechen, die sich bes. nach 4 Monaten in Polymorphie u. Polydimensionalität der Zellen in Nestern kompakter Zellelemente u. im Auftreten mehrkerniger Riesenzellen von deutlichem Sarkomtyp sowie in Nekroseherden erkennen läßt. Die Sarkombldg. wird jedoch durch den gleichzeitigen mechan. Reiz nicht beschleunigt. Das Auftreten des malignen Gewebes scheint ein Einschmelzen oder sogar Lösen der aus  $SiO_2$ ,  $CaCO_3$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$  u.  $SrSO_4$  bestehenden Schalen zu fördern, wobei die Milchsäurebildg. durch Glykolyse mitspielen könnte. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 1. 239—41. Febr. 1946. Mailand, Krebsinst.) R. K. MÜLLER, 4160

**C. G. Ahlström und N. Berg**, *Fluoreszenzoptische Analyse der Einwirkung von Benzopyren auf die Haut*. Die Haut von Mäusen wurde nach Bepinselung mit einer 5%ig. Benzopyren-Lsg. in Aceton im Fluoreszenzmikroskop beobachtet. Nach 48 Std. konnte man feststellen, daß das Benzopyren nicht in die Kerne eingedrungen war, dagegen die Zellkerne wie mit einem leuchtenden Ring umgeben erschienen. Größere leuchtende Granula konnten nur einzeln beobachtet werden. Sie werden entweder als konfluierende Metachondrien oder als Lipoidtröpfchen in Epithelzellen angesehen. Der ersten Erscheinung wird größere biol. Wrkg. zugeschrieben. Vff. halten es für möglich, daß die Lokalisation der lipoidl. cancerogenen KW-stoffe an der wichtigen Zone der Kernmembran (gestei-

gerter Geh. dieser Region an *Ribosenucleotiden* bei schnell wachsenden u. embryonalen Zellen) einen direkten oder wahrscheinlicher indirekten Einfl. auf den Stoffaufbau innerhalb der Zelle hat. (Nordisk Med. 32. 2823—25. 6/12. 1946.) KRAFT. 4160

**F. Bielschowsky**, *Ferntumoren, die durch 2-Amino- und 2-Acetylamino-fluoren hervorgerufen werden*. Vf. berichtet über Verss. mit 104 Ratten, die 2-Acetylamino-fluoren in einer Tagesdosis von 4 mg je Ratte durch 30 Wochen per os erhalten hatten. 5 Tiere wurden mit einer 4%ig. Lsg. von 2-Amino-fluoren in Aceton 3mal wöchentlich 210 Tage lang gepinselt. Zunächst schienen die Tiere die Behandlung anstandslos zu vertragen. 210 Tage nach Beginn der Pinselfung starb eine Ratte an malignem Lebertumor, bei den anderen 4 Tieren wurden gleichfalls fortgeschrittene Lebertumoren festgestellt, bei einem ein Carcinom des Ductus acusticus. An der Haut konnte keine Veränderung nachgewiesen werden. Von den 104 gefütterten Tieren zeigten 93 Tiere Tumoren, wobei das Geschlecht auf die Tumorenverteilung Einfl. hat (34 Lebertumoren bei ♂, 11 bei ♀; 23 Brusttumoren bei ♀, 3 bei ♂). An einer kastrierten Ratte konnte die Malignität der Leber- u. Brusttumoren, sowie der leukäm. Charakter der Blutveränderung im Übertragungsvers. erwiesen werden. (Brit. J. exp. Pathol. 25. 1—4. Febr. 1944. Sheffield, Univ., Dep. of Pathol., u. Cancer Res. Labor.) LANGECKER. 4160

**H. Lehmann-Facijs**, *Weitere Versuche zur Methodik der serologischen Tumordiagnose durch Lipoidausflockung*. Die seinerzeit beschriebene Technik wird abgeändert (vgl. Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 80. [1933.] 181). Zur Erzielung homogener Lipoidsuspensionen werden die Lipoidextrakte eingedampft u. mit der Euglobulinlsg. aus dem zu untersuchenden Serum verrieben. Zunächst ergab sich ein höherer %-Satz unspezif. positiver Ausfälle der Reaktion. Dies wird auf die Affinität labiler Sera gegenüber Lecithin zurückgeführt. Die Phosphatidfraktion der Carcinomlipide enthält demnach noch unspezif. Phosphatide oder sie wirkt in zu hoher Konz. wie unspezif. Organphosphatide. Durch entsprechende Verdünnung, Durchführung der Bindungsphase bei niedriger Temp. („Euglobulin-Kälte-Bindungs-Rk.“) u. Verlängerung der Zentrifugierphase konnten diese Mängel ausgeglichen u. eine erheblich größere Spezifität der Rk. erzielt werden. Statt der schwer erhältlichen Lipoidextrakte menschlicher Tumoren wurden weiter Extrakte aus Placenta oder aus BROWN-PEARCE-Kaninchencarcinomen mit gutem Erfolg verwendet. Auch mit diesen nicht homolog-spezif. Antigenen konnten 70% der Carcinomsera erfaßt werden. Bei den Kontrollseren reagierte ein gewisser %-Satz der Tuberkulose- oder Luessera positiv. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 102. 175—86. 23/9. 1942. Frankfurt/M.) JUNKMANN. 4160

**David Mitchell**, *Behandlung der chronischen myeloischen Leukämie mit Arsen*. Beschreibung eines Falles von chron. myeloischer Leukämie, der mit Arsen (FOWLERS Lsg.) behandelt wurde. Es wird empfohlen, die Behandlung mit As zu beginnen u. nur, wenn die Leukämie hierauf nicht mehr anspricht, Röntgenstrahlentherapie anzuwenden. (Irish J. med. Sci. [6] 1943. 91—93. März.) W. BRANDT. 4160

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

**Alexandre Rothen**, *Über den Mechanismus der Enzymaktivität*. Im Anschluß an immunol. Unters. des Vf. (Science 102. [1945.] 446) werden Verss. mit krist. Pepsin u. Trypsin an Filmen von antigenem Rinderalbumin u. zum Vgl. an „Formvar“ (einem Formaldehyd-Polyvinylpolymeren) mitgeteilt. Aus den Verss. wird geschlossen, daß proteolyt. Enzyme in Abständen, die etwas größer als 100 Å sind, wirken, u. daß zwischen den Enzymmoll. u. den abzubauenen Moll. kein direkter Kontakt notwendig ist. Die enzymat. Wrkg. kann durch ein Kraftfeld verursacht werden, wie es durch die „extended resonators“ nach LONDON angenommen wird. Ein Syst. aus vielen Proteinschichten wäre danach instabiler gegen die Wrkg. des proteolyt. Enzyms als ein Syst. aus wenigen Schichten desselben Proteins. (J. biol. Chemistry 163. 345—46. 1/4. 1946. New York, Labor. of the Rockefeller Inst. for Med. Res.) SCHORMÜLLER. 4200

**Mary L. Petermann und N. V. Hakala**, *Molekularkinetische und elektro-phoretische Untersuchungen über Kohlensäureanhydrase*. Folgende Daten für Kohlensäureanhydrase werden mitgeteilt: Sedimentationskonstante 2,8 S.; Diffusionskonstante  $9,0 \cdot 10^{-7}$  cm<sup>2</sup> pro Sek.; Mol.-Gew. 30000; isoelekt. Punkt pH 5,3. — Sowohl die amorph. als auch die krist. Präpp. enthalten etwa 15% Verunreinigungen. (J. biol. Chemistry 145. 701—05. Okt. 1942. Madison, Univ. of Wisconsin.) HESSE. 4210

**F. J. Reithel**, *Die Vergärung von Lactose durch einen Extrakt aus Streptococcus thermophilus*. Über die Frage, ob Lactose direkt oder erst nach Spaltung durch Lactase vergoren wird, bestehen gegensätzliche Befunde. Aus der Tatsache, daß dann, wenn die Vergärung durch Jodacetat oder Fluorid verhindert wurde, auch keine reduzierenden Monosaccharide nachweisbar waren, wurde geschlossen, daß keine Hydrolyse erfolgt. Später zeigte sich

jedoch, daß auch die Spaltung von Glucosiden durch die genannten Gifte verhindert wird (vgl. REIFHEL, C. 1945. II, 495). Vf. zeigt jetzt, daß Trockenpräpp. von *S. thermophilus* zwar *Lactose* u. *Glucose*, nicht aber *Galaktose* zu Milchsäure vergären, wenn *Adenosintri-phosphorsäure* zugesetzt wurde. *Lactose* u. *Glucose* wurden in gleichem Ausmaß vergoren. Bei Ggw. von *Adenosintri-phosphat* wurde auch  $\alpha$ -*Glucose-1-phosphat* rasch vergoren. Jedoch wurden  $\alpha$ - sowie  $\beta$ -*Galaktose-1-phosphat* nicht vergoren. Diese Extrakte enthalten *Lactase*. Danach scheint es wahrscheinlich, daß der Phosphorylierung u. nachfolgenden Vergärung der *Lactose* eine Hydrolyse vorausgeht. (Arch. Biochemistry 9. 63—67. Jan./März 1946. St. Louis, Mo., Washington Univ., School of Med., Dep. of Pharmacol. and Biol. Chem.) HESSE. 4210

Jonas S. Friedenwald und Heinz Herrmann, *Die Inaktivierung von Aminoxydase durch enzymatisch oxydative Produkte von Brenzcatechin und Adrenalin*. Die Oxydation von *Adrenalin* u. gewissen anderen Chinonbildnern durch das *Cytochromoxydase*-Syst. oder durch *Polyphenolxydase* führt zu Substanzen, welche zur Hemmung der Aminoxydase befähigt sind. Der Mechanismus dieser Hemmung scheint in Oxydation der SH-Gruppe in der Aminoxydase zu bestehen. (J. biol. Chemistry 146. 411—19. Dez. 1942. Baltimore, Johns Hopkins Univ. and Hosp.) HESSE. 4210

Philip P. Cohen, *Die Aktivität der Carboxylase von Jackbohnen (Canavalia ensiformis) und von Sojabohnen (Glycine hispida)*. Bei enzymat. Best. von Harnstoff nach KREBS u. HENSELEIT (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 210. [1932.] 33) durch manometr. Verfolgung des entstehenden Gases (WARBURG-App.) ergeben sich Schwierigkeiten, wenn Brenztraubensäure oder Oxalalessigsäure zugefügt werden. Diese treten nur auf, wenn Jackbohnen als Quelle für die *Urease* verwendet werden. Es wurde gezeigt, daß diese Bohnen im Gegensatz zu den ebenfalls *Urease* enthaltenden Sojabohnen eine stark wirksame Carboxylase enthalten. Dadurch erhält man mit *Urease* der Jackbohnen eine zusätzliche Menge „Gas“, wodurch ein zu hoher „Harnstoff“-Wert vorgetäuscht wird. (J. biol. Chemistry 164. 685—89. Aug. 1946. Madison, Univ. of Wisconsin.) HESSE. 4210

Mortimer A. Rothenberg, *Hydrolyse von Phenylacetylcholin durch Esterase*. *Phenylacetylcholin* wird als ein neues Substrat erkannt, welches zwar von *Esterasen*, nicht aber von *Cholinesterase* gespalten wird. Mit diesem Substrat ist also die Entscheidung, ob eine unspezif. Esterase oder wahre *Cholinesterase* vorliegt, leichter als mit *Acetylcholin* (NACHMANNSSOHN u. ROTHENBERG, J. biol. Chemistry 159. [1945.] 239) zu treffen. (J. biol. Chemistry 161. 419—20. Nov. 1945. New York, Columbia Univ., Coll. of Physicians and Surgeons.) HESSE. 4210

G. S. Eadie, *Die Hemmung der Cholinesterase durch Physostigmin und Prostigmin*. Mischungen von *Cholinesterase* (I) mit *Physostigmin* (II) oder *Prostigmin* (III) kommen wenige Min. nach dem Mischen zu einem Gleichgewicht. Die Hemmung der I durch II bzw. III ist kompetitiv, was im Gegensatz zu der Meinung von EASSON u. STEADMAN (C. 1937. II. 3903) steht. Es verbinden sich 2 Moll. Inhibitor mit 1 Moll. I (oder dem akt. Zentrum). — Die Dissoziationskonstante der Inhibitor-I-Verb. beträgt für II ca.  $3 \cdot 10^{-14}$ , für III ca.  $2 \cdot 10^{-14}$  (mit I aus Hundeserum bei 35,5°). Unter diesen Bedingungen wird die Dissoziationskonstante der I-Substratverb. zu  $1,7 \cdot 10^{-2} \pm 0,1$  gefunden. Die Unters. der I erfolgte nach EADIE (C. 1942. I. 2662). (J. biol. Chemistry 146. 85—93. Nov. 1942. Durham, N. C., Duke Univ., School of Med.) HESSE. 4210

R. J. McColloch und Z. I. Kertesz, *Pektinenzyme*. 6. Mitt. *Die Verwendung eines Ionenaustauscher-Harzes zum vollständigen Entfernen von Pektinmethylesterase aus Pektinasen des Handels*. Beim Durchfließenlassen durch eine Säule eines Kationenaustauschers auf Kunstharzbasis (*Amberlite IR-100* der RESINOUS PRODUCTS AND CHEMICAL CO., Philadelphia) konnte *Pektinmethylesterase* (I) aus Handelspräpp. von *Pektinase* (RÖHM u. HAAS, Inc., Philadelphia) entfernt werden. Es wurden wechselnde Mengen der *Pektinpolygalakturonase* dabei im Filtrat erhalten. Der Ionenaustauscher wurde zunächst mit W., dann mit 35%ig. HCl u. dann wieder mit W. (bis zum Verschwinden des Cl) gewaschen. Zwei verschied. Präpp. von *Pektinase* verhielten sich verschied. bei einem gelingt das Entfernen der I ohne weiteres bei  $p_H$  6,1; bei dem zweiten muß mittels Puffer erst auf  $p_H$  3,9 eingestellt werden. (J. biol. Chemistry 160. 149—54. Sept. 1945. Geneva, New York State Agric. Exp. Stat.) HESSE. 4210

J. McColloch, J. C. Moyer und Z. I. Kertesz, *Pektinenzyme*. 7. Mitt. *Die Herstellung der Pektinmethylesterase der Tomaten*. (6. vgl. vorst. Ref.) Reife Tomaten (ca. 50 kg) wurden in einer Hammermühle aus rostfreiem Stahl zerkleinert, auf  $p_H$  8 gebracht u. nach 24 Stdn. bei 1° in einer Zentrifuge aus rostfreiem Stahl abgeschleudert. Nach Gefrierlassen des Filtrates bei  $-11^{\circ}$  in Aluminiumbehältern wird die gefrorene M. in der Hammermühle bei 1° zerkleinert. Der entstehende Saft wird wiederum abgeschleudert. Nach weiterem Gefrierlassen usw. wurde dialysiert, wobei ein Nd. entsteht, aus dem mit 10%ig. NaCl-Lsg. das Enzym extrahiert wird. — Da nach diesen Befunden der größte

Teil des Enzyms an den festen Teilen der Pülpe haftet, wurde ein zweites Verf. ausgearbeitet, bei dem zunächst mit 10%ig. NaCl-Lsg. extrahiert wird. — Aus den Konzentraten konnte das Enzym ohne erhebliche Verluste als trockenes Pulver durch Stehen im Vakuum über  $P_2O_5$  erhalten werden. (Arch. Biochemistry 10. 479—84. 1946. Geneva, N. Y., Cornell Univ.) HESSE. 4210

**Joseph Hall Bodine und David Leal Hill**, *Die Wirkung von verschiedenen synthetischen Netzmitteln auf Tyrosinase*. Nach PUTNAM u. NEURATH (vgl. C. 1945. I. 46 u. II. 1034) konnten Proteine des Pferdeserums durch anion. Netzmittel, z. B. *Dodecylsulfat* (I), ausgefällt werden; durch Zusatz von Ba-Salz wird der Nd. unter Regenerierung des Proteins u. Bldg. von Ba-I zerlegt. Im Anschluß daran untersuchten Vff. die nach BODINE u. ALLEN (C. 1946. I. 988) durch I bewirkte Aktivierung von *Protyrosinase* (II) (aus den Eiern der Heuschrecke) unter Bldg. von *Tyrosinase* (III) weiter. Es wird gezeigt, daß auch ein anderes anion. Netzmittel, nämlich *Diocetylatriumsulfosuccinat* („*Aerosol OT*“) (IV) die Umwandlung (in Konz. von 0,01% maximal) von II in III herbeiführt. Die so akt. gewordene III unterscheidet sich nicht von n. III. — Die II läßt sich nicht durch Filtrierpapier (WHATMAN Nr. 42) filtrieren. Auf dem Filter erfolgt durch Adsorption eine Aufspaltung u. Aktivierung unter Bldg. von III, was sich durch Dunkelfärbung bei Aufbringen von Substrat (Tyraminhydrochlorid) auf das Filtrierpapier nachweisen läßt. Jedoch kann im Filtrat keine III (u. natürlich auch nicht II) nachgewiesen werden. — Bei Zusatz von  $BaCl_2$  zu II + IV (0,01%) u. nachfolgender Filtration findet man im Filtrat weder II noch Protein oder IV. Bei Erhöhung der IV-Menge (auf 0,10%) passiert der Überschuß das Filter; das Filtrat vermag dann zugesetzte II zu aktivieren. Erhöht man außerdem die Menge  $BaCl_2$ , so wird aber IV auf dem Filter zurückgehalten. — Die anion. Netzmittel selbst lassen sich ohne Änderung filtrieren. Sie sind durch äquivalente Mengen  $BaCl_2$  vollständig fällbar; der Nd. ist abfiltrierbar. Mischt man diesen Nd. mit III, so erfolgt teilweise Aktivierung, anscheinend infolge Adsorption u. darauffolgende Aktivierung an der Oberfläche der fein verteilten Teilchen. — Die Aktivierung der II durch I verläuft insofern anders als die Wrkg. von IV, als bei beiden zwar das Netzmittel nicht durch das Filter geht, bei I aber im Gegensatz zu IV das Filtrat positive Eiweiß-Rk. (MILLON, Xanthoprotein) gibt u. auch akt. III aufweist. Anscheinend erfolgt durch I eine Aufspaltung des Enzymkomplexes. Die Spaltprodd. passieren das Filter. Die so gebildeten Fragmente des Trägerproteins können dann als Aktivatoren der II wirken. Es besteht also ein wesentlicher Unterschied zwischen I u. IV. — Ähnliche Schlußfolgerungen über eine Modifizierung des Trägerproteins hatten BODINE, TAHMISIAN u. HILL (Arch. Biochemistry 4. [1944.] 403) beim Erhitzen von Lsgg. der Tyrosinase gezogen. (Arch. Biochemistry 7. 21—32. Juni/Aug. 1945. Iowa City, Iowa State Univ., Zoolog. Labor.) HESSE. 4210

**Gunnar Steensholt**, *Über die angebliche Existenz des Enzyms Glycocyamase*. *Glycocyamycin* ( $NH_2$ ).C (=NH).NH.CH<sub>2</sub>.COOH (I) wird durch einen Glycerinextrakt aus Schweineleber hydrolysiert. Da diese Wirkung sämtliche Abhängigkeiten von Aktivatoren usw. zeigt, welche in der Literatur für *Arginase* (II) beschrieben sind, ist Vff. der Meinung, daß der Arginase die Wrkg. auf I zukommt, u. daß eine besondere Glycocyamase (KARASHIMA, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 177. [1928.] 42) nicht existiert. (Acta physiol. scand. 8. 335—41. 30/12. 1944. Kopenhagen, Univ., Biochem. Inst.) HESSE. 4210

**Karl Meyer und Eleanor Hahnel**, *Die Bestimmung von Lysozym mittels einer viscosimetrischen Methode*. *Lysozym* (I) aus Tränen oder aus Eiklar (MEYER u. Mitarbeiter, C. 1936. I. 4171) kann an der Änderung der Viscosität einer Lsg. eines Mucopolysaccharids (II) gemessen werden. II kann erhalten werden aus den beiden Organismen, welche am empfindlichsten gegen I sind: *Micrococcus lysodeikticus* oder *Sarcina lutea*. Aus 10 g Bakterientrockensubstanz konnten 1,5—2,0 g II erhalten werden: 5,5—6,5% N; 23—30% Hexosamin; bei Einw. von I entsteht reduzierender Zucker sowie *Acetylhexosamin*. — Zur viscosimetr. Best. wurde eine 0,4%ige Lsg. von II in McILVAINE-Puffer von pH 5,3 (enthaltend 0,2 Mol NaCl) verwendet. Diese Lsgg. sind 24 Stdn. haltbar. I wird in 0,9%ig. NaCl-Lsg. gelöst. Die Messung erfolgt im ÖSTWALD-Viscosimeter. Optimale Wrkg. bei 37° u. pH 5,3. — Der Geh. an I wurde ermittelt für: Eiklar, Tränen (durch Zwiebeln hervorgerufen), Speichel, Knorpel, Serum, Colon u. Tränendrüsen von Meerschweinchen sowie menschlichen Knorpel; den höchsten Geh. wies Eiklar auf. (J. biol. Chemistry 163. 723—32. Juni 1946. New York, Columbia Univ., u. Presbyterian Hosp.) HESSE. 4210

**Karl Meyer, Eleanor Hahnel und Anita Steinberg**, *Lysozym pflanzlichen Ursprungs*. (Vgl. vorst. Ref.) *Lysozym* (I) wurde in gleicher Stärke wie im Eiklar auch im Milchsaft von *Ficus glabrata* u. *Ficus doliana* sowie in *Papain* nachgewiesen. In dem aus den Milchsäften hergestellten *Ficin* (II) liegt I in hoher, an die im Eiklar heranreichende Konz. vor. Beim Reinigen wird I verloren, so daß kryst. II nur wenig I enthält. — I aus Eiweiß



u. aus II differiert in seinen Eigg. erheblich voneinander. — Die physiol. Bedeutung von pflanzlichem I ist bisher noch nicht erkannt. (J. biol. Chemistry 163. 733—40. Juni 1946.)

HESSE. 4210

**W. H. McShan, Wilma F. Erway und Roland K. Meyer, Wirksamkeit von Bernsteinsäuredehydrase in gewissen endokrinen Geweben der Ratte. Bernsteinsäuredehydrase (I)** wurde neuerdings nachgewiesen in Uterus, Samenblase u. Prostata von Ratten. Beim Vgl. der Wirksamkeit der Gewebe ergab sich: Nebenniere etwa halb so stark wie Leber u. etwa doppelt so stark wie Hypophyse, Uterus, Schilddrüse, Thymus u. Testes. In Pankreas, Prostata u. Samenblase war die Aktivität nur gering, am geringsten in der letztgenannten. (Arch. Biochemistry 9. 69—74. Jan./März 1946. Madison, Wis., Univ. of Wisconsin, Dep. of Zool.)

HESSE. 4230

**George H. Hogeboom, Albert Claude und Rollin D. Hotchkiss, Die Verteilung von Cytochromoxydase und Bernsteinsäureoxydase im Cytoplasma der Leberzellen von Säugetieren.** Die beiden genannten Enzymsysteme sind wahrscheinlich ausschließlich in den beim Zentrifugieren sedimentierbaren größeren Teilchen (0,5—2  $\mu$  Durchmesser), u. zwar in den Mitochondrien, zu finden. Die kleineren Teilchen (60—150  $m\mu$ ) zeigten prakt. keine Enzymwirkung. — Wenn zwei Monate lang das carcinogene *p*-Dimethylaminoazobenzol eingeführt wird, wird eine Verringerung des Geh. der größeren Teilchen an Bernsteinsäureoxydase beobachtet. (Vgl. auch C. 1949. I. 1262.) (J. biol. Chemistry 165. 615—29. Okt. 1946. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.)

HESSE. 4230

**Harry G. Albaum, Alex B. Novikoff und Maurice Ogur, Die Entwicklung des Cytochromoxydase-Systems und des Bernsteinsäureoxydase-Systems im Hühnerembryo.** Bei Hühnerembryos (25 Stdn. bis 21 Tage) wurden Cytochromoxydase (I) u. Bernsteinsäureoxydase (II) manometr. bestimmt. Das Verhältnis I:II ist am Anfang hoch u. fällt dann auf einen Wert, der vom 5.—21. Tage konstant bleibt. — Die Hemmung der beiden Systeme durch Azid bleibt vom 3.—21. Tage konstant. Die Verschiedenheit in der Größe der Hemmung ( $68 \pm 3,8\%$  bei I bzw.  $25 \pm 6,1\%$  bei II) erklärt sich folgendermaßen: In dem Syst. der I wird durch den Überschuß an Ascorbinsäure der Geh. an red. Cytochrom c hochgehalten. In dem Syst. der II ist die zur Verfügung stehende Menge Cytochrom c geringer, wenn die Bernsteinsäuredehydrase, welche hier der begrenzende Faktor ist, in verhältnismäßig geringer Konz. vorhanden ist. (J. biol. Chemistry 165. 125—30. Sept. 1946. Brooklyn, N. Y., Brooklyn Coll.)

HESSE. 4230

**W. H. McShan und Roland K. Meyer, Der Einfluß von Östrogenen auf das Bernsteinsäureoxydasesystem von Leber- und Hypophysengewebe.** Das Syst. der Bernsteinsäureoxydase wird gehemmt durch: Diäthylstilböstrol (I), Hexöstrol u. Dienöstrol (4,4'-Dioxydiäthylidendiphenyläthan). Mit I, dessen Wrkg. mit steigender Konz. zunimmt, kann bei geeigneter Konz. vollständige Hemmung erzielt werden. Die Wrkg. ist sofort nach Vermischen mit dem Enzym nachweisbar. Die Wrkg. erfolgt anscheinend an der Cytochromoxydase des Systems. — Verb., welche nur eine phenol. OH-Gruppe enthalten u. auch geringere östrogene Wrkg. zeigen, haben auch eine geringere hemmende Wirkung. Ersetzt man beide OH-Gruppen von I durch Oxyacetatgruppen, so wird keine Hemmung beobachtet. (Arch. Biochemistry 9. 165—73. Jan./März 1946.)

HESSE. 4230

**Ernest W. Page, Die Aktivität der Dopadecarboxylase in menschlichen und tierischen Geweben.** Die Aminosäure *l*-Dopa (= 3,4-Dioxyphenylalanin) wird anaerob durch Dopadecarboxylase (I) der Meerschweinchenniere leicht in Oxytyramin übergeführt. Dabei wird von manchen Autoren angenommen, daß dieses Amin bei der Hypertension der Niere eine Rolle spielt. Die Methoden zur Best. der I werden besprochen. — Ein stabiles Präp. von I wird erhalten durch Trocknen eines gepufferten Extraktes des Gewebes in einem Cellophansack u. Aufbewahren als Pulver im Vakuum. Für 2—3 Tage kann die Wirksamkeit der intakten Niere sowie der Extrakte durch Einfrieren erhalten werden. Dialyse (24 Stdn., 5—7°) verringert nicht die Wrkg.; diese kann nach der Dialyse nicht durch Cocarboxylase (Diphosphothiamin) u. Mg<sup>++</sup> erhöht werden. — Oxytyramin behält in Lsg. 1:10000 bei pH 6,0 in Ggw. von Merthiolat (1:10000) auf Eis seine Aktivität für einige Wochen. — Maximale Wrkg. der I wird gefunden bei Überschuß an Enzym, 37,5° in 30 bis 60 Min.; bei längerer Einw. erfolgt oxydative Zerstörung des Amins. — Angaben über Geh. verschied. Organe. (Arch. Biochemistry 8. 145—53. 1945. San Francisco, Calif., Univ. of California, Med. School.)

HESSE. 4230

**Daniel L. Harris, Phosphoproteinphosphatase, ein neues Enzym aus dem Froschei.** In Homogenaten aus Froscheiern wird eine hitzeempfindliche rasche Freisetzung von großen Mengen von anorgan. Phosphat beobachtet (Optimum pH 5). Der dabei beobachtete Abfall an Protein-P ist dem Anstieg an anorgan. P proportional. Organ. säurelös. P sowie Lipoid-P bleiben unverändert. — Phosphat wird leicht freigesetzt aus zugesetztem Casein, Vitellin (aus Hühnerei) u. aus Dotter der Froscheier; dagegen werden Nucleinsäure, Glycerophosphat u. Phenylphosphat nur langsam, wenn überhaupt, gespalten.

Das Enzym wird als *Phosphoproteinphosphatase* bezeichnet. Ein Teil scheint an die Dotterplättchen gebunden zu sein, welche das natürliche Substrat enthalten. (J. biol. Chemistry 165. 541—50. Okt. 1946. Bryn Mawr, Bryn Mawr Coll., u. Berkeley, Univ. of California.) HESSE. 4230

**Bernard S. Gould**, *Untersuchungen über die Herkunft der Serumphosphatase. Die Natur der erhöhten Serumphosphatase in Ratten nach Verfüttern von Fett.* Die beim verlängerten Verfüttern von Fett an Ratten beobachtete erhebliche Erhöhung im Geh. an *Serumphosphatase* (I) u. ihr Abfallen beim Fasten werden eher auf eine Änderung des Enzyms als auf die Wrkg. eines Inhibitors oder eines Aktivators zurückgeführt. Die Zunahme an I stammt nicht aus Knochen oder Nieren; sie könnte aus dem Darm stammen. (Arch. Biochemistry 4. 175—81. 1944. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.) HESSE. 4230

**Victor A. Drill und D. S. Riggs**, *Hemmung der Aktivität der alkalischen Serumphosphatase während Lebererkrankung. Alkal. Phosphatase* (I) des Serums wird bei n. u. bei leberkranken Personen durch eine Konz. von 0,01 mol.  $MgSO_4$  etwas aktiviert. *NaF* ist ohne Einfl. (0,01 mol.). Konz. von 0,0001—0,1 mol. *NaCN* hemmen etwas. Bei Patienten, welche infolge einer Leberschädigung einen erhöhten Geh. an I haben, hemmt *NaCN* so stark, daß die I wiederum n. Werte zeigt. — Vff. meinen, daß die Zunahme an I bei Leberschädigungen auf Ggw. einer — sogar in Ggw. von  $Mg^{++}$  — gegen *NaCN* empfindlichen Phosphatase beruht. (J. biol. Chemistry 162. 21—25. Jan. 1946. New Haven, Yale Univ., School of Med., u. Newton, Conn., Fairfield State Hosp.) HESSE. 4230

**Victor A. Drill, J. H. Annegers und A. C. Ivy**, *Einfluß von Cyanid, Fluorid und Magnesium auf Serumphosphataseaktivität während eines Leberschadens.* Auf Phosphatase (I) des Serums n. Hunde übt *NaCN* nur eine geringfügige Hemmung aus. Wenn I infolge einer Leberschädigung höhere Werte im Serum annahm, wirkte *NaCN* deutlich hemmend. Bei weiterer Erhöhung der Menge von *NaCN* sanken die Werte für I bis auf den Normalwert, niemals aber darunter. Es scheint danach, daß die Erhöhung der I durch Leberschädigung auf Ggw. einer *alkal. Phosphatase* zurückzuführen ist, die normalerweise nur in kleinen Mengen im Blut vorhanden ist. —  $MgSO_4$  (0,01 mol.) u. *NaF* (0,01 mol.) bewirken eine geringe Aktivierung der I bei n. — Hunde. Auch bei Hunden mit erhöhter I haben *Mg* u. *F* nur denselben geringfügigen Effekt. Gleichzeitige Zugabe von  $Mg + F$  führt zu keiner weiteren Steigerung. Zusatz von *NaCN* führt auch in Ggw. von *Mg* oder *F* zu der charakterist. Hemmung. (J. biol. Chemistry 152. 339—43. Febr. 1944. Chicago, Northwestern Univ., Med. School.) HESSE. 4230

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

**Ernest Frederick Gale**, *Die Enzymaktivität von Bakterien beeinflussende Faktoren.* Übersichtsbericht. Veränderungen durch im Nährmedium enthaltene chem. Faktoren. Ggw. von spezif. Substrat, Ggw. von anderen Substanzen, suboptimale Konz. von Wuchsstoffen; Veränderungen durch physikal. Faktoren während des Wachstums:  $O_2$ -Tension, pH der Nährlsg., Temp.; den Organismus selbst betreffende Faktoren: Alter der Kultur, Permeabilität der Zellmembran, Zellteilung als Faktor von Enzymvariationen; Herst. aktiver Zellsuspensionen. — 109 Literaturangaben. (Bacteriol. Rev. 7. 139—73. Sept. 1943. Cambridge, Univ., Biochem. Lab.) K. MAIER. 4300

**A. Rippel-Baldes, A. Starc und W. Köhler**, *Über das Verhalten einiger Mikroorganismen gegen Pyridin.* Die Bakterien *Azotobacter chroococcum* u. *Bacillus glycinophilus* u. die Pilze *Aspergillus niger*, *Trichoderma viridis* u. *Fusarium spec.* vermochten Pyridin (I) nicht als N-Quelle zu verwerten, wie die Aufstellung der quantitativen I-Bilanz ergab. Die Anfangsentw. von *Azotobacter* wurde in Ggw. von I beschleunigt, die Autolyse erfolgte früher, die N-Bldg. blieb unbeeinflusst. Vielleicht kann I bei *Azotobacter* als H-Überträger wirken. (Arch. Mikrobiol. 13. 365—72. 1943. Göttingen, Univ., Inst. f. Mikrobiol.) K. MAIER. 4300

**J. v. Horváth**, *Beitrag zur Kenntnis des mikrobiellen Abbaus von Pyridin.* Aus Göttinger Gartenboden wurde ein neuer Mikroorganismus, *Proactinomyces roseus*, isoliert, der *Pyridin* (I) (0,2%) in der Nährlsg., wenn als alleinige C- u. N-Quelle zugesetzt, vollständig zu  $NH_3$  abbaut, ohne daß faßbare Körpersubstanz gebildet wird. In Ggw. von 1% Glucose wird I-N quantitativ in Körpereiß übergeführt. Gasförmiges I wurde nicht verwertet. Die Fähigkeit zum I-Abbau scheint eine spezif. Eig. mancher Bodenmikroorganismen zu sein. (Arch. Mikrobiol. 13. 373—79. 1943. Göttingen, Univ., Inst. f. Mikrobiol.) K. MAIER. 4300

**H. L. Jensen**, *Bakteriologische Tests auf Agar aus australischem Seetang.* Aus *Gracilaria confervoides* hergestellter Agar (I) stellt ein hellgraues Pulver dar, das in 2%ig. Lsg. eine zähe, schwer zu filtrierende Fl. bildet, die bei 47—48° erstarrt. Das Gel ist elastischer als bei n. Agar. I ist für die bakteriol. Züchtungstechnik geeignet, weist aber einige Nachteile auf: Tendenz, ein diffuses Wachstum einiger Bakterien zu ermöglichen, wodurch

Isolierung u. Zählung erschwert werden; hoher E., ungeeignet zur Isolierung hitzeempfindlicher Organismen; atyp. Entw. einiger Bakterien; hoher Geh. an Nährstoffen, ungeeignet für spezielle Ernährungsunterss., andererseits für bestimmte Erreger, z. B. Diphtheriebacillen, wieder vorteilhaft. Das Prod. kann durch weitere Reinigung, z. B. Behandlung mit W., verbessert werden. (Bull. Imp. Inst. 42. 69—74. April/Juni 1944. Sydney, Univ., Dep. of Bacteriol.) K. MAIER. 4310

Jane Plack Welton, Herbert E. Stokinger und Charles M. Carpenter, *Eine chemisch definierte Nährlösung zur Gonokokkenzüchtung*. Vff. geben eine synthet. Nährlsg. (I) zur Gonokokkenkultur an: *D*-Glutaminsäure 1,3 (g/Liter), *dl*-Leucin 0,40, *l*-Arginin·HCl 0,25, *l*-Histidin·HCl 0,15, *dl*-Methionin 0,15, *l*-Prolin 0,10, *Glycin* 0,05, *l*-Cystin 0,01, *Indol-3-essigsäure* (II) 0,10, NaCl 6,0, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 2,5, NH<sub>4</sub>Cl 1,25, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O 0,05, FeSO<sub>4</sub> 0,012, Glucose (III) 5,0, 950 cm<sup>3</sup> W.; pH-Einstellung auf 6,8—7,0 (n NaOH); 10 Min. bei 121° sterilisieren, dann nach dem Abkühlen III als sterile 20%ig. Lsg. (25 cm<sup>3</sup>), II, FeSO<sub>4</sub> u. Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O als 1%ig. Lsgg. zugeben; End-pH 7,0—72, einstellen. Die Züchtung erfolgt bei 37° in 10%ig. CO<sub>2</sub>-Atmosphäre. Von 60 *Neisseria gonorrhoeae*-Stämmen wuchsen 25% in I oder DOUGLAS-Nährmedium nicht. Zusatz von *Glutamin* u. *Cholin* zu I (0,2 u. 0,1 mg/Liter) bewirkt fast bei allen Stämmen Wachstum. (Science [New York] 99. 372. 5/5. 1944. Rochester, Univ., School of Med. and Dent.) K. MAIER. 4310

B. W. Hammer und H. F. Long, *Das Bakterienwachstum in Butter beeinflussende Faktoren*. Übersichtsbericht; 114 Literaturangaben. (Bacteriol. Rev. 5. 337—74. Dez. 1941. Ames, Iowa State Coll.) K. MAIER. 4310

K. O. Renkonen und Schulmann, *Untersuchung über wachstumsanregende Faktoren für einen Streptokokkenstamm*. An einem *Str. haemolyticus*-Stamm auf MACLEOD-Ägar wurden mehr als 1200 organ. Verb. auf wachstumsanregende Wrkg. geprüft. 51 (ca. 4%) waren mehr oder minder stark wirksam. Sie gehörten vorwiegend der acycl. Reihe an. Als am aktivsten erwiesen sich *Tetraoxyhydrobenzoesäure* (Chinasäure), *Tetrahydrophthalsäure*,  $\Delta^{16}$ -*Dihydrophthalsäure* u. *Camphoronsäure*, die noch in einer Verdünnung von 1:500000 stimulierende Wrkg. hatten. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 139. 1075—77. Dez. 1945. Helsinki, Univ., Inst. de bactériol. et de sérol.) K. MAIER. 4310

A. Bass, Sam Berkman und Felix Saunders, *Ein von einigen hämolytischen Streptokokken benötigter zusätzlicher Wachstumsfaktor*. Einige  $\beta$ -hämolyt. Streptokokken entwickeln sich nicht in Ggw. der bekannten Wachstumsfaktoren, welche gutes Wachstum anderer Streptokokkenstämme ermöglichen. Das unbekannt wirksame Prinzip (I) kann in Form gewisser wss. Gewebeeextrakte oder von Hefe zugeführt werden. Unwirksam sind Eiweiß, Citronensaft, entrahmte Milch, I-armes Eigelb, Tomatensaft (II) (Konserve), Orangensaft, Gesamtblut, Urin, mäßig I-haltig grüner Pfeffer, Bananen, Kartoffeln; gut wirksam Milz, Leber, frischer II u. bes. Hefe. I ist lösl. in W., Eg., wss. A., wss. Aceton, wss. Dioxan, wenig lösl. in absol. A., unlösl. in den üblichen Fettlösungsmitteln, u. kann demnach dem B-Komplex zugerechnet werden. Verd. Säure oder Alkali zerstören beim Kochen I rasch. Eine mäßige Reinigung wird durch Extraktion mit 80%ig. A., Fällung unwirksamer Begleitstoffe durch Pikrinsäure (III), Fällung von I im III-Filtrat durch A.-Ac. (J. infect. Diseases 68. 220—25. Mai/Juni 1941. Chicago, Univ., Dep. of Biochem., u. Dep. of Bacteriol. and Parasitol.) K. MAIER. 4310

J. O. Lampen, L. A. Underkofler und W. H. Peterson, *p*-Aminobenzoesäure, ein Wachstumsfaktor für *Acetobacter suboxydans*. *Acetobacter suboxydans*, ein Mikroorganismus, der mehrwertige Alkohole zu Oxyssäuren u. -ketonen oxydiert, benötigt zum Wachstum *p*-Aminobenzoesäure (I). Maximale Entw. wurden mit 0,05 g I/10 cm<sup>3</sup> Medium erzielt. Möglicherweise eignet sich *A. suboxydans* zur I-Bestimmung. (J. biol. Chemistry 146. 277—78. Nov. 1942. Madison, Univ. of Wisconsin, Dep. of Biochem.; Ames, Iowa State Coll., Dep. of Chem.) K. MAIER. 4310

Michael Doudoroff und Rolie O'Neal, *Über die Reversibilität der Lävulansynthese durch Bacillus subtilis*. In einem Syst., bestehend aus Lävulan (I), Glucose (II), Hefeinvertase u. Enzymen aus Kulturmedium von *Bacillus subtilis*, wurden Anhaltspunkte für die Reversibilität der I-Synth. u. damit für einen neuen Mechanismus der Saccharose (III)-Bldg. gefunden:  $I + H_2O \xrightarrow{\text{bakterielles Enzym (a)}} \text{Fructose (IV)}$  (oder andere Hydrolyseprodd.);  $I + H_2O \xrightarrow{\text{Invertase}} \text{IV}$  (oder andere Hydrolyseprodd.);  $I + II \xrightarrow{\text{bakterielles Enzym (b)}} \text{III}$ ;  $III + W. \xrightarrow{\text{Invertase}} \text{IV} + II$ . Neben dem I-synthetisierenden bildet *B. subtilis* demnach ein hydrolyt., I-spaltendes Enzym. Die enzymat. Spaltung von I u. von teilweise säurehydrolysiertem I war mit Enzymen nachweisbar, die aus der Kulturfl. durch Adsorption an CHCl<sub>3</sub>-Emulsion u. A.-Fällung abgetrennt wurden. (J. biol. Chemistry 159. 585—92. Aug. 1945. Berkeley, Univ. of Calif., Dep. of Bacteriol.) K. MAIER. 4320

**A. Sartory, J. Meyer und K. Buri, Beitrag zur Untersuchung des Stickstoffstoffwechsels der Colibakterien. Definition des Genus Escherichia und Beschreibung der verwendeten analytischen Methoden.** Zusammenfassung der zur Definition u. Diagnostik der Colibakterien (I) herangezogenen biochem. Reaktionen. Vff. verwenden zur Unterscheidung von verwandten Bakterien folgende Eigg. von I: Besson-Medium (Medium = M.) mit Neutralrot u. Glucose (Red., Gasblgd.), Lactose (0,5%) - Bromthymolblau-M. (Säure- u. Gasblgd.), Blei-Cystin-M. (H<sub>2</sub>S-positiv), Blei-Na-Hyposulfit-M. (H<sub>2</sub>S-negativ), ammoniakal. Glucoseagar u. PESCH (Entw.-positiv), ammoniakal. Citratagar u. PESCH (Entw.-negativ), Gelatineverflüssigung (negativ), Indol-Bldg. in Peptonw. oder Tryptophanw. (positiv), Vergärung von Saccharose, Adonit, Fulcit (negativ, negativ, positiv), Rk. von VOGES-PROSKAUER auf Agar-medium (negativ), Methylrot-Rk. auf CLARK-LUBS-M. (positiv). Die Unters. des N-Stoffwechsels erfolgte mit 4 GRAM-(-), aus Faeces gesunder Personen isolierten I-Stämmen, die sich wie vorst. definiert verhielten, in einer eiweißfreien synthet. Nährlg. (II) durch Best. des Gesamt-N der sterilisierten Nährlg., unmittelbar vor u. 24—36 Std. nach Beimpfung, nach Beimpfung u. nach Filtration der gleichen Kulturen, sowie durch Best. von NH<sub>3</sub> (nach YOVANOWITCH) in der sterilisierten Nährlg., sowie nach 24 u. 36std. Kultur. I assimilieren den in Form von NH<sub>4</sub>-Salzen zur Verfügung stehenden N vollständig, ohne daß N-Verluste durch Verflüchtigung eintreten, u. bauen damit die körpereigenen Eiweißstoffe auf. Die Best. von N in Pepton (III)-haltiger Lsg. nach KJELDAHL liefert schwankende Werte, da III nicht vollständig zersetzt wird. Nach Abbau von III durch die proteolyt. I-Enzyme ist die Meth. dagegen anwendbar. In II mit Zusatz von 1% Pankreas-III findet ebenfalls ein einfacher Übergang von nichtorganisiertem in organisierten N statt. In III-haltiger II wird aus III NH<sub>3</sub> gebildet, das I in Ggw. von überschüssigem Amino-N (aus III) nicht verwerten kann u. infolge Verdampfung zu N-Verlusten führt. (Bull. Soc. Chim. biol. 28. 805—13. Okt./Dez. 1946. Strasbourg, Faculté de Pharm., Labor. de Microbiol.)

K. MAIER. 4320

**Ernest Frederick Gale, Die Bildung von Aminen durch Bakterien. 4. Mitt. Die Decarboxylierung von Aminosäuren durch Organismen der Clostridium- und Proteus-Gruppe.** (3. vgl. C. 1938. II. 4256.) Aus Organismen der Gruppe Clostridium u. Proteus, die in einer Nährlg. von verdautem Casein u. 2% Glucose gezüchtet worden waren, wurden gewaschene Suspensionen hergestellt u. ihre Fähigkeit zur Aminosäuredecarboxylierung untersucht. U(-)-Histidin (I) wird durch Stämme von Cl. welchii, Cl. bifermentans u. Cl. fallax zu Histamin (Ia) decarboxyliert, U(-)-Tyrosin (II) durch Cl. aérofoetidum zu Tyramin, U(+)-Ornithin (III) durch Cl. septique zu Putrescin u. U(+)-Glutaminsäure (IV) durch Cl. welchii, Cl. aérofoetidum u. Cl. bifermentans zu  $\gamma$ -Aminobuttersäure. Von 9 Proteus-Stämmen decarboxylierten 7 IV u. 3 III. Die p<sub>H</sub>-Optima für I-, II-, III- u. IV-Decarboxylase (V) sind: 2,5—3,0; 5,0; 5,5 u. 4,0. Die Fermente der einzelnen Organismen scheinen bzgl. Thermolabilität zu variieren. Bei Züchtung in Glucosemedium zeigen junge Kulturen wenig Aktivität, da die Decarboxylasen erst in der späteren Wachstumsperiode, in dem Maße, wie sich der p<sub>H</sub>-Wert des Mediums dem Optimum nähert, gebildet werden. III-Decarboxylase von Cl. septique erreicht einen maximalen Wert, der innerhalb der 3 ersten Std. des Wachstums wieder abfällt. Beim Fehlen von Kohlenhydraten (VI) hängt die V-Aktivität vom p<sub>H</sub> des Mediums während des Wachstums ab. Langsam ansteigendes p<sub>H</sub> ist für eine hohe V-Aktivität förderlich. Die I—V-Aktivität von Cl. welchii ist wesentlich größer, wenn das Wachstum in Ggw. von vergärbaren VI als in VI-freier Nährlg. von p<sub>H</sub> 5 erfolgt. Die Ia-Bldg. durch Cl. welchii kann durch 0,001 mol. Lsgg. von KMnO<sub>4</sub> u. Chloramin T gehemmt werden (Hemmung von I—V u. der Vergärung von Glucose oder Stärke). 0,001 mol. Jodessigsäure hemmt die Gärung, jedoch nicht I—V. Acriflavin wirkt in Konz. < 0,1 mol. nicht auf V. Cyanid, Urethan, Harnstoff, Salicylsäure, Fluorid, Sulfanilsäure, Hydrazin, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> beeinflussen V in Konz. < 0,01 mol. nicht. A n h a n g. Plasmahistamin bei Gasgangrän. G. L. Brown, F. C. Mac Intosh und P. Bruce White. (London, Hampstead, Nat. Inst. for Med. Res.) In Muskeln von Katzen, infiziert mit einem Histamin (I)-bildenden Cl. welchii-Stamm, war das I-Äquivalent 30 bis 230% höher als in n. Gewebe (1  $\gamma$ /g). Im Plasma war die I-Konz. infizierter Tiere maximal 0,02  $\gamma$ /cm<sup>3</sup>. Cl. welchii-Infektionen schreiten rascher fort, wenn gleichzeitig andere Anaerobier, wie Cl. sporogenes oder Cl. histolyticum, zugegen sind, da diese stark proteolyt. wirken u. damit die Histidinkonz. vermehren. (Biochemic. J. 35. 66—80. Jan. 1941. Cambridge, Biochem. Labor.)

K. MAIER. 4320

**Lemuel D. Wright und Helen R. Skeggs, Tryptophanverwertung und -Synthese durch Lactobacillus arabinosus-Stämme.** Durch Züchtung in Tryptophan (I)-armem Medium gelang es, L. arabinosus-Stämme zu erzeugen, die ohne I, Indol oder Anthranilsäure zu wachsen vermochten. Wahrscheinlich besitzen diese Stämme die Fähigkeit zu einer verstärkten I-Synthese. Der Bedarf an Leucin, Isoleucin, Valin, Cystin, Glutaminsäure u. Pantothersäure bleibt unverändert bestehen. Verss. mit modifizierten Stämmen, wobei

I oder dessen bekannte Vorstufen zugesetzt wurden, zeigten, daß die I-Bldg. in diesem Fall der zugegebenen I-Menge umgekehrt proportional war. (J. biol. Chemistry 159. 611 bis 616. Aug. 1945. Glenolden, Sharp & Dohme, Inc., Med. Res. Div., Dep. of Pharmacol., Nutritional Labors.) K. MAIER. 4320

**Albert-Jean Rosenberg**, *Die Wirkung von Bor und m-Inosit auf Clostridium saccharobutyricum*. Unter strenger Anaerobiose hemmt Na-Malonat als Zusatz zu einem einfachen Nährmedium die Entw. von *Cl. saccharobutyricum* reversibel. Die C<sub>4</sub>- oder C<sub>5</sub>-Dicarbonsäuren, aminiert oder nicht, allein oder gepaart, hoben die Hemmung, wie zu erwarten war, nicht auf. Die Hemmung durch das Malonat erfolgte also nicht über die diastat. Fermente, die den Stoffwechsel der C<sub>4</sub>- oder C<sub>5</sub>-Körper unterhalten. Die Inhibition kann durch einen Kartoffel- oder einen Hefeextrakt aufgehoben werden. Das wirksame Prinzip wird nicht durch Hitze (110° in 20 Min.) zerstört. Die bekannten Vitamine lassen sich nicht mit diesem Prinzip identifizieren. Lediglich *Phytin u. Mesoinosit* (I) deblockieren die Entw.-Hemmung. Von I genügen 20  $\gamma$ /ccm. *d-Inosit u. Quercit* zeigen keine Wirkung. Da auch 1—4  $\gamma$ /ccm Bor die gleiche Wrkg. wie I haben, wird folgende Theorie aufgestellt: I ist für *Cl. saccharobutyricum* ein Wuchsstoff, dessen Bldg. durch Malonat gehemmt wird. Die Hemmung ist kompetitiv u. kann durch zusätzliche I-Gaben rückgängig gemacht werden. Andererseits erhöht Bor als Co-Ferment das I-Bldg.-Vermögen des Bakteriums. Im WARBURG-App. fördern beide Substanzen in gleicher Weise die CO<sub>2</sub>- u. hemmen die H<sub>2</sub>-Entwicklung. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 222. 1310—11. 27/5. 1946.) J. KEIL. 4330

**L. H. Schmidt und Clara L. Sesler**, *Über die chemotherapeutischen Eigenschaften der Sulfanilanilide*. 32 *Sulfanilanilinderiv.* (I) werden in vitro auf Wrkg. gegen *Pneumokokken* (Pk.) u. den FRIEDLÄNDERSCHEN Bacillus (B.) u. auf ihre Wirksamkeit bei experimentellen Infektionen der Maus mit diesen Organismen geprüft. Nahezu alle I zeigten gegenüber Pk. beträchtliche Wirksamkeit. Verb. mit Halogen, Cyan- oder Nitrogruppen in 3'- oder 3'.5'-Stellung waren am wirksamsten. Keines der I besaß gegen B. eine größere in vitro-Wrkg. u. in vivo-Wrkg. bei experimentellen Infektionen mit den Testerregern. *p-Aminobenzoesäure* (II) beeinflusste die Anti-Pk.-Wrkg. zahlreicher Verb., z. B. solche mit 3'- oder 3'.5'-Chlor-, Brom-, -Trifluormethyl-, -Nitro-, -Cyan-, oder -Methoxysubstituenten, entweder überhaupt nicht oder hemmte nur teilweise. Dagegen hemmte II die I-Wrkg. gegen B. allgemein. 3'.5'-*Dibromsulfanilanilid* (III) zeigte in vitro eine beträchtliche Wrkg. gegen zahlreiche Stämme von Pk.,  $\beta$ -hämolyt. *Streptokokken u. Staphylokokken*, jedoch nur geringe gegen B., *E. coli*, *Ps. aeruginosa* u. verschied. Typen von Dysenteriebacillen. III war gegen sulfonamidempfindliche u. -resistente Pk. u. Staphylokokken ungefähr gleich aktiv. Seine Wirksamkeit gegen grampositive Kokken wurde durch II nicht beeinflusst, die gegen gramnegative Bakterien dagegen durchgängig gehemmt. In vivo war III bei experimentellen Infektionen mit  $\beta$ -hämolyt. Streptokokken wenig, bei solchen mit Pk. nicht wirksam. III zeigte beträchtliche Toxizität. Die Aktivität von I gegen grampositive u. -negative Kokken beruht anscheinend auf verschied. Wirkungsmechanismen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 87. 313—28. Juli 1946.) K. MAIER. 4330

**Karl Wurm**, *Über die Wirkung einiger Sulfonamide auf gramnegative Bakterien in vitro*. Mit dem früher mitgeteilten Verf. rasch sich folgender Passagen (C. 1942. I. 3117) werden weitere Verss. angestellt. Deutliche Wrkg. wurde beobachtet gegenüber *Bacterium pneumoniae* FRIEDLÄNDER, *B. mucosum ozaenae*, *B. rhinoscleromatis*, *B. typhi*, *B. dysenteriae* SHIGA-KRUSE, *B. dysenteriae* FLEXNER, *B. pseudodysenteriae* E, *B. paracoli* u. *B. proteus vulgaris*, geringe Wrkg. gegen *Calymmatobacterium granulomatis*, *B. paratyphi* B, *B. paratyphi* Breslau, *B. enteritidis* GÄRTNER, *B. lactis aerogenes*, *B. pyocyaneus* u. *B. coli*. Hinsichtlich ihrer Wirksamkeit ordneten sich die untersuchten Sulfonamide in folgender absteigenden Reihe: *Cibazol* (I), *Eubasin* (II), *Pyrimal* (III), *Globucid* (IV), *Albacid* (V), *Sulfaguanidin* (VI), *Präp. L 31* (NORDMARK-WERKE; VII) u. *Prontosil solubile* (VIII). I u. II sowie III u. IV wirken jeweils untereinander ziemlich gleich stark. VIII war überall vollkommen wirkungslos. Die Reihenfolge der Wirksamkeit war bei den verschiedenen Erregern auffallend gleichmäßig dieselbe. Bes. bemerkt wird, daß bei *Pyocyaneus* unter Sulfonamideinw. ohne Wachstumsbeeinflussung Ausbleiben der Farbstoffbldg. beobachtet werden kann als Ausdruck dafür, daß durch die Sulfonamide Stoffwechselvorgänge (etwa Toxinbldg.) schon durch Einw. unterdrückt werden können, die noch nicht zur Teilungshemmung der Bakterien führen. Die Verss. werden als Beweis für die wesentlich direkt auf die Bakterien gerichtete Wirksamkeit der Sulfonamide gewertet. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 104. 263—74. 11/12. 1943. Prag, Univ., I. Med. Klinik.) JUNKMANN. 4330

**Bowman Wise**, *In vitro-Untersuchungen der Sulfonamidwirkung auf Organismen der Brucella-Gruppe und der antagonistische Effekt von p-Aminobenzoesäure*. Ein Vergleich der bakterioostat. Wrkg. von *Sulfathiazol* (I), *Sulfadiazin* (II) u. *Sulfaguanidin* (III) auf 7 *Brucella*-Stämme zeigt, daß I u. II nahezu den gleichen Effekt ausüben. Die bakterioostat. Wrkg. von III schwankt stärker u. ist weniger ausgeprägt. I u. II zeigen mit steigender Konz.

(>2,5 mg.-%) prakt. keine Unterschiede in der bakteriostat. Wrkg., während die von III häufig der Konz. parallel geht. *p-Aminobenzoesäure* (IV) hemmt in Konz. von 0,1—1,0 mg.-% die I-Wrkg. teilweise oder fast vollständig. 48 Std. der Einw. von I ausgesetzte, dann in I-freie Nährlsg. übertragene Organismen zeigen eine fortdauernde Wachstumshemmung, die nicht auf einer Übertragung von I beruht. Diese Hemmwrg. wird durch IV aufgehoben. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 76. 156—60. Okt. 1942. Durham, Duke Univ. School of Med., Dep. of Med. and Bacteriol.) K. MAIER. 4330

Gladys L. Hobby und M. H. Dawson, *Penicillin-Wirksamkeit in Abhängigkeit von dem Maß des Bakterienwachstums*. Es wird die Feststellung getroffen, daß alle Substanzen, die das Wachstum von Bakterien beschleunigen, die *Penicillin*-Wrkg. verstärken, während wachstumshemmende Stämme die *Penicillin*-Wrkg. herabsetzen. *Penicillin* ist daher wirksamer im Stadium lebhafter Zellteilung. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 56. 181—84. Juni 1944. Referiert nach Bull. of Hyg. 19. 963. Dez. 1944.) JUNKMANN. 4340

Gladys L. Hobby und M. H. Dawson, *Bakteriostatische Wirkung von Penicillin auf hämolytische Streptokokken in vitro*. Die *Penicillin* (I)-Wrkg. in vitro variiert mit der I-Konz., der Zahl der Bakterien u. der Wachstumsgeschwindigkeit der Organismen. I ist besonders wirksam während der Stadien rascher Zellteilung. I wird gehemmt durch eine in resistenten Bakterienstämmen gefundene Substanz. Die I-Empfindlichkeit von Bakterien, welche diese Substanz nicht zu bilden vermögen, hängt im wesentlichen von ihrer Teilungsgeschwindigkeit ab. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 56. 178—81. Juni 1944. Referiert nach Bull. of Hyg. 19. 964. Dez. 1944.) JUNKMANN. 4340

M. H. Dawson, Gladys L. Hobby und Miriam O. Lipman, *Penicillin-Empfindlichkeit von Stämmen nichthämolytischer Streptokokken, isoliert aus Fällen subakuter bakterieller Endocarditis*. Mit wenigen Ausnahmen sind aus einschlägigen Quellen isolierte Bakterienstämme in vitro *Penicillin*-empfindlich. Das Ausmaß der Empfindlichkeit entspricht der aus menschlichen Infektionen gewonnenen *Staphylokokkenstämme* u. von hämolyt. Streptokokken. Die *Penicillin*-Empfindlichkeit hat nichts mit den kulturellen und serolog. Eigenschaften der Stämme zu tun. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 56. 101—02. Juni 1944. Referiert nach Bull. of Hyg. 19. 964. Dez. 1944.) JUNKMANN. 4340

F. Mortara, Rose R. Feiner und Esther Levenkron, *Penicillin-Wirksamkeit gegen Haemophilus Ducreyi in vitro*. Die Wirksamkeit von *Penicillin* in vitro in Verdünnungsreihen entsprach etwa der gegenüber *Staphylococcus aureus* u. war geringer als die gegenüber *Staphylococcus haemolyticus*. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 56. 163—66. Juni 1944. Referiert nach Bull. of Hyg. 19. 964. Dez. 1944.) JUNKMANN. 4340

D. Richards Kelly und R. J. Schnitzer, *Empfindlichmachen von Pneumococcus Typ I gegenüber Penicillin durch spezifisches Antipneumococcus-Serum*. *Pneumokokken* vom Typ I besaßen nach Kontakt mit verd. spezif. Antiserum (I), in vitro gewaschen und Mäusen injiziert, in vivo eine höhere Empfindlichkeit für die antibakterielle Aktivität von *Penicillin* (II) als der gleiche, nur mit verd. n. Serum behandelte Stamm, der n. II-Empfindlichkeit in vivo zeigte. Der synergist. Effekt von I u. II besteht sehr wahrscheinlich in einem Zusammenwirken von Phagozytose u. II u. gleicht der Kombinationswrkg. von I mit anderen Substanzen, wie Chininderivv. u. Sulfonamiden, wobei die Empfindlichkeitssteigerung durch die Antikörper von I hervorgerufen wird. (Arch. Biochemistry 7. 461—64. Juni/Aug. 1945. Nutley, New Jersey, Hoffmann-La Roche, Inc., Res. Labors.) K. MAIER. 4340

William M. M. Kirby, *Extraktion eines hochwirksamen Penicillininaktivators aus penicillinresistenten Staphylokokken*. Aus 7 *Penicillin* (I)-resistenten koagulasepositiven *Staph. aureus*-Stämmen, die von nicht mit I behandelten Patienten isoliert worden waren, wurde durch Fällung von NaCl-Lsg.-Suspensionen von 24 Std.-Kulturen mit Aceton ein Nd. erhalten, der (1 mg) I (100 E.) rasch inaktivierte. Extrakte von 7 I-empfindlichen Stämmen enthielten keinen derartigen Inhibitor (II). Wachsende Kulturen der I-resistenten Stämme zerstörten I ebenfalls, während das SEITZ-Filtrat keinen II mehr enthielt. In Nährbouillon verlor ein II-Präp. bei 56° innerhalb 1 Std. seine Wirksamkeit. (Science [New York] 99. 452—53. 2/6. 1944. San Francisco, Calif., Stanford Univ., School of Med.) K. MAIER. 4340

A. Polgar, C. B. van Niel und L. Zechmeister, *Über die Pigmente der Purpur-Bakterien*. 2. Mitt. *Spektroskopische und stereochemische Untersuchungen am Spirilloxanthin*. (I. vgl. C. 1935. II. 2536.) Durch die folgenden Unters. wird wahrscheinlich gemacht, daß entgegen der früheren Ansicht das *Spirilloxanthin* (I) 95% aller Carotinoide der *Rhodospirillum rubrum*-Bakterien ausmacht. I erleidet sehr leicht cis-trans-Umlagerungen u. tauscht so spektroskop. verschied. Carotinoide vor, es ist wahrscheinlich ident. mit dem von P. KARRER u. U. SOLMSEN, Helv. chim. Acta 18. [1935.] 25, in *Rhodovibrio*-u. in *Thyocystis*-bakterien aufgefundenen *Rhodoviolascin*. Es ist Vitamin A-unwirksam. I geht unter der Einw. von Sonnenlicht, Jod oder therm. Behandlung leichter u. zu einem höheren Prozentsatz (bis 23% bei Itägigem Stehen in Lsg. bei Zimmertemp.) als andere

Carotinoide in cis-Formen über, die chromatograph. abtrennbar sind. Diese Isomerisierung u. ihre Absorptionsspektren in Bzl., Hexan u. CS<sub>2</sub> werden ausführlich beschrieben. Die einzelnen isolierten cis-Isomeren erhalten entsprechend dem  $\beta$ -Carotin den Vorsatz Neo- und als Index die großen Buchstaben des Alphabets.

Versuche: *Spirilloxanthin*, C<sub>40</sub>H<sub>54</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wird gewonnen entweder aus durch Zentrifugieren getrockneten Zellen von *Rhodospirillum rubrum* durch Extraktion mit CS<sub>2</sub> u. Krist. durch P.Ae.-Zusatz; oder durch Behandeln frischer Kulturen mit Methanol, Zentrifugation u. Extraktion der Zellrückstände mit CS<sub>2</sub> oder Bzl.; oder durch Behandlung der frischen Kulturen mit Aceton, Filtration der zusammengeklumpten Zellen u. Extraktion. Letztere Meth. arbeitet nicht quantitativ. Zur chromatograph. Reinigung eignen sich Ca(OH)<sub>2</sub> u. MgO, als Lösungsm. CS<sub>2</sub> u. Bzl. Alle Lösungsmm. waren sorgfältig gereinigt. Alle Verss. am Rückfluß geschahen im Dunkeln u. unter N<sub>2</sub>. Die Jod-Isomerisierung in diffusum Tageslicht in Glasküvetten mit weißer Unterlage während 30 Min. oder unter Bestrahlung mit zwei (3500<sup>o</sup>) weißen „Mazda“-Fluoreszenzlampen von 120 cm Länge im Abstand von 60 cm während 15 Minuten. Absorptionsspektren u. spezielle Meßtechnik vgl. im Original. Über die Isomerisierungsgleichgewichte in Abhängigkeit von der Meth. (Stehen in Lsg., Kochen am Rückfluß, Behandlung mit Jod, Erhitzen über den Schmelzpunkt auf 225<sup>o</sup> u. Bestrahlen mit Sonnenlicht) sowie der Dauer der Behandlung vgl. Tabellen im Original. In allen Fällen tritt eine Verschiebung des Absorptionsspektrums nach Violett u. eine Verringerung des Extinktionskoeffizienten ein, sowie das Auftreten eines neuen Maximums, des sog. „cis-peak“ im Bereich um 390 m $\mu$  (in Bzl.). *Neospirilloxanthin* A hat 2 cis-Doppelbindungen, davon 1 zentral gelegen. Im Chromatogramm adsorbieren die cis-Formen etwas schwächer als die „all-trans“-Form. (Arch. Biochemistry 5. 243—64. Sept./Dez. 1944. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol., u. Pacific Grove, Calif., Hopkins Marine Station of Stanford Univ.) POMMER. 4350

J. Bray und E. J. King, Die Phosphatasereaktion unter Benutzung von Phenolphthaleinphosphat als Substrat als Hilfsmittel zur Identifizierung von Mikroorganismen. Läßt man Mikroorganismen aerob oder anaerob auf Eiernährboden wachsen, dem Phenolphthaleinphosphat einverleibt worden ist, u. läßt dann auf die Platte gasförmiges Ammoniak einwirken, so färben sich die Stellen, an denen durch phosphat. Aktivität Phenolphthalein freigeworden ist, rosa bis intensiv rot. Bei Durchprüfung einer größeren Anzahl von I mit medizin. Bedeutung zeigte die Mehrzahl eine phosphat. Aktivität verschied. Ausmaßes. Dieser Test ist wertvoll zur Differenzierung von Mikroorganismen, z. B. von *Streptococcus*, *Corynebacterium* u. *Clostridium*. (J. Pathol. Bacteriol. 55. 315—20. Juli 1943. London, Pathol. Service.) RUPPERT. 4350

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

Otto Gertz, Über die Stärkespeicherung der durch *Neuroterus lenticularis* Oliv. verursachten Eichengallen. Die Linsengallen an Blättern von Eichen, die von der Gallwespe *Neuroterus lenticularis* hervorgerufen werden, enthalten außerordentlich viel Stärke. Die Stärkekörner sind einfach oder zu 2—3 zusammengesetzt, ihr  $\varnothing$  beträgt 3—33  $\mu$ . (Kungl. fysiogr. Sällsk. Lund Förh. 15. 13—21. 1945.) MOEWUS. 4420

T. Thunberg, Das Vorkommen von Citronensäure im Fruchtkörper höherer Pilze und in *Secale cornutum* (nebst einem Beitrag zur Kenntnis des Enzymsystems der letztgenannten Droge). In Fruchtkörpern verschied. Pilze (*Boletus*, *Cantharellus*, *Clavaria*, *Lactarius*, *Polyporus*) ist bis 4,2% Citronensäure nachweisbar, ebenso in *Secale cornutum* (Mutterkorn). Diese Droge enthält Dehydrogenasen. Extrakte entfärben im Vakuum Methylenblau. Zugesezte Bernsteinensäure beschleunigt die Entfärbung. Auf 65<sup>o</sup> erhitzte Extrakte haben keine Wirkung. (Kungl. fysiogr. Sällsk. Lund Förh. 13. 17—24. 1943. Lund, Physiol. Inst.) MOEWUS. 4420

Harald Kylin, Zur Biochemie der Cyanophyceen. Die Blaualge *Calothrix scopulorum* enthält außer  $\beta$ -Carotin, geringen Mengen von  $\alpha$ -Carotin u. Xanthophyllen noch 3 andere Carotinoide, die *Calorhodin*  $\alpha$  u.  $\beta$  sowie *Myxorhodin* genannt werden. Für die schwarzbraune Farbe der Zellwände sind 2 in W. unlösl., in A. lösl. Farbstoffe verantwortlich, die die Namen *Fuscorhodin* u. *Fuscochlorin* erhalten. Reduzierende Zuckerarten fehlen, ebenso Saccharose u. Mannit. *Trehalose* ist vorhanden. Die Cyanophyceenstärke wird von Jodlsg. rotbraun gefärbt. Sie ist aus Maltosemoll. aufgebaut. Der Membranschleim ist wie Agar ein Ca-Mg-Salz einer Ätherschwefelsäure, aber nicht mit Agar identisch. In der Membran sind geringe Mengen Cellulose vorhanden. (Kungl. fysiogr. Sällsk. Lund Förh. 13. 64—77. 1943.) MOEWUS. 4420

Harald Kylin, Zur Biochemie der Rhodophyceen. In der Rotalge *Furcellaria fastigiata* sind nachweisbar: *Floridoside*, die aus 1 Mol. Galaktose u. 1 Mol. Glycerin bestehen, Florideinstärke, die aus Maltosemoll. aufgebaut ist. Der Membranschleim ist mit Agar

ident. oder nahe verwandt u. stellt ein Ca-Mg-Salz einer Ätherschwefelsäure dar. Reduzierende Zuckerarten fehlen. (Kungl. fysiogr. Sällsk. Lund Förh. 13. 51—63. 1943.)

MOEWUS. 4420

**Harald Kylin**, *Über die Biochemie der Phaeophyceen*. In den Braunalgen *Fucus*, *Laminaria* u. *Pylaiella* konnten einfache Zucker (bestimmt als Glucose) gefunden werden. Laminarin wird von Malzdiastase, Takadiastase, Ptyalin u. Emulsin nicht gespalten. *Aspergillus* entwickelt sich gut, wenn als C-Quelle statt Rohrzucker Laminarin geboten wird. *Mannit* ist mit Sicherheit bisher bei 23 Braunalgen nachgewiesen worden. Die wss. Extrakte von *Desmarestia viridis*, die kein Mannit enthält, reagieren stark sauer (pH 1,8). Es konnten etwa 3,5% Äpfelsäure u. 0,22% Citronensäure nachgewiesen werden. (Kungl. fysiogr. Sällsk. Lund Förh. 14. 226—38. 1944.)

MOEWUS. 4420

**Harald Kylin**, *Zur Biochemie von Cladophora rupestris*. In den Zellen der nur wenig Stärke enthaltenden Grünalge *Cladophora rupestris* kommen farblose, kub. Kristalle vor, die für Kohlenhydrate gehalten werden u. der Pararmylon-Stärke der Euglenen ähnlich zu sein scheinen. Ferner werden nachgewiesen einfache u. zusammengesetzte Zucker, geringe Mengen Oxalate u. Citrate (0,06% des luftgetrockneten Materials). Die schleimige Substanz der Membran besteht aus Pektinen, die Ca u. Mg enthalten. Nach der Hydrolyse mit HCl ist Schwefelsäure nachweisbar, so daß es sich um eine Ätherschwefelsäure handeln dürfte. Oxydation liefert Schleimsäure, ein Hinweis dafür, daß die Pektine Galaktose enthalten. (Kungl. fysiogr. Sällsk. Lund Förh. 14. 221—25. 1944.)

MOEWUS. 4420

**Anders Kylin**, *Die Stickstoffquellen und der Einfluß des Mangans auf die Stickstoffassimilation von Ulva lactuca*. Untersucht wird die Entw. von Keimlingen der Grünalge *Ulva lactuca* bei Zusatz folgender Stickstoffquellen:  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Carbamid, Asparagin, Aminoessigsäure, dl- $\alpha$ -Alanin, Leucin, Ammoniumcitrat u. -tartrat. Die optimale Konz. liegt meist zwischen 1—5 · 10<sup>-4</sup>%. Der fördernde Einfl. von Mangan-Verbb. macht sich nur geltend, wenn Nitrat als Stickstoffquelle geboten wird. (Kungl. fysiogr. Sällsk. Lund Förh. 15. 27—35. 1945.)

MOEWUS. 4460

**Harald Kylin**, *Über die Ernährung von Ulva lactuca*. Das Wachstum der Keimlinge der Grünalge *Ulva lactuca* wird durch Natriumacetat nicht beeinflusst. Geringe Mengen von Glucose (0,001—0,0001%) wirken fördernd, eine Entw. im Dunkeln ist aber nicht möglich. Ferner wirken stimulierend: Aneurin (0,00001—0,00001%), Abkochungen von Rotalgen, Hefe u. Heu. (Kungl. fysiogr. Sällsk. Lund Förh. 13. 202—14. 1943.)

MOEWUS. 4470

**Harald Kylin**, *Weitere Angaben über die Ernährung von Ulva lactuca*. Keimlinge der Grünalge *Ulva lactuca* werden in Seewasser oder in Nährlsg. (Seewasser mit 0,01%  $\text{NaNO}_3$  u. 0,001%  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) aufgezogen. Eine Förderung wird erhalten bei Zusatz von Ascorbinsäure (1:10<sup>5</sup>), Aneurin (1:10<sup>7</sup>) oder Heteroauxin (1:10<sup>8</sup>). Wird außerdem Mn zugefügt, dann addiert sich dessen stimulierender Einfl. mit demjenigen der anderen Verbindungen. (Kungl. fysiogr. Sällsk. Lund Förh. 15. 22—26. 1945.)

MOEWUS. 4470

**Margit Andersson**, *Zur Kenntnis der Stickstoffquellen von Ulva und Enteromorpha*. Die Grünalgen *Ulva* u. *Enteromorpha* werden in Seewasser kultiviert, dem 0,002% Phosphat u. Spuren von Eisenitrat zugesetzt sind. Von den gebotenen Stickstoffquellen sind Ammoniumsalze (I) günstiger als Nitrate (II). In höherer Konz. (0,01%) sind I giftig, II nicht. Auch Nitrite u. Harnstoff werden verwertet. Aminosäuren (Glykokoll, Asparagin, Alanin, Leucin) wirken 0,001—0,0005%ig! am günstigsten. (Kungl. fysiogr. Sällsk. Lund Förh. 13. 176—84. 1943.)

MOEWUS. 4470

**Anders Kylin**, *Einfluß einiger Kationen auf Ulva lactuca und eine Bemerkung über ihre Stickstoffquellen*. Acetamid (0,0001%) als N-Quelle fördert das Wachstum von Keimlingen der Grünalge *Ulva lactuca*, wirkt besser als Ammoniumverbb.; in seiner Ggw. ist Mn ohne Wirkung. Ohne Einfl. ist  $\text{MgSO}_4$ . Giftig sind  $\text{CdSO}_4$  u.  $\text{AlCl}_3$ , während  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , 0,0001—0,00001%ig, eine deutliche,  $\text{NiSO}_4$  nur eine geringe Förderung ergibt. (Kungl. fysiogr. Sällsk. Lund Förh. 16. 30—37. 1946.)

MOEWUS. 4480

**Anders Kylin**, *Der Einfluß von Spurenelementen auf das Wachstum von Ulva lactuca*. Keimlinge der Grünalge *Ulva lactuca* werden im Wachstum gefördert, wenn 0,000001% Eisencitrat (I), 0,00001% Zinksulfat (II), 0,001—0,0001% Mangansulfat (III) oder 0,01% Borsäure zugesetzt werden. Kupfersulfat hat keine Wirkung. Eine Mischung von I, II, III ist günstiger als die einzelnen Salze oder Mischungen von je 2. III wirkt nur, wenn als Stickstoffquelle Nitrat geboten wird. In Ggw. von Ammoniumsalzen ist III wirkungslos. Abkochungen von Rotalgen, Hefe oder Heu wirken wachstumsfördernd, bes. wenn außerdem III zugesetzt wird. (Kungl. fysiogr. Sällsk. Lund Förh. 13. 185—92. 1943.)

MOEWUS. 4480

**Tore Levring**, *Einige Kulturversuche mit Ulva und künstlichem Seewasser*. Die Wrkg. von künstlichem Seewasser wird am Wachstum von Keimlingen der Grünalge *Ulva lactuca* festgestellt. Folgende Ionen müssen zugegen sein:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{PO}_4^{--}$ ,



$\text{NO}_3^*$  u. die Spurenelemente *B. Zn. Cu. Mn. Fe.* Wichtig ist der  $\text{CO}_2$ -Geh., der durch Zusatz von 5 ccm einer 3,84%ig.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. zu 1 Liter hergestellt wird, u. die H-Ionenkonz., die auf pH 8.2 mit 0,1 n NaOH eingestellt wird. Andere in natürlichem Seewasser vorkommende Elemente scheinen nicht notwendig zu sein. Die Entw. in diesem künstlichen Milieu erreicht jedoch nur 50% der Entw. im natürlichen Seewasser. Eine Förderung wird erzielt, wenn dem künstlichen Seewasser *Adermin, Alanin, Asparagin, Heterauxin, Inosit, Nicotinsäure* oder *Trypaflavin* (je  $10^{-4}$ %) zugesetzt werden. Auch  $10^{-3}$ % Glucose ist günstig. Ascorbinsäure hat nur geringe, Aneurin keine Wirkung. Bes. wirksam sind Zusätze von *Methionin* u. *Pantothensäure* ( $10^{-4}$ %). (Kunzl. fysiogr. Sällsk. Lund Förh. 16. 45—56. 1946.)

MOEWUS. 4480

**Svante Suneson, Weitere Untersuchungen über wachstumsfördernde Wirkung von Algenextrakten auf *Ulex lactuca*.** Die Keimlinge der Grünalge *Ulex lactuca* werden im Wachstum gefördert, wenn der Nährlsg. Seewasser-Extrakte von verschied. lebenden Algen zugesetzt werden. Ebenso wirken Abkochungen aus Algen sowie veraschte Dekokte. Asche aus Algen wirkt gleichfalls stimulierend, wenn auch schwächer. Die Wrkg. der Algenextrakte beruht auf ihrem Geh. an anorgan. u. organ. Stoffen. (Kunzl. fysiogr. Sällsk. Lund Förh. 13. 193—201. 1943.)

MOEWUS. 4485

**R. Castan, Über die Rolle der tierischen und pflanzlichen Hormone bei der Entwicklung und Organbildung der vasculären Pflanzen: die pflanzlichen „Organisatoren“.** Literaturverzeichnis (>280 Zitate) zu der C. 1941. I. 2539 ref. Arbeit. (Rev. gén. Bot. 52. 413—30. Aug./Sept. 1940.)

SCHLOTTMANN. 4485

### E<sub>3</sub>. Tierchemie. Tierphysiologie. Tierpathologie.

**B. M. Marcolini, Über den Pigmentfarbstoff einiger Muscheln; Untersuchungen über die Carotinoide der Kamm- und Herzmuscheln.** Bei 3 Arten der Kammuscheln nimmt die Färbung der Genitalien mit ihrer Entw. an Intensität zu, u. zwar beim oberen, männlichen Teil von elfenbein- nach cremefarben, beim unteren, weiblichen Teil von schwachrosa nach zinnoberrot. Bei den Herzmuscheln wird die Färbung des die Eingeweide enthaltenden Fußes untersucht, die in dem länger dauernden Stadium der Geschlechtsreife dunkelrot ist. Die Färbung der Kiemen entspricht in beiden Fällen derjenigen der Geschlechtsorgane. V<sub>1</sub> nimmt an, daß die überwiegend aus der Ernährung stammenden Carotinoide als  $\text{O}_2$ -Acceptoren wirken u. zugleich als „universales Atmungsferment“ (nach WARBURG) bzw. „Oxygenase“ (nach BACH u. CHODAT). Ihre Wrkg. als Katalysatoren der Atmungs- u. desmoyt. Prozesse müßte noch durch den Nachw. eines Oxydationshilfsenzym (Katalase, Peroxydase) bestätigt werden. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 1. 115—19. Jan. 1946. Rom, Zentrallabor. f. Hydrobiologie.)

R. K. MÜLLER. 4520

**A. Santoni, Untersuchungen über die chemische Konstitution der Hornhaut unter normalen und pathologischen Bedingungen.** Unters. des W.- u. N-Geh. an der Hornhaut von Neu- u. Frühgeborenen kurz nach festgestelltem Tode zeigen, daß der W.-Geh. im 7. Schwangerschaftsmonat 85%, bei n. Geburtstermin nur noch 82% beträgt; bei einem 30jährigen wird ein W.-Geh. von 76% gefunden. Der N-Geh. in Trockensubstanz ist beim Fetus 17%, beim Erwachsenen n. 14,2%, bei Hypotonie 15,319%, bei Hypertonie 15,271%. Inwieweit die Unterschiede im N-Geh. auf Veränderungen des Salzgeh. zurückgehen, ist noch nicht geklärt. Die niedrigeren W.-Gehh., die in der Literatur angegeben sind, scheinen durch ungenügende Trocknung bedingt zu sein. Die Altersveränderung des W.-Geh. u. der Zus. der Eiweißkörper könnte eine Erklärung für die verschied. Krankheitsanfälligkeit der Hornhaut in verschied. Altern liefern. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 1. 232—38. Febr. 1946. Neapel, Univ., Augenklinik.)

R. K. MÜLLER. 4525

**J. Beyne, Germaine Boy und Michel Polonovski, Die Ausscheidung von Natrium und Kalium im Harn im Verlauf des Sauerstoffmangels.** Unters. der Basenausscheidung im Urin von Personen, die einer 4500—6500 m Höhe entsprechenden Atmosphäre ausgesetzt waren, ergab in der 1. Std. stark vermehrte Na- u. mäßig erhöhte K-Ausscheidung (Zunahme 200 bzw. 70% des Bodenwerts). Während der 2. Std. zeigte sich bei verschied. Personen Neigung zur Umkehrung des Ausscheidungsverhältnisses von Na:K. (C.R. Séances Soc. Biol. Filiales 139. 1042—43. Dez. 1945. Faculté de méd., Labor. de chim., u. École pratique des Hautes-Études, Labor. de physiol. appliquée à l'aéronautique.)

K. MAIER. 4550

**George William Seoff Blair, Die Bestimmung der Viscosität von Frauenmilch und gebärdlichen Sekreten.** (Vgl. C. 1940. I. 4001.) Als einfaches Gerät zur Viscositätsbest. von Milch wird eine Glascapillare verwendet, die zwischen zwei rechtwinklig dazu nach oben gebogenen Glasrohren eingeschmolzen ist. Nach Einfüllen von ca. 1 cm<sup>3</sup> wird Temperaturgleichgewicht dann an einem Glasrohr mittels einer gleitenden Skala bei 37° eingestellt,

die Fallzeit in 2 Höhen bestimmt, z. B. 18 u. 9 cm, u. die zeitliche Veränderung von  $t/\log h_0/h$  in 2 Sek. Abstand aufgenommen. Die Unterss. an Frauenmilch u. Colostrum ergeben, daß diese Sekrete bei 37° im allg. sich bzgl. der Viscosität als echte Fl. verhalten. Die Viscositäten selbst variieren über einen weiten Bereich (ca. 1,3—100 cSt). (Biochemic. J. 35. 267—71. März 1941. Reading, Univ., Nat. Inst. f. Res. in Dairying.)

R. K. MÜLLER. 4555

**Harold Waller, Rudolf Aschaffenburg und Margaret Wilson Grant, Die Viscosität, Proteinverteilung und „Goldzahl“ der vor- und nachgeburtlichen Sekrete der menschlichen Brustdrüse.** An Proben von vorgeburtlichem Brustdrüsensekret (von Hand ausgepreßt), Colostrum u. Frauenmilch wird die Viscosität (nach SCOTT BLAIR, vgl. vorst. Ref.), Gesamt-N (Mikro-KJELDHAHL), Nichteiweiß-N (Fällung mit Trichloressigsäure), Casein (nach ROWLAND, 1938), Globulin (ebenso) u. die „Au-Zahl“ nach ZSIGMONDY (ausgedrückt in reziproker Verd.) bestimmt. Die Au-Zahl steht in linearer Beziehung zum Gesamt-N. Eine systemat. Änderung der Zus. bei regelmäßiger Entfernung des vorgeburtlichen Sekrets ist nicht festzustellen. Dagegen treten charakterist. Änderungen der Faktoren in den ersten Tagen nach der Geburt ein; der Ausdruck „Colostrum“ sollte auf diese beschränkt werden. Lactationsschwierigkeiten in der ersten nachgeburtlichen Zeit sind mehr auf Fehler im Auspressungsmechanismus als auf solche im Mechanismus der Milchprod. zurückzuführen. (Biochem. J. 35. 272—82. März 1941. Woolwich, u. Reading.)

R. K. MÜLLER. 4555

**Tage Espersen und Kaj Roholm, Behandlung von Morbus Basedowii mit Thioharnstoff.** Bei der Behandlung von BASEDOW mit Thioharnstoff wird günstige Wrkg. auf den erhöhten Stoffwechsel u. a. thyreotox. Symptome festgestellt. Jedoch sprechen unangenehme Nebenwrkkg. (Lauchgeruch der Ausatemungsluft, Übelkeit, Erbrechen, Kopfschmerz, Fieber 39—41°) gegen die Anwendung des Präparats. (Ugeskr. Laeger 106. 873 bis 875. 31/8. 1944. Kopenhagen, Rigshosp.)

R. K. MÜLLER. 4562

**E. Freiersleben, K. Kjerulf-Jensen, E. Meulengracht und K. Schmith, Vorläufige experimentelle und klinische Erfahrungen mit Methylthiouracil und anderen antithyreoiden Stoffen.** Bei der Behandlung von BASEDOW-Patienten mit Methylthiouracil (0,75 bis 1,5 g/Tag) wird in 3—5 Wochen eine Abnahme des Stoffwechsels u. Herabsetzung bzw. Aufhören der thyreotox. Symptome beobachtet, in einem Falle erst nach Kombination mit NaJ. An Nebenwrkkg. wird nur in einem Falle Exanthem beobachtet. Bei nachfolgender Operation wird an den Schilddrüsen histolog. zerstreute Zellenhyperplasie, relativ wenig Koll. u. reichliche Vascularisation beobachtet. (Ugeskr. Laeger 106. 867—72. 31/8. 1944. Bispebjærg Hospital.)

R. K. MÜLLER. 4562

**Thaddeus S. Danowsky, Evelyn B. Man und Alexander W. Winkler, Behandlung von Hypertyreoidismus mit einer Mischung von Jod, Thioharnstoff in kleinen Mengen und mit getrockneter Thyreoidea.** Kleine Mengen (0,10—0,28 g) Thioharnstoff einmal täglich waren wirkungsvoll bei ursprünglich mit J behandeltem Hypertyreoidismus. Das aus dem Serum fällbare J wurde bei mehrwöchiger Behandlung zu myxödematösen Beträgen herabgesetzt. Dazu wurden täglich 0,06 g getrocknete Thyreoidea zur Wiederherst. der euthyreoiden Konz. des im Serum fällbaren J gegeben. J-Gaben hindern nicht die Wrkg. des Thioharnstoffes. Eine auf diese Feststellungen gegründete Behandlungsweise wird beschrieben. (Amer. J. med. Sci. 210. 777—82. Dez. 1945. New Haven, Yale Univ., School of Med.)

KUNZMANN. 4562

**James N. Haddock und Lloyd E. Thomas, Die Synthese von Plasteinen durch die Wirkung von Trypsin und Papain auf Verdauungsansätze von Insulin.** Wurden 100 mg Insulin (I) in 0,01 n HCl gelöst, 25 mg Pepsin (II) zugefügt u. die Lsg. (52 cm<sup>3</sup>) bei pH 1,9 u. 37° 24 Std. belassen, so war die physiol. Wrkg. völlig verschwunden. 36 cm<sup>3</sup> des Ansatzes wurden dann auf pH 5,7 eingestellt, bis auf 0,5 cm<sup>3</sup> eingeeengt u. mit 0,25 cm<sup>3</sup> einer 25 mg Trypsin enthaltenden Lsg. versetzt. Die Mischung wurde dann 4 bzw. 7 Tage bei 37° gehalten, wobei Plastein (III), das durch 3,3%ige Trichloressigsäure gefällt werden konnte, entstand. In ähnlicher Weise bildet sich aus Verdauungsansätzen von I mit II oder Papain (IV) nach Konzentrieren der Lsgg. in Ggw. von IV bei pH 5 ebenfalls III. Keines der III besaß blutzuckersenkende Wrkg. bei Kaninchen. (J. biol. Chemistry 144. 691—95. Aug. 1942. Columbia, Univ. of Missouri, Dep. of Biochem.)

V. PECHMANN. 4564

**A. Alibrandi, Das Verhalten eines bedingten motorischen Reflexes unter der Einwirkung von Acetylcholin.** Es wird geprüft, wie ein Hund bzgl. des Blinzelns (Kontraktion des Lidspaltenschließmuskels) auf im Wechsel mit stark verd. Essigsäure in die hintere Extremität injiziertes Acetylcholin reagiert. Der Blinzelreflex nimmt unter der Einw. des Acetylcholins, auch nach längeren Aussetzperioden, merklich zu. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 1. 659—61. Mai 1946. Messina, Univ., Inst. f. Menschenphysiol.)

R. K. MÜLLER. 4569

**Hans Selye und Christiane Dosne**, *Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung von Blut aus geschädigten Geweben*. Injektion von Blut aus geschädigtem Gewebe eines Kaninchens hat bei adrenaletomierten Ratten keine tox. Wrkg. Andere Verss. zeigen, daß der Stoffwechsel geschädigter Gewebe aktiver ist als bei n. Gewebe. Der Blutzuckergeh. ist bei ersterem durchweg geringer, der Nichtprotein-N- u. der Hämoglobin-geh. höher, der Chloridgeh. der Muskeln erheblich höher. Vf. halten es für möglich, daß traum. Schocksymptome dadurch entstehen, daß der erhöhte Blutzuckerverbrauch des geschädigten Gewebes dem Organismus Stoffe (z. B. Enzymsysteme, Hormone, Vitamine) entzieht, die für die Zuckerverwertung der ungeschädigten Gewebe benötigt werden, daß also der Schock kein Eindringen tox. Stoffe in den Organismus bewirkt, sondern auf einem Mangel an lebenswichtigen Substanzen beruht. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **47**. 143—48. Mai 1941. Montreal, Canada, McGill Univ., Dep. of Anatomy.)

R. K. MÜLLER. 4572

**Hubert Bradford Vickery**, *Der Histidingehalt des Hämoglobins von Menschen, Pferd und Schaf, bestimmt mit Hilfe von 3,4-Dichlorbenzolsulfonsäure*. Aus Proteinhydrolysaten läßt sich *Histidin* (I) mit 3,4-Dichlorbenzolsulfonsäure als Disulfonat wegen der geringen Löslichkeit dieses Salzes leicht isolieren. Mit dieser Meth. wurde der I-Geh. verschiedener *Hämoglobin* (II)-Arten bestimmt. Vf. fand bei Menschen-II: 8,09, bei Pferde-II: 7,66 u. bei Schafs-II: 7,38% I. Wegen des einheitlichen Fe-Geh. der 3 II-Arten wird ein gleiches Mol.-Gew. von ca. 66 700 angenommen, woraus sich ein Geh. von 35, 33 u. 32 I-Resten pro II-Mol. errechnet. Eine zum Vgl. durchgeführte Gehaltsbest. von *Edestin* ergab 2,6% I. Die Best. des *Arginin* (III)-Geh. der 3 II als Monoflavinat ergab 4,21 bzw. 3,59 u. 3,89%, was einen Geh. von 16, 14 u. 15 III-Reste/Mol. II ergibt. (J. biol. Chemistry **144**. 719 bis 730. Aug. 1942. New Haven, Connecticut Agric. Exp. Stat., Biochem. Labor.)

V. FECHMANN. 4572

**Wilhelm Pfannenstiel**, *Zum Wesen des natürlichen Keimvernichtungsvermögens des Blutes*. Vf. gibt einen umfassenden Überblick eigener u. fremder Arbeiten über die Baktericide des Blutes u. ihre Beeinflussung durch zahlreiche Stoffe u. Eingriffe. Aus ihnen ergibt sich, daß die Annahme eines einheitlichen *Alexins* unzutreffend ist. Neben zahlreichen anderen Stoffen u. Vorgängen, die am Zustandekommen der baktericiden Kraft des Blutes beteiligt sind, wird bes. der Bedeutung der *Vitamine C* u. *K* gedacht. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. **104**. 166—84. 11/12. 1943. Marburg/Lahn, Univ., Hygien. Inst.)

JUNKMANN. 4572

**Erwin Hasché**, *Über die Bakterien-abwehrende Kraft (baktericider Index) des menschlichen Blutes*. Der aus frischem Vollblut ermittelte „baktericide Index“ nach WRIGHT ist wesentlich höher als der aus Serum (2—3) erhaltene. Er ist ferner im Winter höher als im Sommer u. steigt bei Infektionen als Zeichen der Abwehr bis auf 600. Die „Abwehrkraft“ setzt sich aus einer größeren Zahl von Einzelfaktoren zusammen (z. B. Baktericide). Ihre Best. ist diagnost. u. für die Therapie wichtig. (Schweiz. med. Wschr. **76**. 1161. 9./11 1946. Kopenhagen, Carlsbergfondets Biologiske Inst.)

K. MAIER. 4572

**E. Urbani**, *Beobachtungen über die photodynamische Hämolyse und Untersuchungen über die photodynamische Veränderung des Oxyhämoglobins*. Vf. untersucht mikrospektroskop. die Einw. von *Eosin* (I), *Methylviolett* (II) u. *Uranin* (III) auf humane, 6fach gewaschene rote Blutkörperchen in 1%ig. Suspension. Bei I (1:15000) tritt am Sonnenlicht in 105 Min. völlige Hämolyse ein, bei II (1:200000) in 60 Min., bei III (1:15000) in ca. 2 Std. In allen Fällen wird das Verschwinden der jeweils beobachtbaren Banden des HbO<sub>2</sub> festgestellt. In bes. Verss. wird die Unabhängigkeit der HbO<sub>2</sub>-Veränderung von der Hämolyse nachgewiesen; die kleine im Protoplasma der Zelle enthaltene Menge der photodynam. wirksamen Substanz genügt, um Hämolyse zu bewirken, nicht aber für eine Veränderung der Struktur des HbO<sub>2</sub>. Beide Erscheinungen finden nur in Ggw. von O<sub>2</sub> statt. Bldg. von Methämoglobin wird in keinem Falle beobachtet. (Atti Accad. nat. Linei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] **1**. 123—29. Jan. 1946. Rom, Univ., Inst. f. vergleichende Anatomie.)

R. K. MÜLLER. 4573

**Zacharias Dische**, *Aerobe Glykolyse durch Vogelerythrocyten und ihre Kontrolle durch intracelluläre Ionen in physiologischen Konzentrationen*. Hämolysate gewaschener Taubenerthrocyten zeigen eine im wesentlichen aerobe, durch HCN zu 85—90% hemmbare Glykolyse.  $2,5 \cdot 10^{-4}$  mol.  $Ca^{++}$ , *Inosithexaphosphat* u. *Ribonucleat*  $10^{-3}$  mol. u. mol./65 *Phosphat* in Ggw. von  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol.  $Mg^{++}$  hemmen stark u., soweit untersucht, reversibel. Zwischen pH 7,6 u. 6,7 nimmt die Hemmung mit der *Wasserstoffionenkonz.* zu.  $Mg^{++}$  aktiviert die Glykolyse bis  $5 \cdot 10^{-3}$  mol. u. hemmt in höheren Konzentrationen. Die Phosphathemmung u. die an sich schwache Hemmung durch  $SCN^{-}$  u.  $Na_2SO_4$  wird durch die kleinen  $Mg^{++}$ -Konz. um ein Vielfaches vermehrt. — Schnitte aus Speicheldrüsen, Pankreas u. Leber zeigen auf *Acetylcholin*-, *Pilocarpin*- u. *Sekretin*-Zugabe eine erhebliche Steigerung von Atmung u. aerobere Glykolyse, die reversibel ist u. durch längere Anaero-

biose unterdrückt werden kann. Diese Stoffwechsel-Rk. zeigt eine ähnliche Ionenempfindlichkeit wie die aerobe Glykolyse kernhaltiger Erythrocyten u. dürfte daher dieser nahe stehen. (J. biol. Chemistry 163. 575—76. 2/5. 1946. New York, Columbia Univ., Coll. of Physicians and Surgeons, Dep. of Biochem.)  
JUNG. 4573

**J. v. Darányi**, *Physikalische Serumuntersuchung (Refraktion und Labilität)*. Vf. erinnert an seine Serumlabilitäts-Rk., die aus der Art der Ausflockung von 0,2 cm<sup>3</sup> frischem Serum mit 1,1 cm<sup>3</sup> verdünntem A. bei 62—63° in 20 Min. u. anschließendem Stehen bei Zimmertemp. für 24 Std. auf das Verh. des Albumin-Globulin-Quotienten schließen läßt. Zusammen mit den Refraktometerwerten ergibt die Prüfung der Serumlabilität das Serumeiweißbild: hohe Refraktion = Hyperproteinämie, starke Labilität = Hyperglobulinämie. Das Verf. bewährt sich diagnost. u. prognost., wie an zahlreichen Beispielen gezeigt wird. Hohe Labilität findet sich bei schwereren mit Gewebszerfall einhergehenden Prozessen. Leichtere Erkrankungen, die jedoch zu Senkungsbeschleunigungen führen können, reagieren nicht. Die Labilität gestattet auch, Prognose u. Verlauf der Tuberkulose zu kontrollieren. Auch zur Differentialdiagnose zwischen Tumoren u. Tuberkulose oder Eiterungsprozessen ist das Verf. anwendbar. Bei Reihenunters. werden oft fokale Infekte aufgedeckt. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 104. 321—31. 11/12. 1943. Budapest, Univ., Hygien. Inst.)  
JUNKMANN. 4574

**Armand J. Quick**, *Der Prothrombinspiegel im Blut nach intramuskulärer Injektion von Natriumcitrat*. Bei Hunden u. Kaninchen zeigt intramuskuläre Injektion von Natriumcitrat (I, 0,5 g/kg, 10%ig. Lsg.) keinen Einfl. auf den Prothrombinspiegel des Blutes. Die früher beobachtete Verkürzung der Gerinnungszeit u. Abnahme der „Prothrombinzeit“ unter dem Einfl. von I ist also nicht auf eine Änderung im Prothrombin zurückzuführen. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 47. 1—3. Mai 1941. Milwaukee, Marquette Univ., School of Med., Dep. of Pharmacol.)  
R. K. MÜLLER. 4574

**Montague Maizels**, *Die Behandlung von Plasma mit Kaolin*. Um das bei der Filtration störende Fibrinogen aus Plasma zu entfernen, behandelt Vf. mit Citrat versetztes Plasma mit verschied. Silicaten, von denen sich Kaolin als bes. geeignet erweist. Es werden 3 Verff. ausgearbeitet (Zentrifugation, Absatzverf., Tiefkühlung). Das Prod. kann filtriert u. getrocknet werden u. gibt bei der Transfusion keine Rkk., weshalb Vf. annimmt, daß die Behandlung tox. Stoffe entfernt. (Lancet 247. 205—08. 12/8. 1944. London, Univ., Coll. Hosp.)  
R. K. MÜLLER. 4576

**Dionis Vidale**, *Die Frage der chemischen Form des Eisens im befruchteten Hühnerrei*. Aus Eiweiß läßt sich durch Elektrolyse der Fe-Geh. fast vollständig anod. gewinnen. Ein zur Verarbeitung größerer Mengen geeigneter Elektrolyse-App. (Abänderung des App. von REINER) wird beschrieben. Der Fe-Geh. des Eiweißes aus einem Ei ist von der Größenordnung 0,1 mg. Die Abtrennung der Fe-haltigen Komponente (P-Fe-haltige Kerne) aus dem Eidotter nach POSTERNAK (C. 1928. I. 2519) liefert nicht immer gleichmäßige Prodd.; diese lassen sich mit Phthalsäureanhydrid abbauen, als weitere Lösungsm. werden nacheinander Bzl., Ae. u. Methanol angewandt. Der Fe-Geh. im Gesamtprod. wird mit 0,53% angegeben, im Veraschungsprod. (mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) mit 3,03%. Auch der nach Lsg. mit Methanol verbleibende Rückstand kann noch Fe enthalten. (Farmac. vjesnik 24. 5—38. 1934. Sep. [Orig.: sloven.] Sep. Zagreb, Univ., Medizin.-Chem. Inst.)  
R. K. MÜLLER. 4582

**B. S. Schweigert, J. M. McIntire und C. A. Elvehjem**, *Der Einfluß der Kostzusammensetzung auf den Vitamingehalt von Rattengewebe*. Zur Klärung der Frage, ob die in einer Kost enthaltene Menge von Kohlenhydrat, Eiweiß oder Fett u. ebenso die Vitamineinnahme den Vitamingeh. der Rattengewebe in charakterist. Weise zu verändern vermögen, wurden Unters. an jungen wachsenden Ratten vom Gewicht von 35—45 g angestellt. 3 Diätformen (kohlenhydratreich, eiweißreich, fettreich) wurden verfüttert (ad libitum). Sie bestanden aus gereinigten Substanzen u. enthielten als Vitaminzugaben Nicotinsäure (I), Pantothensäure, Pyridoxin sowie Cholin. Gaben von Vitamin B<sub>1</sub> (II) u. B<sub>2</sub> (III) wurden täglich verabreicht, u. zwar in verschied. Höhe. Zur Versorgung mit Vitamin A erhielt jede Ratte 1 Tropfen Heilbutleberöl wöchentlich. Die Dauer der Verss. betrug 7 Wochen. Die Wachstumskurven wurden bestimmt, die Ratten am Ende der Fütterungsperiode nach 24std. Karenz getötet u. die Gewebe (Muskel u. Leber) zur Unters. auf I, II u. III entnommen. Von I wurden täglich 25 γ verabreicht. Infolge der I-Synth. bei der Ratte ist der I-Geh. der Gewebe immer gleich. In Muskeln wurden 27—50 γ/g, in Leber 79 bis 123 γ/g I gefunden. Der II-Geh. von Muskeln u. Leber war 3—4mal höher nach Fütterung von 25—50 γ II als nach 8 γ täglicher Einnahme. Der III-Geh. war im Muskelgewebe 40% höher nach Gaben von 30—60 γ III als nach 8 γ täglich. Die Rationen mit hohem Kohlenhydrat-, Eiweiß- oder Fettgeh. beeinflussten den Vitamingeh. der Gewebe, insoweit gleiche Vitaminmengen gefüttert wurden, nicht, obgleich gewisse Unterschiede

in den Gruppen vorhanden waren. (Arch. Biochemistry 3. 113—20. Okt./Dez. 1943.)  
SHEUNERT. 4587

**A. R. Kemmerer und G. S. Fraps, Relativer Wert des Carotins in Vegetabilien für das Wachstum von weißen Ratten.** Nach früheren Unters. besteht das nach verschied. Meth. in pflanzlichen Prodd. ermittelte Carotin nicht allein aus  $\beta$ -Carotin (I). Gewöhnlich enthält es die „Verunreinigung A“, Neo-I U u. B u. manchmal  $\alpha$ -Carotin (II). Neo-I B (Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15. [1943.] 714) u. II haben  $\frac{1}{2}$  der Vitamin A-Wrkg. von I. Neo-I U hat  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$  dieser Wrkg., „Verunreinigung A“ hat keine Vitamin A-Wrkg. In der vorliegenden Arbeit sollte die Vitamin A-Wrkg. des „I-Äquivalents“ einer Anzahl von Pflanzen bestimmt werden. Als I-Äquivalent wird von Vf. die Menge von I +  $\frac{1}{4}$  von Neo-I U +  $\frac{1}{2}$  Neo-I B +  $\frac{1}{2}$  II angesehen. Die relative Vitamin A-Wrkg. der I-Äquivalente wurde in Wachstumsvers. an Ratten festgestellt, wobei das Wachstum der Ratten, welche die Unters.-Proben erhielten, mit dem Wachstum solcher Ratten verglichen wurde, welche ein gereinigtes Standard-Carotin, bestehend aus 90% I u. 10% II, gelöst in Baumwollsaatöl, erhielten. Die Grundkost bestand aus 59% Maisstärke (24 Std. auf 170° erhitzt), 22% erhitztem Casein, 9% unbestrahlter Hefe, 1% bestrahlter Hefe, 4% Salzmischung, 1% NaCl u. 4% Baumwollsaatöl. Die zu untersuchenden Vegetabilien wurden in Mengen verfüttert, welche zwischen 0,41 u. 1,82  $\gamma$  I-Äquivalent enthielten. Der Carotin-Standard wurde in Mengen von 0,6; 0,8 u. 1  $\gamma$  täglich verabreicht. Geprüft wurden verschied. gekochte u. konservierte Gemüse u. Wurzelgewächse. Mit Ausnahme von Karotten wurde das I-Äquivalent der 27 untersuchten Proben von Futter- u. Nahrungsmitteln ebensogut für das Wachstum der Ratten ausgenutzt wie das I-Äquivalent von reinem Carotin, in Baumwollsaatöl gelöst. In 20 Vers. von getrockneten Nahrungs- u. Futtermitteln, in welchen die Menge von reinem Carotin, nicht aber die Menge I-Äquivalent bestimmt worden war, betrug der Wert von 1  $\gamma$  reinem Carotin 0,8—2,4 USP-Einheiten. Der Durchschnitt war 1,4, u. das liegt nahe am Wert von 1,67, welcher für 1  $\gamma$  I durch die internationale Vitaminkonferenz 1934 festgelegt wurde. Bei knapper, für mäßiges Wachstum genügender Fütterung mit niedriger Carotinzufuhr scheint der Vitamin A-Wert des I-Äquivalents in pflanzlichem Material gleich dem von in Baumwollsaatöl gelösten I zu sein. Bei hohen Futtergaben, welche eine Ablagerung von Vitamin A in der Leber gestatten, haben frühere Unters. gezeigt, daß das pflanzliche I nicht ebensogut ausgenutzt wird wie I in Baumwollsaatöl-Lsg. (Arch. Biochemistry 8. 197—201. Okt.-Dez. 1945.)  
SHEUNERT. 4587

**K. H. Wagner, Ist die  $\beta$ -Carotinresorption der Ratte von den als Lösungsmittel verwendeten Fetten abhängig?** Von in Margarine gelöstem  $\beta$ -Carotin waren nach Rattenvers. von BOMSKOV u. RUF (C. 1940. II. 1166) nur so geringe Mengen resorbiert worden, daß diese Autoren die Vitaminisierung der Margarine mit Carotin (I) ablehnen. In Fortsetzung seiner Arbeiten über die I-Resorption (C. 1941. II. 220) verwandte Vf. auch verschied. Margarinen, sowie Rüböl, Sonnenblumenöl, Rapsfett, Cocosfett, Waltran, Butter, synthet. Fett u. prüfte auch die Wrkg. von Zusätzen von Linolensäure u. Galle. Er kommt dabei zu wesentlich höheren Ausnutzungszahlen als BOMSKOV u. RUF und führt dies auf Mängel der Meth. dieser Autoren zurück. Sie töteten die Versuchstiere bereits nach Ablauf von 6 Std. u. extrahierten den Darminhalt einschließlich der vom Fett befreiten Darmwandung, berücksichtigten aber die Faeces nicht. Vf. hält diese Versuchsdauer für zu kurz u. bestimmt die nicht resorbierte I-Menge nicht nur nach 6, sondern auch nach 24 Std. u. nach noch längerer Versuchsdauer. Er lehnt auch eine einfache Extraktion ab, versteht dagegen u. chromatographiert. Vergleichsweise wurden nach Verabreichung von 100—190  $\gamma$  I folgende Werte für die Resorption gefunden:

Lösungsmittel resorbiert nach	6 Std.	6 Std.	24 Std.	40 Std.
	(BOMSKOV UND RUF)	(WAGNER)	(WAGNER)	(WAGNER)
Margarine aus pflanzlichen u. tier. Fetten	9,4	37,57—53,45	62,47—73,33	67,2—81,3
Margarine aus pflanzlichem Fett . . . . .	5,1	55,5—70,6	70,1—89,8	71,6—84
Margarine aus tierischem Fett . . . . .	—	46,54—61,6	67,65—78,1	72—82,5
Margarine aus gehärtetem Walöl . . . . .	10,2	42,37—57,14	48,75—73,1	72,75—81,2
Margarine aus Pflanzenfett + 1% Linolensäure	22,5	12—28,8	26,6—53,7	
Margarine aus gehärtetem Walöl + 1% Linolensäure	21,2	35,7—66,2	40,2—70,5	
Butter . . . . .	24,3	44,86—62,1	46,5—80,9	73—79,6
Cocosfett . . . . .	36,8	26,2—67,4	36,9—59,7	70,8—91,3

Vf. kommt somit zu einer Ablehnung der Ansicht von BOMSKOV u. RUF bzgl. der Wrkg. der Margarine als Lösungsm. von I. Der günstige Einfl. von Galle auf die Resorption wird hingegen bestätigt. Aus einer Desoxycholsäure-I-Schmelze wurde I zu 69,8—86,8%

resorbiert. Natürliche Fette, Sonnenblumenöl, Rüböl, Rapsfett u. Walöl ergaben ebenfalls günstige Resorptionswerte. Die I-Resorption aus Waltran vom F. 34<sup>o</sup> betrug nach 24 Std. 55,7—73,5%, bei F. 42<sup>o</sup> 41,7—79,5%. Weniger günstig als Lösungsm. erwies sich synthet. Fett, woraus nach 70std. Versuchszeit 44,7—60,2% I resorbiert waren. Bei einem Vers. von 80std. Dauer lag die Resorption sogar nur bei 41,7—45%. (Ber. Verh. sächs. Akad. Wiss. Leipzig, math.-physische Kl. 96. 17—46. 1944. Leipzig, Reichsanst. für Vitaminprüfung u. Vitaminforschung.) SCHEUNERT. 4587

**Y. T. Chang, J. M. Chen und T. Shen, Erzeugung von Polycythämie bei Salamandern durch Kobalt, Ascorbinsäure und andere wasserlösliche Vitamine.** Bei Salamandern ist die Bldg. der Erythrocyten u. Thrombocyten in der Milz, die der Granulocyten in der Leber lokalisiert. Es sollte bei *Triturus orientalis* DAVIS die Wrkg. verschied. Stoffe (intra-peritoneal injiziert) auf ihre Fähigkeit, Polycythämie hervorzurufen, geprüft werden. In der Tat ließ sich durch *Ascorbinsäure* u. *CoCl<sub>2</sub>-Lsg.* ein deutlicher Zuwachs an Erythrocyten hervorrufen. Die histolog. Unters. der Milz zeigte, daß dieses Hauptorgan der Erythropese stark aktiviert war. Auch die anderen angewandten wasserlös. Vitamine B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>6</sub>, *Nicotinsäure* vermochten Polycythämie beim Salamander hervorzurufen. (Arch. Biochemistry 3. 235—39. Okt./Dez. 1943.) SCHEUNERT. 4587

**G. M. Briggs jr., T. D. Luckey, C. A. Elvehjem und E. B. Hart, Untersuchungen über die Vitamine B<sub>10</sub>, B<sub>11</sub> und verwandte Substanzen in der Ernährung von Kühen.** Kühen brauchen zur richtigen Gefiederbldg. das wasserlös. Vitamin B<sub>10</sub> (I) u. zum Wachstum das Vitamin B<sub>11</sub> (II). Vff. bringen weitere Befunde über die Reinigung dieser Vitamine bei u. beschreiben die von ihnen dazu angewandten Methoden. Sie gründeten sich auf Dialyse, chromatograph. Trennung u. Baryt-A.-Fällung. Es gelang, II auf das 1600fache aus Leber zu konzentrieren. Es wird erneut darauf hingewiesen, daß I u. II Substanzen von verschieden hoher B<sub>12</sub>-Aktivität sind, obgleich solche Substanzen auch Wachstum, Gefieder- u. Hämoglobinbldg. fördern, wenn sie allein an Kühen in relativ großen Mengen gefüttert werden. Es wird vermutet, daß diese Wrkg. weitgehend indirekt erfolgt. Die Existenz eines weiteren unbekannt. zur Sicherung normaler Hämoglobinbldg. notwendigen Faktors ist nach den Ergebnissen zu vermuten. (J. biol. Chemistry 158. 303—12. 1945.) SCHEUNERT. 4587

**Josephine Gardner, Helen T. Parsons und W. H. Peterson, Menschlicher Biotin-Stoffwechsel bei verschieden großer Biotinzufuhr.** Der Biotin(I)-Stoffwechsel wurde an 10 Studentinnen, welche verschied. Kostsätze mit einer I-Zufuhr von 9—171  $\gamma$  erhielten, untersucht. Wenn der I-Geh. der Nahrung von 9 auf 33  $\gamma$  gesteigert wurde, so erhöhte sich die Harnausscheidung an I nicht, wohl aber stieg die faecale I-Menge um 40%. Bei einer Aufnahme von 171  $\gamma$  I stieg die Ausscheidung im Harn um das 5fache gegenüber der bei niedrigerer I-Zufuhr ausgeschiedenen Menge, u. das faecale I stieg um 80% gegenüber der niedrigsten Ausscheidung bei geringer I-Zufuhr. Bes. wichtig scheint weiter, daß die totale I-Ausscheidung die bei geringer, mittlerer (50—100  $\gamma$ ) u. hoher I-Zufuhr verabreichten Mengen um das 9-, 3- u. 1 $\frac{1}{2}$ fache überstieg. Somit fand stets eine beträchtliche I-Synth. statt, welche aber in ihrem Umfange mit der Steigerung der I-Zufuhr abnahm. Wurden 50  $\gamma$  I der wenig I enthaltenden Kost zugelegt, so wurden 30% dieser Zulage im Harn ausgeschieden, wobei die maximale Ausscheidung am 3. oder 4. Tag nach dem Beginn der I-Zufuhr erfolgte. Ein noch größerer Prozentsatz von I, nämlich 72%, wurde ausgeschieden, wenn 1,00  $\gamma$  verabreicht wurden, u. hierbei stieg die Ausscheidung über die gesamte Dauer der 6tägigen Verabreichung an. Die faecale I-Menge stieg hingegen bei den gleichen Einnahmen (50 oder 100  $\gamma$ ) nicht an. Das wasserlös. faecale I betrug 2—15%. Nach saurer Hydrolyse des Wasserextraktes konnte deutlich mehr I nachgewiesen werden. Die stündliche I-Ausscheidung war am größten am Nachmittag u. Abend, am niedrigsten während des Schlafes u. am Morgen. Verabreichte man 25 oder 50  $\gamma$  I mit dem Frühstück u. Mittagessen, so wurden diese zum größten Teil im Harn innerhalb 6 Std. ausgeschieden. (Arch. Biochemistry 8. 339—48. Okt./Dez. 1945.) SCHEUNERT. 4587

**Michael J. Pelezar jr. und J. R. Porter, Bestimmung der Pantothenensäure in normalem Blut und Urin nach mikrobiologischer Technik.** (Vgl. C. 1945. II. 1501.) Die Zunahme des Wachstums von *Proteus morgani*, die der Konz. des Ca-Pantothenats im Medium proportional ist, wird durch Trübungsmessung in einer Standardkurve festgelegt, mit der die Werte in Blut u. Urin verglichen werden. Bei 17 Personen werden *Pantothenensäure*(I)-Konz. von 0,030—0,099 (Mittel 0,059)  $\gamma$ /cm<sup>3</sup> im Blut, bei 9 Personen I-Konz. von 1,46—6,79 (Mittel 3,81) mg im 24 Std.-Harn gefunden. Bei Urinproben (mit u. ohne Alkalibehandlung) u. Blut mit Zusatz von I werden die Zusatzmengen quantitativ wiedergefunden. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 47. 3—7. Mai 1941. Iowa City, Univ. of Iowa, Coll. of Med., Dep. of Bacteriol.) R. K. MÜLLER. 4587

**M. Neuweiler**, *Über die Behandlung der Anämien mit Eisen und mit den Vitaminen des B-Komplexes*. Bei der sek. Anämie der Magen- u. Darmstörungen, den Eisenmangelanämien, den symptomat. aplast. Anämien u. leberrefraktärer Perniciosus wurde die Kombinationstherapie mit Fe + Vitamin-B-Komplex bzw. Leber + Vitamin-B-Komplex mit Erfolg angewandt. (Schweiz. med. Wschr. 75, 405—07. 12/5. 1945. Genf, Univ., Chir. Klin.)

LOCH. 4587

**H. C. Trowell**, *Leberextrakt in der Behandlung der tropischen makrocytären Anämie*. Zahlreiche auf Leberextraktbasis beruhende Mittel, die bei pernicioser Anämie wirksam sind, zeigen sich bei trop. makrocytärer Anämie unwirksam oder erfordern unzulässig hohe Dosen. Vf. hat gute Erfolge mit unraffiniertem u. unfractioniertem Leberextrakt in Dosen von 5—10 cm<sup>3</sup> wöchentlich erzielt. (Lancet 241, 303—04. 13. Sept. 1941. Uganda Med. School.)

R. K. MÜLLER. 4587

**M. L. Scott, L. L. Norris, G. F. Heuser und W. F. Bruce**, *Untersuchungen über organische Stoffe, welche zur Verhütung der Anämie bei Kühen benötigt werden*. Um die makrocytäre hypochrome Anämie, welche sich bei Kühen nach reinen Kostsätzen entwickelt, vollständig zu beseitigen, sind der *Lactobacillus casei*-Faktor (I) u. ein Lacton nötig, u. zwar handelt es sich entweder um 2-Methyl-3-oxo-4-oxymethyl-5-carboxypyridin, welches von den Vf. als  $\alpha$ -Pyracin (II) bezeichnet wird, oder um 2-Methyl-3-oxo-4-carboxy-5-oxo-methylpyridin, welches den Namen  $\beta$ -Pyracin (III) erhielt. III ist beträchtlich wirksamer bzgl. seiner wachstumsfördernden Wrkg. als II, ist aber nur geringfügig wirksamer bei der Anämie-Verhütung. Überhaupt wurden geringere Mengen von III u. I zur Verhütung der Anämie als zur Erzielung von Wachstum benötigt. Die hämatolog. Unters. ergab weiter, daß nach alleiniger Verabreichung von I eine normocytaire hypochrome Anämie entsteht. Wurde dagegen III allein verabreicht, so entsteht eine Anämie von makrocytärem normochromem Typ. (J. biol. Chemistry 158, 291—98. 1945.)

SCHREUNERT. 4587

**Erik Landboe-Christensen und Claus Munk Plum**, *Die Lokalisation des antianämischen Prinzips im menschlichen Magen*. 1. Mitt. *Die antianämische Wirkung von menschlichem Funduspulver*. 100 g pulverisierter Fundusteil des menschlichen Magens wurde im Verlauf von 8 Tagen in einem Falle pernicioser Anämie verabreicht; es wurde eine optimale therapeut. Wirkung erzielt. Hierdurch wurden Angaben von FOX u. CASTLE bestätigt, wonach nicht der Pylorusteil (wie beim Schweinemagen), sondern der Fundusteil des menschlichen Magens das antianäm. Prinzip enthält. (Nordisk. Med. 32, 2846—48. 13/12. 1946. Kopenhagen, Univ., Med.-Anatom. Inst.)

KRAFT. 4587

**Gustav J. Martin und Wolfram Stenzel**, *Der Einfluß verschiedener Chemikalien und Vitaminmängel auf die Ausscheidung von Glucuronsäure bei der Ratte*. Die entgiftende Wrkg. der Glucuronsäure (I) hat vermuten lassen, daß diese Säure klin. zur Verminderung der Toxizität der Sulfonamide Verwendung finden könnte. Da aber I in ausreichender Menge u. Reinheit nicht leicht herzustellen ist, schien es erfolgversprechend, ein einfaches chem. Mittel aufzufinden zu machen, dessen Verabreichung zu einer Steigerung der Bldg. von I im Körper führt. Die I-Ausscheidung wurde entsprechend der Technik von MAUGHAN u. Mitarbeitern (C. 1939, I, 3040.) mit Hilfe von Naphtharesorcin bestimmt, wobei gegenüber der Unspezifität der Rk. zu Hilfe kam, daß in normalem Harn die störenden Rkk. anderer Stoffe nicht zum Ausdruck zu kommen pflegen. Durch Kontrollunters. mit reinen Lsgg. solcher Stoffe, die störend wirken könnten, sicherten sich Vf. außerdem gegen Trugschlüsse. Dioxyceton, Glycerin, Milchsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure u. Adenylsäure vermehrten merklich die I-Ausscheidung bei der Ratte. Von den geprüften Aminosäuren wirkten allein Tyrosin u. Cystein in gleicher Weise. Bei Vitaminmangelkrankheiten aller Art war allein nach Vitamin B<sub>2</sub>-Mangel eine Zunahme der I-Ausscheidung feststellbar. Alle anderen Mängel wirkten senkend in dieser Richtung. Bei verschied. Sulfonamiden wurden wechselnde, uncharakterist. Ergebnisse erhalten. (Arch. Biochemistry 3, 325—31. Okt./Dez. 1943.)

SCHREUNERT. 4587

**R. Roch und R. Besser**, *Durch Ernährungsmängel verursachte Veränderung der Cholesterinämie*. An Hand einer die Zeit von 1939 bis 1945 umfassenden, krit. ausgewerteten Statistik über den Cholesterin-Spiegel des Blutes (bestimmt nach LIEBERMANN-BURCHARD) von zahlreichen Patienten wird gezeigt, daß sich eindeutig ein allmählicher Abfall durchsetzt, ohne daß die Grenze einer patholog. Hypocholesterinämie (0,7—0,9%) erreicht oder unterschritten wird. Diese Tatsache wird unter Hinweis auf das Schrifttum mit den in den Kriegsjahren in der Schweiz erzwungenen Einschränkungen in der Ernährung, vor allem hinsichtlich der Fettrationen, in Zusammenhang gebracht. (Schweiz. med. Wschr. 76, 384—86. 4/5. 1946.)

TÄUFEL. 4589

**D. W. Woolley**, *Beobachtungen über die wachstumsfördernde Wirkung gewisser Proteine bei Zugabe von eiweißfreier, Aminosäuren enthaltender Diät*. Es wurde die Wrkg. von Casein (I), dialysiertem erhitztem Eiereiweiß (II), denaturiertem krist. Trypsinogen (III), Streptogenin(IV)-Konzent. u. hydrolysiertem IV als Zusatz zu einer Basaldiät, die säure-

hydrolysiertes I, zusätzliches *d,l*-Tryptophan u. *l*-Cystein, sowie Saccharose, Maisöl u. Vitamine enthielt, auf das Wachstum von jungen Mäusen untersucht. Stärkste Gewichtszunahme bei Zusatz von I, III oder IV. Das hydrolysierte IV zeigte gegenüber der Kontrolle keine, II nur eine geringe Wirkung. Es wird angenommen, daß der IV-Faktor in I u. III reichlich, in II aber nur wenig vorhanden ist. (J. biol. Chemistry 159. 753—54. Aug. 1945. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.) v. PECHMANN. 4589

**Abraham White und Marion A. Sayers**, *Herstellung, Eigenschaften und parenterale Verabfolgung tryptophan-haltiger Säurehydrolysate von Proteinen*. Vff. vervollständigen eine eigene Arbeit (vgl. C. 1943. I. 1278). Die klin. Verwendung von Eiweißhydrolysaten erwies sich infolge langwieriger Entfernung unverdauten Enzymmaterials als ungünstig. Säurehydrolysate konnten bisher ohne wesentliche Zerstörung von Tryptophan (I) nicht erhalten werden. Unvollständige Säurehydrolysate zeigten bessere Wirksamkeit, denn bei Verabfolgung von Aminosäure-Gemischen traten durch Nierenausscheidung Verluste ein. — *Casein, Pankreas-Protein u. Kürbissamen-Globulin* wurden in relativ kurzer Zeit mit 1n, 2,6n u. 5,5nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysiert u. jeweils der NH<sub>2</sub>-, Carboxyl-Stickstoff- u. Tryptophan-Geh. bestimmt. Bei 6std. Hydrolyse mit 2,6nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurden etwa 50% der Peptid-Bindungen gespalten, wobei etwa 65% des I unzerstört blieben. Verkürzung der Hydrolysendauer oder Verminderung der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konz. lieferten unvollständige Hydrolysate mit höherem I-Geh. Letzterer wurde durch Wachstums-Verss. an Ratten demonstriert. Nach Entfernung der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Herst. von Trocken-Prod. wurden 20%ige Lsgg. an Ratten, Meerschweinchen, Kaninchen u. Hunde intravenös u. 10%ige Lsgg. an Ratten subcutan ohne Schädigung verabfolgt. — Partielle Eiweiß-Hydrolyse mit 0,25%iger HCl führte nach Neutralisation zu Trockenprod. mit 5—6% NaCl, die in 20%iger Lsg. intravenös verabfolgt werden konnten. (J. biol. Chemistry 161. 485—94. Dez. 1945. New Haven, Conn., Yale Univ., Dep. of Physiol. Chem.) HELLMANN. 4589

**C. L. Hoagland**, *Zustände von verändertem Stoffwechsel bei Muskelerkrankungen*. Übersichtsbericht (230 Literaturzitate) über veränderten Stoffwechsel in den quergestreiften Muskeln bei folgenden Erkrankungen: Muskelatrophie; Muskelhypertrophie; Degeneration infolge Mangel an Vitamin E; Myasthenia gravis; Myotonia; period. Paralyse; progressive Muskeldystrophie. (Advances in Enzymol. 6. 193—230. 1946. New York, N. Y., Rockefeller Inst. f. Medic. Res.) HESSE. 4596

**Roger M. Reinecke und Sidney Roberts**, *Die Wirkung des Fastens auf die Blutzuckerkurve der eviscerierten Ratte*. Bei jungen ♂ Ratten (60—70 g) wird die Vena cava unterbunden; die Tiere werden nach Erreichung eines Körpergewichtes von 300 g entweder sofort oder nach 48 bzw. 96 Std. Fasten evisceriert. Die Hungertiere überleben die Evisceration bis etwa doppelt so lang wie die gefütterten Tiere: 10—15 Std. gegenüber 18—25 Std. 1 Std. nach der Evisceration ist der Blutzucker bei beiden Gruppen nicht unterschiedlich; nach 3 Std. halten die Hungertiere ihren Blutzucker auf einem höheren Niveau mit 40 bis 60 mg% als die gefütterten Tiere mit 20—40 mg%. Die Dauer des Fastens (2 oder 4 Tage) ist ohne Einfluß. Die gefütterten Tiere sterben unter Krämpfen; bei der Berechnung der Überlebensdauer werden die Tiere nicht berücksichtigt, die an hämorrhag. Blutverlusten starben; der erniedrigte Blutzucker ist auf diese Blutverluste zurückzuführen. — Werden bei der Evisceration auch die Nieren entfernt, überleben die Tiere etwa nur 5 Std.; in dieser Zeit ist der Blutzucker höher als bei den Tieren mit intakter Niere; die Überlebensdauer der gefütterten Tiere ist von der der Fastentiere nicht signifikant zu unterscheiden. — Die Niere ist demnach an der Kompensation des Fastenstoffwechsels beteiligt; der Ernährungszustand ist bei der Unters. an eviscerierten Tieren zu berücksichtigen. (Amer. J. Physiol. 141. 476—79. 1/6. 1944. Minneapolis, Univ. of Minnesota, Med. School, Dep. of Physiol., Div. of Physiol. Chem. and Gen. Physiol.) KLINGMÜLLER. 4596

**Rose C. Ketteringham**, *Dextrosetoleranzprüfungen beim Neugeborenen*. Der Blutzucker von Neugeborenen, 3 1/2—4 Std. nach einer Mahlzeit bestimmt, war am 1. Lebenstag durchschnittlich 68,3, am 2. 70,3, am 3. 75,1, u. zwischen 5. u. 10. Tag 81,2 mg%. Die Säuglinge erhielten, nachdem 3 1/2—4 Std. nach einer Mahlzeit der „Nüchternblutzucker“ bestimmt war, 1,75 g Glucose je kg als Mahlzeit, worauf sich Blutzuckerbestimmungen bis zur nächsten Mahlzeit anschlossen. Bei künstlich ernährten Säuglingen wurde der Gipfel der Blutzuckerkurve 1/2 Std. nach der Zuckergabe, bei Brustkindern 1 Std. nach der Zuckergabe erreicht. Die Kohlenhydrate der künstlichen Nahrung scheinen demnach die Toleranz zu beeinflussen. Sonst waren Höhe u. Dauer der Blutzuckersteigerung in beiden Gruppen ziemlich ähnlich. Der Gipfel lag durchschnittlich bei 143 mg%. Eine hypoglykäm. Nachphase war bei 11 von 14 Kindern zu beobachten. Die gleichen Unters. an Kindern diabet. Mütter lieferten weniger gleichmäßige Ergebnisse. Die Unterteilung der Dextrosegabe in 2 im Abstand von 30 Min. gegebene Dosen erwies sich bei Kindern nicht als vorteilhaft. (Amer. J. Diseases Children 59. 542—53. März 1940. Cleveland, Maternity Hosp., Labor.) JUNGMANN. 4596



**W. C. Stewart und R. G. Sinclair**, *Das Fehlen von Ricinolsäure in den Phosphatiden von Ratten, welche mit Ricinusöl gefüttert worden sind.* Ratten wurden mehrere Wochen mit einer Kost, welche 48,4% Ricinusöl enthielt, gefüttert. Bemerkenswerterweise trat keine abführende Wrkg. auf, u. die Ausnutzung des Fettes war so beträchtlich, daß nur 2% der Einnahme ausgeschieden wurden. Es wurden daraufhin die Phosphatide des Dünndarms, der Leber, der Muskeln, sowie die Leberglyceride bzgl. ihrer Acetylzahl kontrolliert. Diese zeigte aber keine Erhöhung gegenüber der Norm, so daß kein Beweis für die Ggw. von Ricinolsäure (I) in diesen Phosphatiden erbracht werden konnte. Jedoch ist darauf hinzuweisen, daß I ungefähr 7% des Fettsäuregeh. des Depotfettes der Ratte ausmacht. Da nur ungefähr 1—2% der resorbierten I als Fett deponiert wurden, ist zu schließen, daß diese Oxysäure leicht im Stoffwechsel abgebaut wird. (Arch. Biochemistry 88. 7—11. Okt./Dez. 1945.) SCHEUNERT. 4596

**Donald Fairbairn**, *Freie Fettsäuren in tierischen Geweben.* Die von Zeit zu Zeit gemachte Feststellung, daß tier. Gewebe beträchtliche Mengen von freien Fettsäuren von höherem Mol.-Gew. enthalten, ist Ausgangspunkt für Unterss. zur Aufklärung der Herkunft dieser Säuren. Untersucht werden nach den üblichen Methoden Rattenlebern, ganze Mäuse (ohne Verdauungstraktus) u. Katzenlebern, u. zwar frisch u. nach Autolyse nach verschied. Zeit u. unter verschied. Bedingungen. Die Ergebnisse sind dahin zusammenzufassen, daß sich nach der Exstirpation der Leber eine sehr rasch verlaufende Hydrolyse der Phospholipoide unter Wrkg. der cellularen Phospholipasen vollzieht. Die Abnahmen der Phospholipoide an P, Cholin u. Fettsäuren verlaufen einander parallel; eine bevorzugte Abspaltung der Fettsäuren scheint nicht stattzufinden. Normales Gewebe enthält nur sehr geringe Anteile an freien Fettsäuren; aber schon eine zeitlich sehr kurze Hydrolyse führt zu einer erheblichen Vermehrung der freien Säuren. (J. biol. Chemistry 157. 645 bis 650. Febr. 1945. Rochester, Univ., School of Med. and Dent., Dep. of Biochem. and Pharmacol.) TÄUFEL. 4599

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

**Knierer**, *Studien über die Beeinflussung der Empfindlichkeit der menschlichen Haut gegen ultraviolettes Licht (UV) durch lokale äußere Maßnahmen.* Vf. bespricht eingehend u. krit. die bisherigen Unterss., die eine Veränderung der UV-Empfindlichkeit der menschlichen Haut zum Ziele hatten. Die widersprechenden Resultate werden übersichtlicher, wenn man zwischen prim. u. sek. Veränderungen trennt. Man erkennt dann, daß im allgemeinen Eingriffe, die den Stoffwechsel der Haut erhöhen, die Strahlenempfindlichkeit steigern. Mit verbesserter Meth. wird gezeigt, daß Säuerung (durch Behandlung mit Oxalsäure oder HCl) zu einer Steigerung der Strahlenempfindlichkeit führt, während Vorbehandlung mit Alkali (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) die Strahlenschwelle heraufsetzt. Es ist daher anzunehmen, daß die Änderungen der Strahlenempfindlichkeit letzten Endes auf Änderungen der Wasserstoffionenz. zurückzuführen sind. (Strahlentherapie 74. 700—18. 31/5. 1944. München, Univ., Dermatol. Klinik u. Poliklinik.) JUNKMANN. 4601

**Roderich Helmke**, *Über die Herabsetzung oder Steigerung der Ultravioletteempfindlichkeit der menschlichen Haut bei gleichzeitiger Rot- und Infrarotbestrahlung, geprüft an der Erythemschwelle.* Best. der UV-Erythemschwelle mit der JESIONECKSchen Hallenlampe oder der Quarz-Cadmium-Lampe mit u. ohne gleichzeitige Rot- oder Infrarotbestrahlung mit Sollux, Heizsonne oder Novoluxlampe. Durch Sollux- u. Heizsonnenbestrahlung wurde die Erythemschwelle herabgesetzt, durch Novoluxlampenbestrahlung heraufgesetzt, also durch Ultrarotbestrahlung Verminderung, durch Rotbestrahlung Erhöhung der Erythemschwelle. Da der Angriffspunkt von UV in den oberen Hautschichten u. der von Rot- u. Infrarotbestrahlung in den tieferen Schichten lokalisiert ist, handelt es sich um einen Pseudoantagonismus bzw. Pseudosynergismus durch gegenläufige biol. Prozesse. Eine kleine Anzahl der 400 untersuchten Personen reagierte abweichend. (Strahlentherapie 75. 141—50. 10/8. 1944. Jena, Univ., Hautklinik.) JUNKMANN. 4601

**H. O. Loos**, *Zur Frage der Beeinflussung der Kälteresistenz durch Ultravioletlicht.* Die Rk. der menschlichen Haut auf lokalen Kältereiz wird durch iontophoret. Einführung von Histamin vor der Kälteapplikation deutlich abgeschwächt. Durch Allgemeinbestrahlung mit schwachen Dosen UV-Licht oder auch durch entsprechende Bestrahlung mit natürlicher Höhen Sonne wird der Erfolg einer dosierten Kältereizung (CO<sub>2</sub>-Schnee) derart abgeschwächt, daß ein zu erwartendes Erythem schwächer ausfällt oder Blasenbildg. unterbleibt. Die Ergebnisse werden dahin gedeutet, daß durch die Histamin- bzw. Strahlenvorbehandlung eine Desensibilisierung gegen Histamin bzw. histaminartige Stoffe erfolgt. Die Verwendung der UV-Bestrahlung zur Durchführung von Kälteresistenzsteigerung wird empfohlen. (Strahlentherapie 74. 689—99. 31/5. 1944. Innsbruck, Univ., Klinik f. Haut- u. Geschlechtskrankheiten.) JUNKMANN. 4601

**Gerhart Urban**, *Entgiftungsvorgänge in der bestrahlten Haut*. In Verss. an künstlich durchströmten Ohren wird gezeigt, daß unter Belichtung eine stärkere Red. von Metallsalz-Lsgg. (*Sanoecrysin*, *Succinylquecksilberimid*, *Silbersalze*, ferner geeignete Verb. von *Bi*, *Hg*, *Pb*, *Sb*, *As*, *Se* u. *Te*) in den unteren Lagen der Epidermis stattfindet als ohne Belichtung. Die Reduktions-Wrkg. der Haut wird auf ihre Sulphydrylverb. zurückgeführt. Daß es sich tatsächlich um eine Beteiligung der Sulphydrylgruppen der Haut handelt, kann durch ihre Ausschaltung durch Jodessigsäure erwiesen werden. Auch eine zweite Meth. gestattet diesen Beweis: Wenn an einer bestrahlten Stelle die Sulphydrylkörper in Form leichter brauner Verfärbung durch As- oder Sb-Ndd. in Anspruch genommen sind, so bewirkt Nachlaufenlassen von Natriumtellurit (welches auch an unbestrahlten Hautstellen zu Red. durch die Sulphydrylgruppen u. dadurch bedingter starker Schwärzung befähigt ist) nur an den unbestrahlten Stellen, bei denen die Sulphydrylgruppen durch die vorangehende Behandlung noch nicht erschöpft sind, intensive Schwärzung. Neben der Red. spielt auch Komplexbldg. eine gewisse Rolle. In Analogie zu der Entgiftung von Metallen u. Metalloiden wurden auch andere Stoffe untersucht: *Digitalisstoffe* u. *Nicotin* erlitten durch *Cystein* keine Entgiftung, eine solche erfolgte in vitro bei *Diphtherie*- u. *Tetanustoxin*, bei letzterem durch Belichtung steigerbar. Eine Red. von *Athylnitrat* ließ sich in der Haut durch die Telluritnachlaufmethode nachweisen. Es wird angenommen, daß es, zu Nitrit red., sich mit den Hautsulphydrylkörpern zu *Nitrosylmercaptiden* verbindet. Die Red. von *Ferrisalz* in der bestrahlten Haut ist unabhängig von den Sulphydrylkörpern, die *Methämoglobin*-Red. dagegen nicht. (Strahlentherapie 76. 12—43. 1946. Greifswald, Univ., Pharmakol. Inst.) JUNKMANN. 4601

**Tagé Hilden**, *Über die Ausscheidung von Diodrast durch die Nieren (Diodrastclearance)*. Das amerikan. Präp. *Diodrast* (= „*Perabrodil Bayer*“), *3,5-Dijod-4-pyridon-N-essigsäure* + *Diäthanolamin*, wird als Röntgenkontrastmittel benutzt. Seine Ausscheidung kann als Maß für die Durchblutung der Nieren dienen. Vf. untersucht diese Ausscheidung bei n. u. patholog. Fällen. Verminderte Ausscheidung kann durch Funktionsstörung der Tubuluszellen oder durch herabgesetzte Durchblutung bedingt sein. Die Best. der Diodrast- neben der Inulin- u. Harnstoffclearance gibt in patholog. Fällen stets besseren Aufschluß als letztere allein. (Ugeskr. Laeger. 106. 883—89. 7/9. 1944.) R. K. MÜLLER. 4601

**Tagé Hilden**, *Diodrastclearance bei Patienten mit akuter und chronischer Nephritis*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei Gesunden wird die Diodrast- u. Harnstoffausscheidung im Durchschnitt zu 573 bzw. 72 cm<sup>3</sup> bestimmt. Bei Patienten mit akuter Nephritis ist die Harnstoffausscheidung deutlich herabgesetzt, während die Diodrastausscheidung n. oder nur wenig vermindert ist. Bei Patienten mit chron. Nephritis ist die Diodrastausscheidung stärker herabgesetzt als die Harnstoffausscheidung. (Ugeskr. Laeger. 106 889—91. 7/9. 1944. Kopenhagen, Gemeindehospital.) R. K. MÜLLER. 4601

**V. Krsnik, D. Tomić und Z. Supek**, *Chemische und biologische Untersuchungen über den Heilschlamm von Tubehlske Toplice (Kroatien)*. Der untersuchte Schlamm enthält in der Trockensubstanz vor allem Al-Silicate u. CaCO<sub>3</sub>, daneben u. a. S-Verb. (H<sub>2</sub>S-Entw. mit Säuren), N teils als NH<sub>4</sub>, teils (0,23%) organ. gebunden, olivgrünes festes Bitumen (0,15%) mit F. ca. 60°, unverseifbarer Anteil des Ae.-Bzl.-Extrakts mit rotbrauner Farbe, Sterin-Rk. nach LIEBERMANN u. JZ. 78; letzterer (0,04% des Schlammes) wirkt im ALLEN-DOVSI-Test an weiblichen kastrierten Mäusen bei Injektion von ca. 200 g wasserfreiem Schlamm entsprechender Menge brunsterzeugend. (Liečnički vjestnik 66. 4—6. 1944. Zagreb, Univ., Inst. für Pharmakol. u. Toxikol., u. Gynäkol. Abt. [Orig.: slowen. Ausz.: dtsh. Sep.]) R. K. MÜLLER. 4603

**W. Schreiber**, *Tierversuche zur Chemotherapie der Trichinose*. Nach kurzer einleitender Besprechung von verschiedenen, beim Menschen angestellten Unterss. über die Wrkg. von *Fuadin* u. *Brechweinstein* bei der Trichinose wird über eigene Verss. an Meerschweinchen u. Ratten berichtet. Meerschweinchen erkrankten 2—4 Tage nach der Zwangsfütterung unter erheblichem Gewichtsverlust an hämorrhag. Enteritis, die 6—8 Tage anhält u. dann je nach der Intensität der Infektion einer mehr oder weniger raschen Erholung Platz macht. In der Muskulatur finden sich dann ebenfalls entsprechend der vereinnahmten Parasitenzahl Trichinen. Ratten erkrankten meist sehr rasch nach der Fütterung an heftiger Darmtrichinose mit Durchfällen, Durst u. schwer gestörtem Allgemeinbefinden. Sie werden rasch anäm. u. sterben meist in 4—8 Tagen nach der Infektion. Nur bei wiederholter unterschwelliger Infektion können auch bei der Ratte Muskeltrichinen an überlebenden Tieren nachgewiesen werden. Zu den Verss. erhielten Meerschweinchen durch 3 Tage täglich 2 g trichinöses Fleisch, Ratten erhielten das Fleisch einfach vorgelegt. Bei Beginn der Durchfälle setzte die Behandlung mit 10 bis 12 in 2—3tägigen Abständen verabfolgten intramuskulären Injektionen von Brechweinstein, 0,5 cm<sup>3</sup> 0,2%lg., *Stibenyli* u. *Stibosan* 25—50 mg, *Antimosan* u. *Neoantimosan*, 50 mg ein. Auch

*Bismuto-Yatren*, *Phenokoll*, *kolloidales Eisen* oder *Kupfer*, sowie verschied. Farbstoffe waren ohne Wirkung. Fütterung mit Tierkohle, Bolus oder Apfelbrei diät waren ebenso erfolglos wie Verss. mit *Pyriker* oder mit *Vaccinen*. Vf. nimmt an, daß auch beim Menschen das *Fuadin* (*Neostibosan*) keine antiparasitäre, sondern höchstens eine antitox. Wrkg. besitzt. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 104. 126—34. 11/12. 1943.)

JUNKMANN. 4610

**A. Nisse**, *Studien zum Problem der Pathogenität tozinfreier Mikroorganismen (Trypanosomen) und des Wirkungsmechanismus chemotherapeutischer Mittel (nach früheren Versuchen)*. Vf. bringt alte Forschungsergebnisse in Erinnerung, die seinerzeit der Auffassung *EHRLICHS* von der direkten parasitociden Wrkg. des *Atoxyls* bei Trypanosomen-erkrankungen widersprachen. So zeigen Meerschweinchen während des Ansteigens der Parasitenzahlen im Blut keine krankhaften Erscheinungen, wohl aber dann, wenn eine plötzliche spontane Remission erfolgt, oder wenn eine solche durch *Atoxyl*-behandlung hervorgerufen wird. Die aus dem Blut kranker Tiere isolierten Trypanosomen erweisen sich nach Cytolyse ungiftig bei intraperitonealer Injektion am Meerschweinchen. Aus diesen Feststellungen wird geschlossen, daß die Trypanosomen weder Ekto- noch Endotoxine bilden. Das Blut mit *Atoxyl* behandelter kranker, nicht aber das von gesunden Tieren zeigt im Mäuseschutzvers. Schutzwirkung. In gekreuzten Schutzverss. mit *Nagana*- u. *Caderas*-Trypanosomen läßt sich zeigen, daß die Schutzwirkg. des Serums *Atoxyl*-behandelter Tiere spezif. ist. Das Depot, aus dem die durch die *Atoxyl*-behandlung freiwerdenden Antikörper stammen, aufzudecken, gelang Vf. jedoch nicht. Die Tatsache von Krankheitserscheinungen während des Verschwindens der Trypanosomen in der Spontanremission oder unter *Atoxyl*-behandlung wird nach Art der Paraglutination dadurch erklärt, daß angenommen wird, daß Körperzellen durch Wechselwrkg. mit den Trypanosomen antigene Eigg. annehmen, die dazu führen, daß sie in der Heilungsphase mit der Antikörperwrkg. verfallen. Ähnliches mag auch bei anderen Erkrankungen vorliegen (so fehlen während des Schüttelfrostes bei Septikämie meist die Keime im Blut, die vorher reichlich vorhanden waren. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 104. 274—82. 11/12. 1943. Freiburg i. Br., Bakteriolog. Forschungsinst.)

JUNKMANN. 4610

**Gerhard Domagk**, *Über die Wege zur Auffindung therapeutisch wirksamer Substanzen bei bakteriellen Infektionen*. Vf. gibt einen kurzen Überblick über die Entw. der Forschung, aus der die *Sulfonamide* hervorgegangen sind, u. über die Versr., die von dieser ausgehend zur Entdeckung des *Marfan* u. seiner Anw. bei Anaerobierinfektionen geführt haben. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 104. 298—310. 11/12. 1943. Wuppertal-Elberfeld, I. G. Farbenindustrie A. G., Inst. f. exper. Pathol. u. Bakteriolog.)

JUNKMANN. 4610

**P. B. Marshall**, *Die Resorption von Sulfonamiden im Küken und im Kanarienvogel und ihre Beziehung zur Antimalariawirkung*. Best. der Resorption von *Sulfanilamid* (I) u. 11 Derivv. (Ia) aus dem Verdauungstrakt, der Gesamtblutkonz. u. Erythrocytenkonz. an I u. Ia (frei u. gesamt) beim Küken u. Kanarienvogel zeigte, daß I u. Ia beim letzteren rascher resorbiert u. rascher aus dem Blut ausgeschieden werden als beim Küken. Die Konz. der Erythrocyten liegen beim Kanarienvogel meist höher. I u. Ia zeigen beim Küken eine deutliche Aktivität bei *Plasmodium gallinaceum*-Infektionen, während sie beim Kanarienvogel gegenüber *P. cathemerium* meist unwirksam sind. Der Grad der Antimalariawirkg. von I u. Ia beim Küken geht der Höhe der Blutkonz.-Kurven parallel. Beim Kanarienvogel sind die gleichen Konz. unwirksam. *P. cathemerium* würde wahrscheinlich gehemmt werden, wenn ausreichend hohe Blutkonz. aufrechterhalten werden könnten. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 84. 1—11. Mai 1945. London, Wellcome Labors. of Trop. Med.)

K. MAIER. 4610

**E. K. Marshall jr., J. T. Litchfield jr., H. J. White, A. C. Bratton und R. G. Shepherd**, *Vergleich der therapeutischen Aktivität von Sulfonamiden gegenüber bakteriellen Infektionen bei Mäusen*. Es wurde die therapeut. Wrkg. von 33 typ. Sulfanilamid(I)-Derivv. bei der Infektion der Maus mit  $\beta$ -hämolyt. Streptokokken verglichen. Außer *Sulfapyridin* (II) war kein Deriv. wesentlich wirksamer als I, die meisten sogar weniger aktiv. Bei einer Pneumokokkeninfektion erwiesen sich II, *Sulfathiazol*, *Sulfadiazin*, *Sulfamethyldiazin*, *Sulfapyrazin* u. *Sulfaguanidin* wirksamer als I. Es scheint eine bestimmte Spezifität der I-Derivv.-Wrkg. bei bakteriellen Infektionen von Mäusen zu bestehen. Obgleich alle in vivo wirksamen Verb. auch in vitro aktiv waren, existiert keine quantitative Beziehung zwischen in vitro- u. in vivo-Aktivität. — Versuche: *N*<sup>1</sup>-*Methylsulfanilamid* (III); aus Acetylsulfanilylchlorid (IV) u. 33%ig. wss.  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  in n.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei 40—45° u. Fällung mit 6 n.  $\text{HCl}$ . *N*<sup>1</sup>-*Methyl-N*<sup>4</sup>-*acetylsulfanilamid* (IIIa), F. 190—190,5°, Ausbeute 85—90%; durch Hydrolyse mit 3 n.  $\text{NaOH}$  III, F. 112,5—113,0° (aus W.). — *N*<sup>1</sup>-*Dimethylsulfanilamid* (V); aus IV u.  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  in 12 n.  $\text{NaOH}$ . *N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>-*Dimethyl-N*<sup>4</sup>-*acetylsulfanilamid*, F. 142—143° (aus W.); durch Hydrolyse mit sd. 6 n  $\text{HCl}$  V, F. 171—172° (aus 50%ig. A.). — *N*<sup>1</sup>-*(Methylguanyl)-sulfanilamid* (VI); aus Methylguanidinnitrat in 12 n.  $\text{NaOH}$ ,

Aceton u. IV, neben IIIa-Na, nach Hydrolyse der Acetylverb. (F. 246—247°, aus 20%ig. A.) mit n. HCl VI, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, F. 170—170,5°. — *Sulfanylylkreatinin* (VII); aus Kreatin in W. u. IV bei p<sub>H</sub> 8—9, dann mit 12 n. HCl Acetyl-VII, F. 266° (aus W.), Zers.; durch Hydrolyse mit 2 n HCl VII, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 76. 226—34. Nov. 1942.) K. MAIER. 4610

L. T. Coggeshall und John Maier, *Die Wirkung verschiedener Sulfonamide, Sulfone und anderer Verbindungen gegenüber der experimentellen Influenza- und Poliomyelitis-Infektion weißer Mäuse*. Es wurde eine größere Zahl von Sulfonamiden, Sulfonen u. anderen Verbb. (vorwiegend Heterocyclen, z. B. Chinolinderivv.) auf Wirksamkeit bei 2 experimentellen Virusinfektionen der Maus (PR 8-Stamm von Influenza A-Virus; Poliomyelitis-Virus, ARMSTRONG-Stamm, 18. Mäusehirnpassage) geprüft. Keine der Substanzen verzögerte oder verhinderte die Entw. der Krankheit oder setzte die Mortalität herab. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 76. 161—66. Okt. 1942.) K. MAIER. 4610

Daniel A. Boroff, Anita Cooper und Jesse G. M. Bullowa, *Die Hemmung von Sulfapyridin durch das Procain in der Pleuraflüssigkeit nach Procainanästhesie*. Nach Pleurapunktion unter Procain(I)-Anästhesie werden in der Pleurafl. 0,0002% I (Mittelwert) gefunden. Diese Konz. reicht aus, um die Wrkg. von 0,003—0,005% Sulfapyridin zu unterbinden, wozu nach Verss. in vitro Urethan in Mengen von 0,05% nicht imstande ist. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 47. 182—83. Mai 1941. New York, Harlem Hospital, u. Univ. Coll. of Med.) R. K. MÜLLER. 4610

P. Morales Otero und Luis M. González, *Die Wirkung von Azosulfamid (Neoprontosil) und Sulfamid auf die experimentelle Welchii-Infektion von Mäusen*. Mäuse wurden durch intramuskuläre Injektionen von Neoprontosil (I) gegen minimale letale Dosen von Cl. Welchii nicht geschützt, während Sulfanilamid wirksam u. damit I überlegen war. (Puerto Rico J. publ. Health trop. Med. 17. 26—33. Sept. 1941. San Juan, Puerto Rico, School of Tropical Med., Dep. of Bacteriol.) K. MAIER. 4610

G. Rieben, *Erfahrungen der prophylaktischen Sulfamidotherapie nach infektionsgefährdeter Geburt*. Vf. hat 257 Fälle infektionsgefährdeter Wöchnerinnen (164 Fälle von vorzeitigem Blasensprung, 55 Fälle manueller Placentalsg. oder Revision, sowie 42 Zangenoperationen) einer sofort an die Geburt anschließenden prophylakt. Behandlung mit Sulfathiazol (Cibazol; täglich 3 g durch 5 Tage) unterworfen. Es ergab sich keine Beeinflussung schwerer Fälle von Puerperalsepsis, während die leichteren Fälle deutlich durch die Prophylaxe seltener wurden. Auch die durchschnittliche Temperatursteigerung in den Tagen nach der Geburt fiel unter der Prophylaxe geringer aus als bei Kontrollfällen. Vf. sieht demnach keinen Vorteil von der Prophylaxe bei der echten Puerperalsepsis u. will sie zugunsten einer rechtzeitigen Behandlung mit großen Sulfonamiddosen aufgeben. (Zbl. Gynäkol. 67. 1693—1701. 6/11. 1943. Basel, Univ., Frauenklinik.) JUNKMANN. 4610

A. van Dorsten und H. Feriz, *Örtliche Behandlung von oberflächennahen Kokkeninfektionen mit Irgamid-Iontophorese*. Die Meth. der Iontophorese wird erläutert. Durch Iontophoret. Einbringen von Irgamid in 20%ig. Lsg. unter Verwendung von Igepon A u. Igepon I als capillarakt. Substanz wurden lokale Kokkeninfektionen erfolgreich behandelt. (Schweiz. med. Wschr. 76. 665—67. 20/7. 1946. Cambridge u. Amsterdam.) RUHENKE. 4610

C. Levaditi, A. Vaisman und H. Vaisman-Noury, *Bestimmung der sterilisierenden Wirkung von Penicillin bei der klinisch okkulten Syphilis der Maus*. Bei Mäusen mit klinisch okkultur Syphilis bewirkte eine Gesamtdosis von 300000 E. Penicillin-Na (I)/kg Verschwinden der Erreger u. Sterilisation der hämatopoiet. Gewebe, wenn I unterteilt in 3 Tagesdosen subcutan gegeben wurde, während 30000—150000 E. unwirksam blieben. Sterilisation des Gehirns wurde mit 30000—250000 E. erreicht. Die gleiche sterilisierende u. spirochätocide Wrkg. hatten 20000—40000 E. in Form von 20 Injektionen in kurzen Abständen. Auffallend war die Leichtigkeit, mit der durch I eine Sterilisation des Nervensystems erzielt werden konnte. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 139. 1077—78. Dez. 1945. Inst. A. Fournier et Labors. Roussel.) K. MAIER. 4611

Margaret Buck und R. J. Schnitzer, *Synergistische Wirkung von Penicillin und Antipneumokokkenserum bei der experimentellen Pneumokokkeninfektion der Mäuse*. Subtherapeut. Dosen von spezif. Antipneumokokkenserum (Typ 1 u. 2) zeigten in Verb. mit unwirksamen Dosen von Penicillin-Na (I) (unreine Präpp., 100 E./mg) bei experimentellen Infektionen von Mäusen mit Typ 1- u. Typ 2-Pneumokokken eine starke synergist. Wrkg.; die Überlebensrate der derart behandelten Tiere war 90—100%. Antipneumokokkenserum mittel der Chiningruppe, wie z. B. Äthylhydrocuprein (Optochin) zeigten im Gegensatz zu I keinen synergist. Effekt. (Arch. Biochemistry 5. 153—55. Sept./Dez. 1944. Nutley, New Jersey, Hoffmann-La Roche, Inc., Res. Lab.) K. MAIER. 4611

**J. H. Humphrey und H. Joules, Penicillininhalationen zur Behandlung klinischer Infektionen der Lungen und Bronchien.** Während nach intramuskulärer Applikation von 3stdl. 15000 O. E. *Penicillin* (I) letzteres gar nicht oder nur in unzureichender Menge im Sputum nachgewiesen werden kann, erreicht es nach Inhalation einer einzigen Dosis von 15000 O. E. 6 Std. u. länger anhaltende außerordentlich hohe Konz. von max. 25 O. E./ccm. Bei Inhalation von 20—60000 O. E. liegt der gleichzeitig erreichte Blutspiegel für 30—60 Min. innerhalb der therapeut. Grenzen. 10—30% des inhalierten I werden durch den Harn ausgeschieden. Von 80 derart behandelten Fällen wurden 46 stark und 17 mäßig gebessert. Während die Heilung der akuten u. subakuten Fälle vollständig war, wurden die chron. gebessert, aber nicht permanent geheilt. Prä- und postoperative Behandlung chron. Lungeninfekte war mit einer sehr niedrigen Komplikationsrate verknüpft. Sofern das Sputum anfangs I-empfindliche pathogene Organismen enthielt, war eine Veränderung weder im Charakter noch in der klin. Entw. der Erkrankung zu beobachten. In bakteriolog. Hinsicht ergab sich, daß in den meisten Fällen grampositive Kokken schnell aus dem Sputum eliminiert wurden, u. daß in fast allen Fällen coliarartige Bacillen an ihre Stelle traten. Abschließend wird eine Meth. zum Nachw. kleinster I-Mengen im Sputum mitgeteilt; sie besteht im Prinzip in einer Koagulation des Sputums durch Zusatz von 40%<sub>0</sub>g.  $(NH_4)_2SO_4$ -Lsg., wodurch zugleich das Lsg.-Vermögen des Sputums für I herabgesetzt u. die nachfolgende Extraktion mit *Amylacetat* erleichtert wird. Der *Amylacetat*extrakt ist bakterienfrei u. kann nach schwacher Alkalisierung mit W. extrahiert, der wss. Auszug nach Neutralisation in bekannter Weise geprüft werden. Für die Geh.-Best. der nach I-Inhalation zu prüfenden Sputumproben genügt es wegen des hohen I-Geh., definierte Sputummengen direkt zur Prüfung heranzuziehen. (Lancet 251. 221—25. 17/8. 1946.) LAUBSCHAT. 4611

**T. Crawford und E. F. King, Bedeutung des Penicillins bei der Behandlung äußerlicher Infektionen der Augen und Augenlideränder.** Anwendung einer *Penicillin*-Salbe mit W. +30% Lanette-Wachs u. 250 E. *Penicillin*/cm<sup>2</sup>; 4stündliche Anwendung beseitigt empfindliche Bakterien aus der *Conjunctiva* innerhalb weniger Tage. Reinfektion kam vor, ohne daß die Empfindlichkeit der Bakterien gegenüber *Penicillin* abnahm. (Brit. J. Ophthalmol. 28. 373—83. Aug. 1944. Referiert nach Bull. of Hyg. 19. 964. Dez. 1944.) JUNKMANN. 4611

**J. M. Stansfeld, A. E. Francis und C. H. Stuart-Harris, Laboratoriums- und klinische Untersuchungen mit Patulin.** *Patulin* zeigt gegenüber vielen grampositiven u. -negativen Bakterien bakteriostat. Wirkung, die in Lsg. mit pH 6,0 auch bei Zimmertemp. monatelang erhalten bleibt. In Vers. mit Mäusen ist die Grenze zwischen bakteriostat. Wrkg. u. letaler Dosis sehr schmal, Infektionen mit Influenzavirus A u. *Bact. typhosum* werden nicht geheilt. In klin. Vers. wird bei Erkältungen u. bei *Conjunctivitis* keine Wrkg. beobachtet. (Lancet 247. 370—72. 16/9. 1944.) R. K. MÜLLER. 4611

**H. Jessen, Eldoral.** *Eldoral* nimmt eine Mittelstellung zwischen Sedativum u. Hypnoticum ein, ist leicht resorbierbar u. wird rasch u. vollständig ausgeschieden. Vf. verwendet es fast ausschließlich als Hypnoticum u. bewertet es als ausgezeichnetes Schlafmittel, bes. vor Pentazol- u. Elektroschockbehandlung. (Ugeskr. Laeger 106. 776—78. 3/8. 1944. Aarhus, St. Josef-Spital.) R. K. MÜLLER. 4621

**Torsten Østergaard, Evipannarkose und Atmung.** Durch Unters. der Rk. bei Einatmung CO<sub>2</sub>-haltiger Luft wird die Empfindlichkeit des Atmungszentrums unter *Evipan*-Narkose bestimmt. Selbst bei leichten Narkosen ist eine Einw. auf die Atmung in erheblichem Maße festzustellen. Mit zunehmender Narkosetiefe, also steigender *Evipankonz.* im Blut, nimmt die Einw. zu, u. bei einer bestimmten Konz. (z. B. bei plötzlicher Überdosierung) tritt von den Lebenszentren das Atmungszentrum zuerst außer Funktion, es tritt Atmungslähmung ein. (Ugeskr. Laeger 106. 755—58. 27/7. 1944. Dianahund.) R. K. MÜLLER. 4621

**Charles Holmen, Erfahrungen mit Evipan und Citodan-Natrium-Narkose.** Bei kleineren gynäkolog. Eingriffen u. gründlicheren gynäkolog. Unters. hat sich die Injektionsnarkose mit *Citodan-Na* u. mit *Evipan* gleich bewährt (92—93% gute Narkosen). Mit steigendem Alter nimmt der %o-Satz guter Narkosen etwas zu. (Ugeskr. Laeger 106. 753—55. 27/7. 1944. Aalborg, Amtskrankenh.) R. K. MÜLLER. 4621

**C. Mentha, Kann die Infiltration des Mesenteriums mit Novocain in gewissen Fällen die Darmentleerung bei mechanischen Darmverschlüssen ersetzen?** Vf. berichtet über einige Fälle, in denen die *Novocain*-Infiltration des Mesenteriums eine mechan. Darmentleerung bei Darmverschluß unnötig machte u. empfiehlt diese Meth. wegen der Gefahrlosigkeit. (Schweiz. med. Wschr. 76. 651—52. 20/7. 1946. Genf, Univ., Chirurg. Klinik.) LAPP. 4621

**Erik Strömgren, Über die Gefährlichkeit des Scopolamins. Eine Warnung.** Bei parenteraler Überdosierung von *Scopolamin* werden oft erhebliche Atmungsstörungen, Tonusverlust, Muskeler schlaffung u. graubliche Hautfarbe mit leicht cyanot. Ton beobachtet. Gesunden Personen, deren Rk. gegen *Scopolamin* man nicht kennt, dürfen nicht mehr als 0,4 mg *Scopolamin* parenteral gegeben werden, körperlich geschwächten höchstens

0,2 mg, wenn diese vertragen werden, mit 6 Std. Abstand evtl. mehr. (Ugeskr. Laeger 106. 891—94. 7/9. 1944.) R. K. MÜLLER. 4621

**K. Lenggenhager**, *Warum erweitert Cocain die Pupille?* Vf. schließt aus seinen Verss., daß nur eine sehr schwache sympath. Erregung der Pupillen durch Cocain (I) besteht. Eine Lichtverengte oder eine frische enge Hörnerpupille kann durch I gegen den überwiegenden Tonus des kontrahierten Sphincter pupillae nicht auseinandergezogen werden. (Schweiz. med. Wschr. 76. 534—35. 15/6. 1946. Bern, Univ. Chirurg. Klinik.)

DOSSMANN. 4621

**J. Froewis und A. Bachbauer**, *Die Pervitin-Therapie der intrauterinen Asphyxie sowie weitere Anwendungsmöglichkeiten in der Geburtshilfe.* In Forts. früherer Unterss. (vgl. C. 1944. I. 29) wird über die bei konsequenter Anwendung von *Pervitin* (I) (jeweils 2 Tabletten zu je 3 mg) bei intrauteriner Asphyxie erzielten Erfolge berichtet. Unter 1655 Geburten der Jahre 1941—1942 fanden sich 4,59% Fälle von intrauteriner Asphyxie. Unter I waren darunter 0,18% Totgeburten u. 0,97% Indikationen zur Zangenentbindung. Entsprechende Kontrollzahlen vor Anwendung von I waren 4,43 bzw. 3,82% Asphyxiefälle bei 1623 bzw. 1703 Geburten mit 1,29 bzw. 1,06% Totgeburten u. 1,11 bzw. 2,99% Zangengeburt. Die Behandlung ist um so aussichtsreicher, je früher der bedrohliche Zustand erkannt wird. Anscheinend erleichtert die I-Anwendung auch die Geburt durch Erschlaffung der Weichteile. Eine weitere Indikation bildet der Kollaps während der Geburt. Der günstige Ausgang eines Falles von *Placenta praevia* für das Kind wird ebenfalls der I-Gabe zugeschrieben. (Zbl. Gynäkol. 67. 1684—88. 6/11. 1943. Innsbruck, Univ., Frauenklinik.)

JUNKMANN. 4622

**Earl R. Loew, Margaret E. Kaiser und V. Moore**, *Die Wirkung einiger Pharmaka auf das durch „atomisiertes“ Histamin bei Meerschweinchen experimentell erzeugte Asthma.* Antispasmod. Wrkg. entfalten *Epinephrin*, *Benadryl*, *Demerol*, *Atropin*, *Papaverin*, *Aminophyllin*. Keine Wrkg. entfalten *Procaïn*, *Nupercain*, *Morphium* u. *Pentobarbital*. Eine Steigerung der spast. Wrkg. rufen *Physostigmin* u. *Ephedrin* hervor. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 86. 1—6. Jan. 1946. Detroit, Parke, Davis & Co.) LÜPNITZ. 4628

**G. von Györy**, *Medikamentöse Geburtsleitung.* Dem Vf. hatte sie die kombinierte Anwendung schmerzstillender u. spasmolyt. Mittel zur Beschleunigung u. Erleichterung der Eröffnungsperiode in orientierenden Verss. bewährt. Überdosierung der Spasmolytica führte jedoch zu Beeinträchtigung der Wehen, so daß zusätzliche Gabe eines wehenanregenden Mittels angebracht schien. Die Kombination von *Belladonna-Morphin-Zäpfchen* mit einer nachfolgenden Hinterlappeninjection wurde wegen der Gefahren des *Morphins* wieder aufgegeben u. die endgültigen Verss. mit *Spasmitrin*-GEDEON RICHTER (0,06 g *Papaverin*, 0,00025 mg *Atropin* + 3 VÖGTLIN-Einheiten *Glandurit* in 1 ccm) bei 280 Geburten angestellt. Das Mittel wurde bei zwei Finger breitem Muttermund angewendet u. wirkte deutlich verkürzend auf die Eröffnungsperiode, wobei die Geburt nahezu schmerzlos verlief. Nachteilige Wrkgg. für Mutter u. Kind kamen nicht zur Beobachtung. Das Verfahren kann auch außerhalb der Klinik angewendet werden. (Zbl. Gynäkol. 67. 1403—08. 18/9. 1943. Kolozsvár, Ungarn, Univ., Frauenklinik.) JUNKMANN. 4628

**K. Fromherz**, *Eine ungewöhnliche Wirkungsumkehr eines Adrenalinderivates (N-Isopropylnoradrenalin, Aleudrin).* Während *Adrenalin* den Blutdruck steigert, wirkt sein Deriv. *Aleudrin* (I) blutdrucksenkend; diese Wrkg. des I ist nicht cholinerg., denn sie wird durch *Atropin* nicht aufgehoben. An der Katze tritt nach einer vorausgehenden Dosis *Pilocarpin* eine Wrkg.-Umkehr des I ein, es wirkt jetzt stark blutdrucksteigernd; diese Wrkg. ist cholinerg., denn sie wird durch *Atropin* aufgehoben. Eine ähnliche blutdrucksteigernde Wrkg.-Umkehr des I erhält man auch durch *Prostigmin* u. *Acetylcholin*; nach Abklingen der Wrkgg. von *Pilocarpin*, *Prostigmin* oder *Acetylcholin* stellt sich die ursprüngliche blutdrucksenkende Wrkg. des I wieder her. Die blutdrucksenkende Wrkg. des I wird durch *Ergotamin* verstärkt, durch *Cocain* nicht beeinflusst; die blutdrucksteigernde Wrkg. des I nach *Pilocarpin* bleibt nach *Ergotamin* bestehen. *Nicotin* beeinflusst weder die blutdrucksenkende noch die blutdrucksteigernde Wrkg. des I; diese Wrkgg. sind also nicht nicotinartig u. nicht ganglionär. Vf. kommt zu dem Ergebnis, daß die blutdrucksenkende Wrkg. des I nicht cholinerg., die blutdrucksteigernde aber cholinerg. ist. Durch Störung des n. Gleichgew. zwischen den antagonist. Teilen des autonomen Nervensyst., sei es durch Lähmung des sympath. (adrenerg.) oder durch Steigerung der Erregbarkeit des parasympath. (cholinerg.) Anteils, können unerwartete Erscheinungen von Wrkg.-Umkehr durch Manifestwerden normalerweise unterdrückter oder überlagerter Funktionen verstanden werden. (Festschrift E. C. Barel [Basel] 327—40. 1946. Basel, Hoffmann-La Roche u. Co., A.G.) LEMKE. 4630

**W. Wang Nielsen**, *Behandlung von Hautkrankheiten, insbesondere Ekzem, mit Kalkinjektionen.* Bei ca. 30 Patienten mit Ekzem, vermutlich allerg. Ursprungs, hat Behandlung mit Ca-Injektionen (teilweise große Dosen *Ca-Gluconat*) in den meisten Fällen sehr

rasche Glättung der ekzematösen Hautpartien bewirkt. (Ugeskr. Laeger 106. 878—79. 31/8. 1944. Horsens.) R. K. MÜLLER. 4661

J. Gillis, *Die Gefahr des Quecksilberdampfs*. Überblick über die tox. Wrkgg. des Hg, die Entw. ihrer Erkenntnis u. die Maßnahmen zu ihrer Bekämpfung. (Wetensch. Tijdn. 1944. 8 Seiten. Jan./Sept. Sep.) R. K. MÜLLER. 4675

Horace Evans und Kenneth M. A. Perry, *Plötzlicher Tod nach intravenöser Anwendung von quecksilberhaltigen Diureticis*. Bericht über 6 unmittelbar nach der intravenösen Injektion von Hg-haltigen Diureticis (I) erfolgte Todesfälle im Verlauf von 6 Jahren an verschied. Londoner Kliniken. Bei 4 Fällen handelte es sich um Nephritis u. bei zweien um Herzkrankte. Aus der Literatur stellen Vff. noch 15 solche Todesfälle innerhalb von 11 Jahren zusammen. Von diesen Patienten hatten 8 eine Nephritis u. 7 waren herzkrank. — Die Ursache für die Todesfälle wird ausführlich diskutiert, bleibt jedoch ungeklärt. Vff. sind der Meinung, daß es ratsam sei, I bei Patienten mit niedrigem Eiweißgeh. des Plasmas intramuskulär zu applizieren. (Lancet 244. 576—78. 8/5. 1943. London, Hospital.) VINCKE. 4675

Harold E. Harrison, Stanley H. Durlacher, Wilhelm S. Albrink, Nelson K. Ordway und Henry Bunting, *Die BAL-Behandlungen der toxischen Erscheinungen, welche bei Benetzen der Haut mit Lewisit und Phenyldichlorarsin entstehen*. Vff. untersuchen die BAL- (I) Wrkg. auf Vergiftungen, die durch Lewisit (II) u. Phenyldichlorarsin (III) durch Benetzen der Haut von Hunden mit diesem Mittel entstehen. Bei doppelter DL<sub>50</sub> von II und III besteht die erfolgreichste Behandlung in einer kombinierten äußerlichen u. innerl. Anwendung von I in Form von I-Salbe, um eine weitere Resorption von II u. III durch die Haut zu verhindern u. durch I-Injektion in 4stündigem Abstand die tox. Wrkg. von II u. III zu hemmen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 87. 81—84. Aug. 1946. Yale Univ., Patholog. Inst.) ARNOLD. 4675

Harold E. Harrison, Nelson K. Ordway, Stanley H. Durlacher, Wilhelm S. Albrink und Henry Bunting, *Vergiftung durch Einatmen von Lewisit- und Phenyldichlorarsindämpfen, ihre pathologischen Erscheinungen und ihre Beeinflussung mit BAL*. Vff. setzen Hunde Dämpfen von Lewisit (I) u. Phenyldichlorarsin (II) aus u. behandeln sie mit intravenösen oder intramuskulären Injektionen. Unbehandelte Kontrolltiere sterben durchschnittlich nach 3—12 Std., während mit BAL (III) behandelte Tiere die Verss. teilweise überleben oder erst nach durchschnittlich 48 Std. bis zu 7 Tagen an einer schweren Lungenerkrankung sterben. Das klin. u. patholog. Erscheinungsbild sowie die histolog. Untersuchungsergebnisse werden beschrieben; als Todesursache wird meist eine schwere Lungenschädigung festgestellt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 87. 76—80. Aug. 1946.) ARNOLD. 4675

George J. Scheff, *Über den Einfluß partieller und totaler Hepatektomie auf die Methämoglobinbildung durch Anilin und p-Aminophenol*. Der durch Anilin-(I)-Applikation provozierte Methämoglobin-(III)-Spiegel resultiert aus dem Gleichgewicht zwischen Bldg. u. Entgiftung von I-Abbauprod., vornehmlich von p-Aminophenol (II), durch die Leber. Wird letztere partiell (zu mindest 30%) oder total ektomiert, so verhindert oder mindert dies nach Maßgabe der beschriebenen Verss. den I-Abbau einerseits u. die II-Entgiftung andererseits. Der durch die Ektomie empfindlich gestörte, für die III-Rückbildg. notwendige Redoxmechanismus der Leber wird hierbei eine ganz wesentliche Rolle spielen. Die Feststellungen des Vf. gehen mit denen HEBBERS (II u. Chinonimin als III-Bildner) absolut konform. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 70. 334—37. Dez. 1940. Yale Univ., Lab. of appl. Physiol.) LAUBSCHAT. 4675

Edwin P. Laug, *Eine biologische Methode zur Bestimmung von 2.2-Bis-(p-chlorphenyl)-1.1.1-trichloräthan (DDT)*. Es wurde eine biol. Bestimmungsmeth. für DDT in tier. Geweben u. Exkreten entwickelt. Sie beruht auf der tox. Rk. der gemeinen Hausfliege, *Musca domestica*, gegenüber DDT u. erlaubt eine Unterscheidung von der Wrkg. von Isomeren oder Abbauprod., einschließlich Di-p-chlorphenyllessigsäure (DDA). DL<sub>50</sub> von DDT 0,05 γ/20 mg Fliege. Es können Mengen von ca. 0,25 mg-% DDT bestimmt werden. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 86. 324—31. April 1946. Washington, Food and Drug Administration, Federal Security Agency, Div. of Pharmacol.) K. MAIER. 4675

## F. Pharmazie. Desinfektion.

B. E. Lindewald, *Über die Entwicklungsmöglichkeiten der finnischen Arzneimittelindustrie*. (Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja 55. 25—33. 1946.) BECKMANN. 4750

V. Aalkjaer, S. Juhl und Sv. Aa. Junager, *Mit Schellack überzogene Gentianaviolett-pillen*. Um Arzneimittel den Magen passieren u. erst im Darm wirksam werden zu lassen, hat sich nach Erfahrungen der Vff. ein Wachsüberzug nicht bewährt. Dagegen konnten

mit einem Schellacküberzug gute Resultate in vitro u. in vivo erzielt werden. Da Schellack in verschied. Qualitäten vorkommt, muß jeweils die optimale Schichtdicke durch Verss. in vitro mit künstlichem Magen- u. Darmsaft festgestellt werden. (Nord. med. Tidskr. 32. 2743—44. 29/11. 1946. Hospital Bispebjerg.)  
KRAFT. 4766

**Ioan Huzum**, *Primula officinalis* oder *Apothekerprimel*. Überblick über die pharmazeut. Anwendung u. die Herst. des Extrakts. (Curierul farmac. 12. Nr. 11—12. 27—29. Nov./Dez. 1942. Focsani.)  
R. K. MÜLLER. 4782

**A. Guillaume** und **R. Auger**, *Über das Pulver aus Rettichwurzeln als Ersatz von Senfmehl*. Vff. berichten über ihre Verss., das therapeut. angewandte Senfmehl durch Pulver aus Rettichwurzeln zu ersetzen, Letzteres ist wirksamer u. muß deshalb in geringeren Dosen zur Verwendung gelangen. Über die Gehaltsbest. der Drogen werden Angaben gemacht. (Ann. pharmac. franç. 3. 131—35. Juli/Dez. 1945. Straßburg, Faculté de Pharmacie.)  
R. KÖNIG. 4782

—, *Pharmazeutische Spezialitäten, die vom Gesundheitsministerium zugelassen wurden*. *Dilvasene*: Ampullen zu 2,5 mg 4-Dimethylaminomethyl-1,3-dioxacyclopentanodimethylat. Indikationen: REYNAUDSche Krankheit, Hochdruck, Arteritiden. — Auch als Tabletten zu 50 mg. — *Tonicorine*: Enthält das  $\beta$ -Diäthylcarbonamid des Camphorsulfonyl-N-methylpyridins. Tropflsg. zu 25%, Tabletten zu 0,1 g, Ampullen zu 0,2 cm<sup>3</sup>. Cardiotonicum, Analepticum. — *Rectocalcium*: Suppositorien zu 0,5 u. 1 g Calciumgluconat. — *Thrombase Roussel*: Ampullen mit Thrombase u. 0,22 g Glykokoll. Die frisch herzustellende Lsg. dient zur Tamponade als Hämostaticum. — *Ricetine*: 30%ig. Ricinusöl-emulsion. — *Laxacetyl*: 33,2%ig. Emulsion von Ricinusöl. (Ann. pharmac. franç. 4. 23. Juni/Sept. 1946.)  
HOTZEL. 4800

**M. Kaiser**, *Ältere und neue Versuche zur Herstellung eines trockenen Lyssaimpfstoffes*. Literaturübersicht über Herst. von Lyssa-Impfstoff mit vielen speziellen Einzelangaben über die Herst. eines gut verwendbaren trockenen Lyssaimpfstoffes nach eigenen Versuchen. (Arch. ges. Virusforsch. 3. 173—204. 1944. Wien, Staatl. Impfanstalt, u. Staatl. Serumprüfungsinst.)  
KERN. 4812

**M. Kaiser**, *Über Dauerkonserven von Pockenrohstoffen*. Beschreibung der Gewinnung von Dauerkonserven (Trockenkonserven) von Pockenrohstoffen, die in jedem beliebigen Eisschrank ohne Tiefkühlung aufbewahrt werden können. (Arch. ges. Virusforsch. 3. 227—30. 1944.)  
KERN. 4812

**Radio Corp. of America** und **Rudolph A. Bierwirth**, V. St. A., *Konzentrierung pharmazeutischer und anderer Flüssigkeiten*, die bei der zur Konz. u. Austrocknung erforderlichen Energiezufuhr durch Erwärmung, elektr. Wellen oder Vakuum schäumen oder aufbrausen. Durch langsame Zentrifugierung (Zentrifugalkraft ungefähr 100mal so groß wie die Schwerkraft) während der Energiezufuhr wird das Mitreißen von Tröpfchen der zu gewinnenden Substanzen durch die verdampfende Fl. verhindert. Es werden Anlagen beschrieben, die es gestatten, gleichzeitig mehrere Behälter verschiedenster Form mit gegebenenfalls sehr geringen Mengen der zu trocknenden Substanzen der kombinierten Anwendung von Energiezufuhr u. Zentrifugierung zu unterziehen. Besondere Bedeutung hat dies Verf. für die Herst. pharmazeut. Präpp., z. B. von *Penicillin*. — 3 Zeichnungen. (F. P. 915 287 vom 3/10. 1945, ausg. 31/10. 1946. A. Prior. 3/10. 1944.)  
W. SCHÄFER. 4791

**Armour & Co.**, übert. von: **Jules D. Porsche** und **Robert H. Sifferd**, Chicago, Ill., V. St. A., *Herstellung von Gallenpräparaten*. Gallen werden in wss. alkal. Lsgg. 2—12 Tage bei n. Temp. stehengelassen, wobei der pH-Wert der Lsg. zwischen 7,5 u. 12 liegen muß, da sonst leicht Fäulnis eintritt. Trotzdem kann noch ein schwaches Desinfektionsmittel, wie Monochlorbenzol, in geringer Menge zugesetzt werden. In der Lsg. bilden sich Salze verschiedener Gallenbestandteile, bes. von *Bilirubin*. Man säuert mit HCl oder Essigsäure an, um die freien Verbb. zu gewinnen, u. extrahiert diese mit CS<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub> oder Monochlorbenzol. Es kann auch zuerst das Extraktionsmittel zugesetzt u. dann angesäuert werden. Zu 500 (Teilen) Gallenlsg. gibt man 10 Monochlorbenzol u. setzt NaOH zu, bis der pH-Wert 9,7 beträgt, läßt 2 Tage stehen, säuert mit Essigsäure auf pH 6,5 an u. extrahiert mit dem gleichen Vol. Monochlorbenzol bei 170°. Dabei entsteht eine haltbare Lsg., die in der üblichen Weise aufgearbeitet werden kann. (A. P. 2 363 471 vom 1/6. 1940, ausg. 21/11. 1941.)  
KALIX. 4791

\* **Lakeland Foundation**, *Mittel zur Behandlung von Infektionen*. Eine fettlösliche *Chlorophyll*-Komponente wird in einem fetten Öl gelöst u. mit einer Salbengrundlage oder mit Glycerin gemischt. Das Präp. wird dann durch Erhitzung sterilisiert u. bei der Behandlung von Infektionen angewandt, um das Zellenwachstum zu fördern. (E. P. 564 282, ausg. 21/9. 1945.)  
KALIX. 4793



**N. V. Amsterdamsche Chininefabriek**, Amsterdam, Holland, *Konservierungsmittel für leicht oxydierbare Arzneimittel*. Lsgg. von Arzneimitteln, die schon bei n. Temp. während einer längeren Lagerzeit durch Luftoxydation zersetzt werden, wie Lsgg. von Adrenalin, Apomorphin, Ascorbinsäure, Chinin, Emetin, Morphin u.  $\text{FeCl}_2$ , setzt man *Blausäure* in so geringen Mengen zu, daß sie keine pharmakolog. Wrkg. ausübt. Die Wrkg. der oft auch als Antioxydationsmittel für diese Zwecke verwendeten Ascorbinsäure wird dadurch gesteigert. An Stelle von HCN selbst können auch Präpp. verwendet werden, die leicht HCN abspalten, z. B. wss. Extrakte aus Kirschlorbeer oder bitteren Mandeln. — Zu einer Lsg., die in  $100 \text{ cm}^3$  50 g Chinin-HCl + 25 Äthylurethan enthält, gibt man z. B.  $1 \text{ cm}^3$  Kirschlorbeerwasser u. füllt in Ampullen ab. Ihr Inhalt ist noch nach 1 Jahr wasserklar. (Schwz. P. 234 257 vom 23/12. 1940, ausg. 3/1. 1945. Holl. Prior. 17/1. 1940.)

KALIX. 4801

**Eli Lilly & Co.**, Indianapolis, Ind., übert. von: **Horace A. Shonle** und **Ewald Rohrmann**, Indianapolis, Ind., V. St. A., *Carbonate von 1-R-1-Aminoäthanen*, worin R ein aliph. KW-stoffrest mit 4—9 C-Atomen ist. Behandelt man 230 (g) 2-Aminoheptan u.  $18 \text{ H}_2\text{O}$  unter Kühlen mit  $\text{CO}_2$ , bis eine Gewichtszunahme von 44 g erreicht ist, so erhält man eine weiße feste Verb., die im wesentlichen aus reinem 2-Aminoheptancarboxylat besteht; ein ähnliches Ergebnis wird durch Einleiten von feuchtem  $\text{CO}_2$  in eine äther. Lsg. des Amins erzielt. In ähnlicher Weise erhält man festes 2-Amino-4-methylheptancarboxylat u. 2-Amino-4-methylhexancarboxylat in Form einer viscosen Fl. aus den entsprechenden Aminen. Es werden Angaben darüber gemacht, wie die erhaltenen Verbb. zusammen mit Menthol, Rosenöl, Paraffinöl, Lavendelöl u. Campher als *Inhaliermittel* verwendet werden können. (A. P. 2 386 273 vom 15/1. 1943, ausg. 9/10. 1945.)

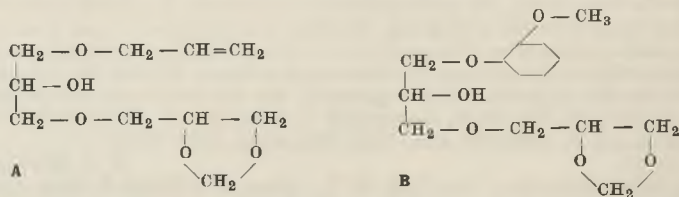
M. F. MÜLLER. 4807

**Lederle Laboratories Inc.**, New York, N. Y., übert. von: **Frank E. Stirn**, Pearl River, N. Y., V. St. A., *Lösliche Schwefelpräparate für dermatologische Zwecke*. Durch Erhitzen von S, CaO u. mehrwertigen Alkoholen auf  $100\text{--}150^\circ$  erhält man Reaktionsprodd. von nicht genau definierbarer Zus. mit 2—10% S, die auf der Haut mit der dort vorhandenen Feuchtigkeit langsam reduzierende Verbb. entwickeln, die gegen Scabies, Flechten, Räude u. ähnliche Hautkrankheiten wirksam sind, aber nicht die Haare entfernen. Ein Beispiel dafür ist das Reaktionsprod. aus 150 g Propylenglykol, 30 g CaO u. 15 g S, das durch 30 Min. langes Erhitzen auf  $140^\circ$  erhalten wird u. 8,22% S enthält. Es hat einen  $\text{pH}$ -Wert von 11,2—12, der auf 9,0—9,8 eingestellt wird, wodurch es an der Luft unverändert haltbar bleibt. Zur Geruchsverbesserung können noch Stoffe, wie Menthol, Campher u. Eucalyptusöl, zugesetzt werden. Als Ausgangsprod. können auch Äthylenglykol, Glycerin u. niedrigmol. Polymerisationsprodd. davon verwendet werden. (A. P. 2 390 746 vom 19/2. 1945, ausg. 11/12. 1945.)

KALIX. 4807

**J. R. Geigy A. G.**, Basel, Schweiz, *Herstellung von Glycerinäthern* aus Glycerin (I) oder seinen funktionellen Deriv. durch Einführung (in beliebiger Reihenfolge) von mindestens 2 Ätherresten, deren mindestens einer olefin. oder cycl. u. substituiert sein muß u. gegebenenfalls bromiert sein kann, wobei mindestens zwei der Ätherreste voneinander verschieden sein müssen. Die Di- u. Triäther werden durch Erhitzen der Glycerinhalogenhydrine mit den entsprechenden Alkoholen oder ihren Mischungen hergestellt. Auch Epiverbb. von I oder von Mono- oder Diäthern oder Halogenhydrinen dieser Verbb. kommen in Betracht. Brom kann dadurch eingeführt werden, daß man bromierte Reaktionskomponenten benützt oder die Reaktionsprodd. bromiert. Die ungesätt. Äthergruppen können auch durch partielle oder völlige Entbromung unter HBr-Abspaltung gewonnen werden. — Z. B. gibt man allmählich zu einer Lsg. von Monoäthylin in der 10fach größeren Menge Bzl. die theoret. erforderliche Menge Na, erwärmt auf  $40^\circ$ , dann zum Sieden, kühlt auf  $30\text{--}40^\circ$  ab, verrührt die Alkoholatlg. mehrere Std. ohne Erhitzung, dann über Nacht bei  $75\text{--}80^\circ$ , filtriert usw. u. dest. das 1-Äthoxy-3-propenoxypropanol-(2) im Vakuum. Kp.<sub>20</sub>  $106\text{--}108^\circ$ . Unterwirft man das Prod. noch einmal der gleichen Behandlung, so entsteht 1-Äthoxy-2,3-dipropenoxypropan. — Epigujacolin [aus Epichlorhydrin (II) u. K-Gujacolat] wird mit abs. A. 10 Std. auf  $180^\circ$  erhitzt. 1-Äthoxy-3-(o-methoxyphenoxy)propanol-(2), Kp.<sub>17</sub>  $176\text{--}177^\circ$ . — Aus Monoäthylin-Na u. 2,3-Dibrompropen 1-Äthoxy-3-brompropenoxypropanol-(2), Kp.<sub>15</sub>  $135\text{--}140^\circ$ . Diese Verb. auch bei Anlagerung von Brom an Allyläthylin, Abspaltung von 1 Mol. HBr. Abspaltung von 2 Mol. HBr führt zu Äthoxypropargyloxypropanol. — Aus II u. Isobutylalkohol Glycerinmonochlorhydriniso-butyläther, Kp.<sub>16</sub>  $94\text{--}97^\circ$ ; hieraus mit Allylalkohol (III) in Ggw. von Na 1-Isobutyl-3-propenoxypropanol-(2), Kp.  $225\text{--}227^\circ$ . — Aus II u. III Glycerinmonochlorhydrinmono-allyläther, Kp.<sub>16</sub>  $102\text{--}104^\circ$ ; hieraus mit Na-Isobutylat Allylisobutylin (IV). Man kann auch Glycerin- $\alpha$ -dichlor- oder - $\alpha$ -dibromhydrin in einem Arbeitsgang mit einem Gemisch von Na-Allylat u. -Isobutylat umsetzen. — Aus IV mit Brom 1-Isobutyl-3-brompropenoxypropanol-(2), Kp.<sub>6</sub>  $190\text{--}191^\circ$ . Ähnliche Verbb. sind der 1-Isopropyl-3-brompropenoxypropanol-(2), Kp.<sub>6</sub>  $190\text{--}191^\circ$ .

*Amyloxy-* u. der *1-Isoamyloxyäther*. — Aus *Epiphenylin* (V) u. III *1-Propenoxy-3-phenoxypropanol*-(2), Kp.<sub>16</sub> 167—169°; hieraus mit Brom *1-(β,γ-Dibrompropyloxy)-3-phenoxypropanol*-(2), Einw. von NaOH in alkoh. Lsg. auf diese Verb. führt unter Abspaltung von 1 Mol. HBr zu *1-(β-Brompropenoxy)-3-phenoxypropanol*-(2). — Aus V u. *Tetrahydrofurfurylalkohol* (VI) *1-Tetrahydrofurfuryloxy-3-phenoxypropanol*-(2), Kp.<sub>13</sub> 200 bis 210°. V kann durch *Epi-o-, -m-* oder *-p-kresylin*, *Epi-1.3.4-* oder *-1.3.5-xylenin*, *Epiguajacolin*,  $\alpha$ - oder  $\beta$ -*Epinaphthylin* usw. ersetzt werden. An Stelle des Restes von VI lassen sich andere heterocycl. Reste einführen, bes. solche, die O als Heteroatom enthalten, z. B. Oxypyran-, Oxyalkylpyranreste, wie der Dimethyloxymethylpyranrest; ferner Dioxan-, Dioxolreste u. dgl. Hierbei entstehen z. B. *1-Propenoxy-3-dioxolymethoxypropanol*-(2), (A), Kp.<sub>35</sub> 184—186°, u. *1-(2'-Methoxyphenoxy)-3-dioxolymethoxypropanol*-(2), (B), Kp.<sub>13</sub> 228—231°. Der als Ausgangsstoff für die Herst. von A u. B erforderliche heterocycl. Alkohol wird durch Hydrierung von *Delepine-Aldehyd* erhalten. — Weitere geeignete Ausgangsstoffe sind Halogenalkohole, Halogenhydrine, Alkoholäther, wie *Monoäthyl-* oder *Allyläther* von *Äthylenglykol*, mehrwertige Alkohole usw. Als weiterer ungesätt. Rest ist derjenige von *Buten-3-ol*-(1) zu nennen. — *Sehr wirksame Hypnotica*.



(F. P. 886 868 vom 21/12. 1940, ausg. 27/10. 1943. Schwz. Prior. 23/12. 1939.)

DONLE. 4807

**Asklepia A.-G.**, Liestal, Schweiz, *4-Aminobenzolsulfonylaminomethansulfonsäure* (I) erhält man durch schonende Verseifung, z. B. durch kurzes Erhitzen mit n HCl von *Phenyl-1-aminomethansulfonsäure-4-sulfonylaminomethansulfonsäure* (II) ( $\text{HSO}_3\text{—CH}_2\text{—NH—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_2\text{NH—CH}_2\text{—SO}_3\text{H}$ ), wodurch der an der kernständigen Aminogruppe befindliche Methansulfonsäurerest abgespalten wird. Beispiel: 90 (g) II oder 100 des Di-Na-Salzes (hergestellt aus 1 Mol *4-Aminobenzolsulfonamid* u. 2 Mol *Formaldehydnatriumbisulfid*) werden in W. gelöst, das Vol. auf 750 cm<sup>3</sup> aufgefüllt, zum Sieden erhitzt u. dann 750 cm<sup>3</sup> 2n HCl sd. heiß zugegeben u. noch 1/2 Min. erhitzt; nach mehrstd. Stehen haben sich 20 I abgeschieden, nach zweimaligem Umkristallisieren aus W. unter Zusatz von Tierkohle Plättchen, F. 210°; schwer lösl. in W., unlösl. in organ. Lösungsm., Na-Salz von I, Nadeln, F. 245° (Zers.), die wss. Lsg. hat ein p<sub>H</sub> von 5,5. *Erdalkalisalze* sind ziemlich gut in W. lösl. I wirkt baktericid u. ist gleichzeitig weitgehend ungiftig. Die Salzlösung ist zur Injektion geeignet. (Schwz. P 237 503 vom 2/9. 1941, ausg. 16/8. 1945. D. Prior. 29/5. 1941.)

KRAUSS. 4807

**J. R. Geigy, Akt.-Ges.**, Basel, Schweiz, *Acylsulfonamide* der allg. Formel  $\text{R}_1\text{—CO—NH—SO}_2\text{—R}_2$  erhält man aus Verb. der allg. Formel  $\text{R}_1\text{—C(R}_3\text{)=N—SO}_2\text{—R}_2$  [ $\text{R}_1$  u.  $\text{R}_2$  sind gleiche oder verschied., aliph., araliph., arom., hydroaromat. oder heterocycl. Reste u.  $\text{R}_3$  ein über ein Heteroatom gebundener Rest] sulfonylierte *Amidine* bzw. *Iminoäther*] durch Behandeln mit hydrolysierenden Mitteln (verd., wss. oder alkoh. Mineralsäuren, notfalls auch alkal. Mitteln). — Beispiele: 10 (Teile) *N*-(4'-Aminobenzolsulfonyl)-3,4-dimethylbenzamidin, F. 218—220°, werden mit 100 HCl (3,5%ig.) 12 Std. auf 90—100° erhitzt, nach dem Erkalten wird mit Soda alkal. gemacht, filtriert u. mit Essigsäure angesäuert, wodurch man *4-Aminobenzol-N'-(3',4'-dimethylbenzoyl)-sulfonamid* erhält; F. 209—211° (Zers.). — Ferner werden hydrolysiert: *N*-(4'-Aminobenzolsulfonyl)-*N'*-diäthyl-3,4-dimethylbenzamidin; F. 148—150°; *N*-(4'-Aminobenzolsulfonyl)-*N'*-phenyl-3,4-dimethylbenzamidin; F. 198—200°. — *N*-(4'-Aminobenzolsulfonyl)-3,4-dimethylbenzimidin; F. 328—329° (Zers.). Herst. der Ausgangsstoffe vgl. F. P. 878 526; C. 1943. I. 2345, u. Schwz. P. 234 252. *Arzneimittel*. (Schwz. P. 239 850 vom 21/5. 1943, ausg. 1/4. 1946.)

KRAUSS. 4807

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, England, *Wasserlösliches 4,4'-Diaminodiphenylsulfon* der mutmaßlichen Formel  $\text{NaO}_3\text{S—CH(CH}_3\text{)—NH—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—NH—CH(CH}_3\text{)—SO}_3\text{Na}$  (I) erhält man durch Umsetzen von 4,4'-Diaminodiphenylsulfon (II) mit Na- $\alpha$ -oxyäthylsulfonat (III) (Na-Bisulfitverb. des  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) in der Wärme in einem Lösungsm. (A.), wobei III auch im Reaktionsgemisch erzeugt werden kann. — Beispiel: 24,8 (Teile) II u. 29,6 III werden in sd. A. 3 Std. erhitzt, dann kühlt man ab, dekantiert die alkoh. Schicht u. trocknet I im Vakuum bei 100°; bröcklige M., die in W.

vollständig lösl. ist. I ist wahrscheinlich das *Dihydrat*. Beim Erhitzen mit verd. Säuren oder Alkalien zerfällt I in II. Verwendung zu Injektionen bei der Behandlung von Mastitis bei Rindern, wo es im Körper zu II regeneriert wird. (Schwz. P. 239 119 vom 17/2. 1943, ausg. 17/12. 1945. E. Prior. 24/1. 1942.) KRAUSS. 4807

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *4,4'-Diaminodiphenylsulfonderivate der Zus. I* erhält man durch Umsetzen von *4,4'-Diaminodiphenylsulfon (II)* mit dem *Di-Na-Salz der Acetaldehyddisulfonsäure (III)*. Beispiel: 27 (Teile) III  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}(\text{SO}_3\text{Na})_2$  u. 27 *4-Amino-4'-acetylamino-diphenylsulfon* werden in 200 W. u. 150 A. erhitzt, wobei Lsg. eintritt. Aus der heißen Lsg. erhält man durch Ausfällen mit 1000 A. 38 I, das in W. ziemlich leicht lösl. ist u. als Therapeuticum weniger tox. wirkt. Verwendung bei *Kokkeninfektion*. (Schwz. P. 239 298 vom 6/6. 1942, ausg. 16./1. 1946.) KRAUSS. 4807

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *p-Aminobenzolsulfonylguanidin*. Man setzt einen S-substituierten Benzolsulfonyl-pseudothioharnstoff, dessen Benzolkern in p-Stellung einen durch Red. in die  $\text{NH}_2$ -Gruppe überführbaren Substituenten enthält, z. B. N-(p-Nitrobenzolsulfonyl)-S-äthylpseudothioharnstoff, mit  $\text{NH}_3$  um u. behandelt die erhaltenen Verb. mit reduzierenden Mitteln. *Therapeut. Verwendung.* (Schwz. P. 240 581 vom 16/12. 1941, ausg. 16/4. 1946. Zusatz zu Schwz. P. 236 130.) BRÖSAMLE. 4807

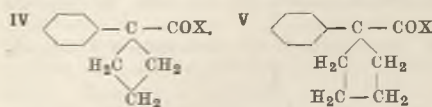
Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Dicyandiamididen von Aminoarylsulfonsäuren*. Halogenide von Arylsulfonsäuren, die im gleichen Kern in Aminogruppen umwandelbare stickstoffhaltige Substituenten enthalten, werden mit *Dicyandiamidin (I)* oder seinen Salzen in Ggw. säurebindender Stoffe umgesetzt, worauf man die Aminogruppen in den Dicyandiamididen in saurem oder neutralem Medium erstehen läßt. Die Dicyandiamide von Arylsulfonsäuren spalten sich in alk. Medium äußerst leicht unter Entstehung der entsprechenden Guanidine:  $\text{Ar}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{NH})\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2 + 2\text{MeOH} \rightarrow \text{Ar}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{N}\cdot\text{C}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{MeCO}_2 + \text{NH}_3$ . Dagegen sind sie in saurem Medium überraschend beständig, so daß die Umwandlung der stickstoffhaltigen Gruppen in Aminogruppen durch Verseifung oder Red. glatt gelingt. Solche stickstoffhaltigen Gruppen sind z. B. Aethylamino-, Carbalkoxyamino-, Azomethin-, Nitro-, Nitroso-, Hydroxylamin-, Azo-, Azoxy- u. Hydrazogruppen. — Z. B. werden 30 (Gew.-Teile) des aus *4-Acetylamino-benzolsulfonsäurechlorid* u. *1-Hydrochlorid* gewonnenen *Dicyandiamidids* in 700 W. suspendiert, das Gemisch mit 200 Vol.-Teilen 2n HCl am Rückfluß zum Sieden erhitzt, bis alles gelöst ist ( $1/2-3/4$  Std.) u. mit 200 Vol.-Teilen 2n NaOH versetzt, wobei *4-Aminobenzolsulfonsäuredicyandiamid (II)* ausfällt. F. 226—227°. — Aus *4,4'-Azobenzoldisulfonsäuredichlorid*, F. 222°, u. *1-Hydrochlorid* das *Bisdicyandiamid* von *4,4'-Azobenzoldisulfonsäure*; hieraus durch Red. mit Na-Hydrosulfid II. — Aus *4-Acetylamino-naphthalin-1-sulfonsäurechlorid* das *4-Acetylamino-naphthalin-1-sulfonsäuredicyandiamid* u. das *4-Aminonaphthalin-1-sulfonsäuredicyandiamid*. — *Heilmittel gegen bakterielle Infektionen.* (F. P. 891 611 vom 1/3. 1943, ausg. 13/3. 1944. D. Prior. 2/3. 1942.) DONLE. 4807

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *m-Oxy-ω-aminoacetophenon (I)*. Man behandelt *m-Acetoxyacetophenon* (aus m-Oxyacetophenon u. Acetanhydrid; Kp.<sub>12</sub> 148—149°) mit  $\text{Br}_2$  in Ae., setzt das entstandene *m-Acetoxy-ω-bromoacetophenon* (F. 71—72°) mit NaJ in Aceton u. dann mit Hexamethylenetetramin um (Additionsprod., F. 138—139°). Das Additionsprod. wird mit konz. HJ + A. verseift zum 1-Hydrojodid; F. 220—222°. — *1-Hydrochlorid*: F. 221—220°. I wird im Original irrtümlich als *m-Oxyphenyl-ω-aminoacetophenon* bezeichnet (d. Referent). Verwendung als *Therapeuticum*. (Schwz. P. 230 501 vom 14/9. 1939, ausg. 16/9. 1946. F. Prior. 14/9. 1938 u. 1/9. 1939.) LANGER. 4807

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris, Frankreich, *N-Phenyl-N-benzyl-N',N'-dimethyläthylendiamin (I)*. Man erhitzt *Benzylanilin (II)* mit  $\beta$ -*Dimethylaminoäthylchlorid* auf 140° oder II mit  $\beta$ -*Dimethylaminoäthanol* in Ggw. von  $\text{P}_2\text{O}_5$  oder  $\text{ZnCl}_2$ . Kp.<sub>6</sub> 165—172°. *1-Hydrochlorid*, F. 202—203°. Lösl. in W. bei 20° zu 2% mit einem pH 5,5. Zeigt *Antihistamin-Wirkung*. (Schw. P. 237 502 vom 25/2. 1942, ausg. 16/8. 1945. F. Prior. 24/5. 1941.) LANGER. 4807

J. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Basische Ester von 1-Arylcycloalkyl-1-carbonsäuren* werden erhalten, wenn man *Diäthylaminoäthanol (I)*, *Piperidinoäthanol (II)* oder  $\gamma$ -*Diaminopropanol (III)* mit Verb. der Struktur IV oder V umsetzt (X = ein sich bei der Rk. abspaltender Rest), wobei der Bzl.-Kern mono- oder dimethylsubstituiert sein kann. 17,6 (Teile) *1-Phenylcyclobutyl-1-carbonsäure (VI)* werden mit  $\text{SOCl}_2$  in VI-Chlorid übergeführt, dieses in 200 ccm absol. Bzl. gelöst, unter Rühren 11,7 I in 50 abs. Bzl. zugepft u. 2 Std. gekocht. Man schüttelt mit W., dann mit verd. HCl aus, extrahiert mit

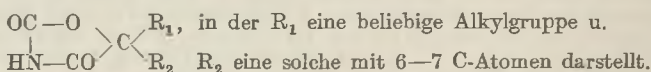
Ae., setzt die Base frei, usw. VI-I-Ester; Kp.<sub>0,1</sub> 108—110°. *Hydrochlorid*, F. 151—152°. Aus I-Phenylcyclopentyl-1-carbonsäure (VII) über das Säurechlorid mit I VII-I-Ester, Kp.<sub>0,15</sub> 114—115°. — Aus VII u. II VII-II-Ester, Kp.<sub>0,15</sub> 135—136°. — Aus VII u. III VII-III-Ester, Kp.<sub>0,25</sub> 125—127°. *Hydrochlorid*, F. 147—148°. — Aus I-[3'-Methylphenyl]-cyclopentyl-1-carbonsäure (VIII) VIII-Chlorid, dann mit III der VIII-III-Ester, Kp.<sub>0,60</sub> 117—120°. *Hydrochlorid*, F. 135—136°. —



Aus VIII → u. I VIII-I-Ester, Kp.<sub>0,08</sub> 117 bis 119°. *Hydrochlorid*, F. 148—149°. — Aus I-[3',4'-Dimethylphenyl]cyclopentyl-1-carbonsäure (IX) über IX-Chlorid mit I IX-I-Ester, Kp.<sub>0,05</sub> 126—128°. *Hydrochlorid*, F. 170—171°. — Aus IX mit III IX-III-Ester, Kp.<sub>0,15</sub> 135—136°. *Hydrochlorid*, F. 156 bis 158°. — Aus I-[2'-Methylphenyl]-cyclopentyl-1-carbonsäure (X) über X-Chlorid mit I der X-I-Ester, Kp.<sub>0,05</sub> 119—120°. *Hydrochlorid*, F. 173 bis 174°. — Aus VII mit β-Chlor-äthyläthylamin in Ggw. von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. trockenem Essigester VII-I-Ester. — Statt der Säurehalogenide können die freien Säuren, ihre Ester oder Anhydride verwendet werden. — *Therapeutica*. (Schwz. PP. 240 160 u. 240 161 vom 16/12. 1942, ausg. 1/5. 1946, u. Schwz. PP. 240 162—240 169 vom 16/12. 1942, ausg. 16/5. 1946. **Zuss. zu Schwz. P. 234 452** MÜLLER-MEININGEN. 4807

Laboratoires Français de Chimiothérapie, Paris, Frankreich, α,α-Dimethyl-γ-[α-naphthyl]-propylamin (I). Man kocht α,α-Dimethyl-γ-[α-naphthyl]-butyrophenon mit NaNH<sub>2</sub> in Toluol u. zers. mit Wasser. Das entstandene α,α-Dimethyl-γ-[α-naphthyl]-buttersäureamid wird mit KOBr-Lsg. behandelt, das entstandene α,α-Dimethyl-γ-[α-naphthyl]-propylisocyanat mit HCl erhitzt. I-*Hydrochlorid*: weiße Kristalle (aus A.-Ae.), erweicht bei 200°, F. 205°. Wenig lösl. in Wasser. Verwendung als Lokalanästheticum u. Spasmolyticum. (Schwz. P. 238 798 vom 30/10. 1942, ausg. 16/11. 1945. F. Prior. 9/6. 1942. **Zusatz zu Schwz. P. 237 879.**) LANGER. 4807

Mallinckrodt Chemical Works, St. Louis, Mo., übert. von: Roger W. Stoughton, Ferguson, Mo., V. St. A., *Narkotica* stellen in 5-Stellung dialkylierte, in der Alkylgruppe mindestens 8 C-Atome enthaltende *Deriv.* von 2,4-Oxazolidindion (I) u. seiner Alkali- u. Erdalkalisalze dar. Sie haben die allg. Formel

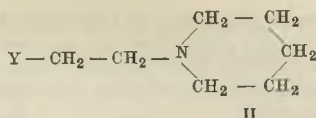
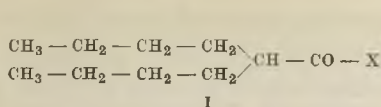


Ein typ. Beispiel dafür ist 5-Methyl-5-n-butyl-I, Kp. 148—151°, das durch Rk. von Harnstoff mit Äthyl-α-butyl-α-methyl-α-oxycetat in Ggw. von Alkali- oder Erdalkalihydroxyden oder Carbonaten dargestellt werden kann; es ist lösl. in A., Ae., PAe. u. Bzl. Auf ähnliche Weise werden gewonnen: 5-Methyl-5-amyl-I, Kp. 158—160°; 5-Amyl-5-äthyl-I, Kp. 136—139°; 5-Äthyl-5-isoamyl-I, Kp. 150—153°; 5-Methyl-5-n-hexyl-I, Kp. 161—163°, F. 46—47°; 5-Methyl-5-n-heptyl-I, Kp. 154—158°, F. 32°; 5-Äthyl-5-n-hexyl-I, F. 30—32°; 5-Äthyl-5-cyclohexyl-I, F. 100—101°; 5-Äthyl-5-n-heptyl-I, F. 51—52°, Kp. 147—149°. (Darst. im Original ausführlich beschrieben.) (A. PP. 2 349 795 u. 2 349 796, beide vom 14/1. 1942, ausg. 23/5. 1944.) KALIX. 4807

Leopold Rosenthaler, Istanbul-Bebeck, Türkei, *Herstellung eines Salzes aus Antipyrinsalicylat*. Man läßt auf Antipyrinsalicylat CaCO<sub>3</sub> einwirken. Die erhaltene Verb. besitzt die Bruttoformel Ca(C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; sie löst sich in ca. 20 Teilen W., ist auch in A. lösl. u. soll *therapeut.* Verwendung finden. (Schwz. P. 240 069 vom 26/1. 1944, ausg. 16/3. 1946.) BRÖSAMLE. 4807

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Leicht lösliche Halogenpyridonverbindung*. I wird mit II, welches durch katalyt. Red. von Glucose in methanol. Lsg. von Methylamin erhältlich ist, umgesetzt, indem man z. B. 42 g N-Methyl-3,5-dijodchelidamsäure (I) mit heißer, konz. Lsg. von 36,5g N-Methyl-d-glucamin (II) behandelt u. nach Erkalten mit W. auf 72 cem löst, so daß 100 cem Lsg. 58,3 I enthalten. Leicht wasserlös. Sirup. — *Medizin.* Anwendung. (Schwz. P. 237 321 vom 22/5. 1942, ausg. 1/8. 1945. D. Prior. 12/7. 1941. **Zusatz zu Schwz. P. 231 602.**) MÜLLER-MEININGEN. 4807

J. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung eines basischen Esters*. — Man setzt Verb. der allg. Formeln I u. II (X u. Y = Reste, die sich mit Ausnahme eines in ihnen enthaltenen O-Atoms bei der Rk. abspalten), z. B. Halogenide, Ester oder Anhydride der Di-n-butylessigsäure (III) u. Piperidinalkanole (IV), miteinander um oder läßt IV-Halogenwasserstoff- oder Arylsulfonsäureester auf III oder III-Salze einwirken. — 19 (Teile)



III-Chlorid werden unter Rühren zu 13  $\beta$ -Piperidinoäthylalkohol (V) gegeben u. kurz auf 160° erhitzt. Das klare braune Öl wird noch warm mit W. versetzt, ausgeäthert u. die Base mit konz.  $\text{NH}_3$  freigemacht, usw. III- $\beta$ -piperidinoäthylester (VI); Kp.<sub>11</sub> 167—169°; bildet mit anorgan. oder organ. Säuren wasserlös. Salze. — VI erhält man auch durch Verestern von III mit V oder Umestern von z. B. III-methyl- oder -phenylester mit V, ferner durch Umsetzung eines III-Salzes mit einem reaktionsfähigen V-Ester. — *Spasmodyticum.* (Schwz. P. 240 908 v. 4/8. 1943, ausg. 1/6. 1946.) MÜLLER-MEININGEN. 4807

F. Hoffmann-La Roche & Co., A.-G., Basel, Schweiz, *Beständige wässrige Lösungen von 1-methyl-5-isopropyl-5-allylbarbitursäurem Alkali.* Man löst 1-Methyl-5-isopropyl-5-allylbarbitursäure in Ggw. von Essigsäurediäthylamid, gegebenenfalls unter Zusatz von Glycerin, in NaOH. Sterilisation der Lsgg. durch Erhitzen oder Zusatz von p-Oxybenzoesäuremethylester u. p-Oxybenzoesäurepropylester. (Schwz. P. 241 783 vom 22/3. 1945, ausg. 2/9. 1946.) LANGER. 4807

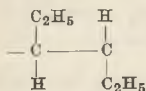
I.G.-Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Diphenylmorpholinoäthyllessigsäuremethyl- und -äthylester.* I wird mit II in Ggw. HCl-absplattendere Mittel umgesetzt u. das erhaltene bas. Nitril in den entsprechenden Methyl- oder Äthylester übergeführt. Z. B. setzt man 6 g  $\text{NaNH}_2$  in 100 cm<sup>3</sup> Bzl. mit 27 g *Diphenylacetonnitril* (II) und anschließend mit 22,5 g *N-Morpholinoäthylchlorid* (I) unter den Bedingungen des Hauptpatents um. Nach Aufarbeiten des Reaktionsprod. erhält man aus Cyclohexan 28 g *Diphenylmorpholinoäthylacetonnitril* (III) als weißes Pulver; F. 82°. — 30 g III werden mit 120 g 70%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach dem Verf. des Hauptpatents verseift u. die erhaltene Säure mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  oder A. verestert. — *Methylester:* Ausbeute 22 g; helgelbes Öl; Kp.<sub>6</sub> 235°, erstarrt bei Abkühlen; F. nach Umlösen aus PAe. 95°. — *Hydrochlorid:* F. 176—177°. — *Äthylester:* Ausbeute 24 g; dickes, fast farbloses Öl; Kp.<sub>4</sub> 218—222°. — *Hydrochlorid:* farblose Kristalle; F. 166°. *Spasmodytica u. Analgetica.* (Schwz. PP. 237 330 u. 237 331 vom 4/7. 1939, ausg. 1/8. 1945. D. Prior. 4/7. 1938. Zusatz zu Schwz. P. 231 149.) MÜLLER-MEININGEN. 4807

Aktiengesellschaft vorm. B. Siegfried, Zofingen, Schweiz, *Natrium-4,4'-diaminodiphenylsulfon-N,N'-diglucosesulfonat* (I). Man kocht 6,1 (g) 4,4'-Diaminodiphenylsulfon mit 14 glucoseschwefelsäurem Na u. 0,1  $\text{NH}_4\text{Cl}$  20 Std. in 130 cm<sup>3</sup> Methanol, filtriert u. fällt mit A.-Äther. Weißer Nd., sehr leicht lösl. in W. I soll als *Therapeuticum* oder Zwischenprod. verwandt werden. Die wss. Lsg. ist stabil, wenn eine Aldose, z. B. Glucose, zugegen ist. (Schwz. P. 234 108 vom 21/1. 1943, ausg. 1/12. 1944.) LANGER. 4807

Lederle Laboratories, Inc., New York, N. Y., übert. von: John W. Lee, Indianapolis, Ind., und Frank E. Stirn, Pearl River, N. Y., *Gewinnung von Hormonen.* Aus dem Harn von trächtigen Tieren werden durch Zugabe von alkal. gemachten alkoh. Lsgg. eines Gemisches von o- u. p-Toluolsulfonamiden u. darauffolgender Ansäuerung mit HCl auf einen pH-Wert von 3,6 Sulfonamid-Additionsprod. von gonadotropen Hormonen ausgefällt. Aus dem Nd. werden mit Aceton oder Bzl. die überschüssigen Toluolsulfonamide extrahiert u. die Lsg. dann eingedampft. Der Rückstand wird dann bei 0—5° mehrfach mit 50%ig. A. extrahiert, der mit  $\text{NH}_3$  auf einen pH-Wert von 6 eingestellt ist. Aus den vereinigten Extrakten wird das Hormon mit A. ausgefällt, mehrfach mit einer 0,3 mol. Lsg. von Na-Acetat + Essigsäure in 50%igem A. bei pH 4,8 extrahiert u. der Extrakt stark gekühlt. Der dabei entstehende Nd. wird erst mit 75%igem, dann mit 95%igem A. u. schließlich mit Aceton gewaschen. Auf diese Weise erhält man aus I Liter Harn ein amorphes Pulver mit 2000 internat. Einheiten. (A. P. 2 398 185 vom 19/6. 1944, ausg. 9/4. 1946.) KALIX. 4809

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Stockton G. Turnbull jr., Wilmington, Del., V. St. A., *Halogenierung von Stilböstrolderivaten zur Gewinnung östrogenen Stoffe.* Hexöstroldimethyläther wird in  $\text{CCl}_4$  zusammen mit etwas Benzoylperoxyd gelöst, auf 65° erhitzt, u. unter Bestrahlung mit einer 150-Wattlampe eine Lsg. von  $\text{Br}_2$  in  $\text{CCl}_4$  im Verlaufe von 3 $\frac{1}{2}$  Std. zugegeben. Hierbei erhält man 3,4-Dianisyl-3,4-dibromhexan,  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Br}_2$ , F. 119—121° (Zers.). In analoger Weise erhält man durch Bromierung von Diäthylstilböstroldiacetat in  $\text{CS}_2$ -Lsg. 3,4-Dioxyphenyl-2,4-dibromhexandiäacetat, F. 156 bis 156,5° (Zers.). Dieses liefert beim Erhitzen mit KJ in A. am Rückflußkühler 3,4-Di-(oxyphenyl)-3,4-hexandiäacetat, F. 117—119° u. nach Verseifung 3,4-Di-(oxyphenyl)-2,4-hexadien, F. 220—223°. Durch Bromierung von Hexöstroldimethyläther in Gw. eines jodhaltigen Katalysators statt Benzoylperoxyd (s. o.) gewinnt man *Dibrom-3,4-dianisyl-*

hexan,  $C_{20}H_{24}O_2Br_2$ , F. 179—181°. In analoger Weise lassen sich weitere Verbb. mit der allg. Formel  $RO-\text{C}_6\text{H}_4-X-\text{C}_6\text{H}_4-OR$  halogenieren, in der R ein H-Atom, eine

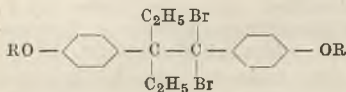


oder



Alkyl- oder Acylgruppe u. X die Atomgruppierung (nebenstehende Formel) bedeutet. (A. P. 2 385 852 vom 17/8. 1943, ausg. 2/10. 1945.) KALIX. 4809

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Stockton G. Turnbull, Wilmington, Del., V. St. A., Herstellung von Hormonen. Zur Gewinnung von 3,4-Di(p-oxyphenyl)-2,4-hexadien werden Verbb. der allg. Formel dehalogeniert, wobei R ein H-Atom, eine Alkyl- oder Acylgruppe bedeutet. Die Herst. der Ausgangsprod. z. B. 3,4-Di-(p-anisyl)-3,4-dibromhexan,



(II), F. 156,0—156,5° (Zers.) erfolgt nach dem im A. P. 2 385 852 (s. vorst. Ref.) beschriebenen Verf. — Dann löst man z. B. 0,5 (Teile) I in 3—50 A., gibt sie zu einer Lsg. von 2 KJ in 50 A., kocht am Rückflußkühler, gießt das Reaktionsgemisch in W., extrahiert mit Ae., wäscht den Extrakt mit  $Na_2SO_3$ -Lsg. u. W. u. erhält so 0,16 krist. 3,4-Di-(p-oxyphenyl)-hexadien-2,4-diacetat, F. 117—119°; im Gemisch mit trans-Diäthylstilböstroldiacetat vom F. 121—123° erhält man einen F. von 107—108°, Verseifung der Mutterlauge am Rückflußkühler mit 5%ig. KOH in Methanol ergibt 3,4-Di-(p-oxyphenyl)-hexadien, F. 220—223° (F. nach DODD: 227—228). — Gleiche Ergebnisse erhält man bei der Dehalogenierung von I mit Pyridin in einer N-Atmosphäre. — 20std. Behandlung von II mit Zn-Staub in A. von 25° u. Acetylierung des Reaktionsprod. (F. 141—142°) führt zu cis-Diäthylstilböstroldiacetat. I ergibt mit Zn-Staub oder KJ in A.,  $CCl_4$  oder Bzl. Hexöstroldimethyläther. (A. P. 2 385 853 vom 17/8. 1943, ausg. 2/10. 1945.) KALIX. 4809

Wallace & Tiernan Products, Inc., übert. von: Miner R. Salomon, Montclair, N. Y., und Martin Rubin, New York, N. Y., V. St. A., Herstellung von Diäthylstilböstrol, Monomethyl- und Diäthyläther. Zunächst werden aus Anisaldehydcyanhydrin u. niedrigmol. aliphat. Alkoholen ROH in Ggw. von Säuren u. möglichstem Ausschluß von W. Alkylalkoxy-p-methoxyphenylacetate,  $CH_3O-C_6H_4-CH(OR)-COOR$  hergestellt, z. B. p-OCH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Kp.<sub>0,16</sub> 145°; p-OCH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)·COOC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>(iso), Kp.<sub>0,5</sub> 150° u. p-OCH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Kp.<sub>0,5</sub> 125°. Diese Verbb. werden durch eine GRIGNARD-Rk. in 3-Anisyl-4-hexanon umgewandelt, das letztere mit p-Halogenanisol u. Na in Pae., Ae. oder Toluol 3 Std. am Rückflußkühler auf Temp. unter 110° erhitzt u. dann die Na-Halogenide ausgewaschen, Dest. des organ. Rückstandes gibt 3,4-Dianisyl-3-hexanol, Kp.<sub>0,5</sub> 200—210°. Dieses wird zu einer Mischung von Diäthylstilböstroldimethylätherisomeren dehydratisiert, aus der mit Hilfe von Jod u. einem Metallhalogenid ein Diäthylstilböstroldimethyläther vom F. 122—125° durch Isomerisierung gewonnen werden kann. In analoger Weise können der Diäthylstilböstrolmonomethyläther, F. 116° u. Diäthylstilböstrol, F. 168°, gewonnen werden. (A. P. 2 393 570 vom 23/1. 1943, ausg. 2/1. 1946.) KALIX. 4809

Schering A.-G., Berlin,  $\Delta^{4,5}$ -Pregnenon-(3)-diol-(17,20) (I) erhält man durch Behandeln von  $\Delta^{3,5}$ ,  $\Delta^{17,20}$ -Pregnenon-(3) (II) mit sauerstoffabgebenden Mitteln, wie Osmiumtetroxyd,  $H_2O_2$ , Peressigsäure, Phthalpersäure, Benzopersäure, u. anschließende Verseifung der entstandenen Zwischenprodd., z. B. durch Erhitzen im wss. Medium im Druckrohr. Beispiel: 50 mg II, F. 135°, werden in 3 (cm<sup>3</sup>) absol. Ae. mit 4,6 einer 1%ig. Osmiumtetroxyd-Lsg. in absol. Ae. 2 Tage im Eisschrank stehen gelassen, dann verjagt man den Ae., erhitzt den Rückstand mit 1 g  $Na_2SO_3$  in 10 W. u. 5 A. 2 Std. auf dem Wasserbad; nach dem Filtrieren wird mit Chlf. ausgeschüttelt, das Chlf. verjagt u. das I aus Aceton bzw. Chlf.-Essigester umgelöst; Rhomben, F. 199°; Ausbeute 70%. (Schwz. P. 234 287 vom 20/5. 1939, ausg. 3/1. 1945. D. Prior. 31/5. 1938. Zusatz zu Schwz. P. 214 399.) (C. 1942. I. 3299.) KRAUSS. 4809

Alien Property Custodian, übert. von: Rupert Oppenauer, Amsterdam, Holland, Herstellung von Verbindungen von Cyclopentanopolyhydrophenanthrenkernen. Verbb. mit Keto- u. nichttert. Oxygruppen in 3-, 20- u. 21-Stellung, bes. solche, die mindestens eine sek. OH-Gruppe u. an einem anderen Kern als diese eine CO-Gruppe besitzen, werden in einem inerten Lösungsm. mit geringen Mengen Metallalkoholaten isomerisiert. Auf diesem Wege kann z. B. aus Androsteron u. Dehydroandrosteron Testosteron gewinnen, ferner 3,21-Dioxy-26-Ketoverbb. mit Cyclopentanopolyhydrophenanthrenkern. Man verwendet diese Rk. bes. zur Gewinnung eines Gemisches von 8 Isomeren von hoher Aktivität nach dem EVERSIDE-FREMERY-Test aus  $\delta$ -5-Pregneniol-(3,21)-on-(20). Man kocht dazu

500 mg davon mit 500 mg tert.-Al-Butylat u. 20 cm<sup>3</sup> Bzl. am Rückflußkühler im Ölbad, fällt das Al mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aus, extrahiert das Filtrat mit Ae., verdampft den Extrakt zur Trockne u. trennt im Rückstand die Isomeren in der üblichen Weise mit Digitonin-Lsg., durch Acetylieren usw. (A. P. 2 363 548 vom 1/5. 1940, ausg. 28/11. 1944. Holl. Prior. 27/6. 1936.)  
KALIX. 4809

**Baxter Laboratories Inc.**, übert. von: **Naurice M. Nessett**, Glenview, Ill., V. St. A., *Gewinnung von Blutplasma*. Die Hauptmenge des Plasmas kann aus dem Blut ohne Zentrifugieren u. Abkühlen nach Zusatz eines der üblichen Antikoagulationsmittel, wie Na-Citrat oder Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, durch Zugabe von 0,2% (bezogen auf das Blutgewicht) an *Methylcellulose* oder *Polyvinylalkohol* gewonnen werden. Das Gemisch wird gut durchgeschüttelt u. dann 10—12 Std. stehengelassen, worauf eine klare Trennung erfolgt ist. (A. P. 2 390 727 vom 15/8. 1942, ausg. 11/12. 1945.)  
KALIX. 4813

**Karl Arvid Johannes Wretling**, Stockholm, Schweden, *Aminosäurehaltiges Präparat für intravenöse Nahrungseingabe*. Eiweiß, wie Casein, Bluteiweiß usw., wird einer Trypsindigestion in Ggw. von Toluol, gegebenenfalls auch mit polypeptidasehaltigem Extrakt von Darmschleimhaut, unterzogen. Die erhaltene Fl. wird auf dickfl. Konsistenz eingedampft u. gegen W. durch eine Membran bei 45—80°, vorzugsweise bei 70—80°, dialysiert. (Schwz. P. 239 205 vom 4/3. 1944, ausg. 17/12. 1945. Schwed. Prior. 29/3. 1943.)  
KRANZ. 4815

**Dr. Salsbury's Laboratories**, Iowa, übert. von: **Orley J. Mayfield** und **Jack P. Henry**, Charles City, Iowa, V. St. A., *Heilmittel für Federvieh, Vögel und dergleichen gegen Würmer*, bestehend aus einer Alkaloid-quaternären Stickstoff enthaltenden Alkaloidsubstanz, z. B. *Nicotin-Jodäthylat*, *Chinaldin-Jodäthylat*, *Dimethylchinolin-Jodäthylat*, u. außerdem aus *Betelnuß*. Als Bindemittel dient z. B. Traubenzucker. Das Prod. wird in granulierter Form gebracht. — Gemäß dem Beispiel verwendet man *Chinaldinjodäthylat*, *Nicotinsulfat* u. *Betelnuß* u. *Glucose* als Bindemittel. (A. P. 2 245 530 vom 4/3. 1937, ausg. 10/6. 1941.)  
M. F. MÜLLER. 4815

## G. Analyse. Laboratorium.

**W. Cowen** und **J. Anderson Storrow**, *Die Verwendung einer mit Luft betriebenen Mammtpumpe für Schwefelsäure als Lufttrockner*. Beschreibung einer Laboratoriumsapp. zur Trocknung von Luft. (J. Soc. chem. Ind. 64. 334—35. Dez. 1945. Manchester, Coll. of Technol.)  
GERHARD GÜNTHER. 5022

**Ragnar Woxén**, *Ein neuer Mikrohärtemesser*. Vf. bespricht die verschied. Härteprüfmethoden u. Härtezahlen (BRINELL-, VICKERS-ROCKWELL-Härte usw.). Zur Ausschaltung des Einfl. der mechan. Härtebarkeit wird eine neue Härtezahl H<sub>W</sub> (WOXÉN-Härte) eingeführt, die analog der VICKERS-Härte H<sub>BV</sub> definiert ist, jedoch neben der Prüflast P<sub>p</sub> (in g) auch die Vorbelastung P<sub>f</sub> berücksichtigt:  $H_W = 37,83 P_p (1 - \sqrt{P_f/P_p})^2/h^2$  (h = Eindrucksdifferenz); in der Zahl  $c = \sqrt{(H_W/H_{BV})}$  ist ein direktes Maß für die mechan. Härtebarkeit gegeben. Bei dem beschriebenen Mikrohärteprüfer wird an einer Zeigerskala („Mikroikator“) die Eindringtiefe unter P<sub>f</sub> u. unter P<sub>p</sub> abgelesen; es können Belastungen von 0—1000 g angewandt werden; Empfohlen wird P<sub>f</sub> = 5, P<sub>p</sub> = 50, 100, 200 oder 350 g. Für Proben mit einer Diamantpyramide mit 136° Spitzenwinkel wird ein Nomogramm zur Best. von H<sub>W</sub>, H<sub>BV</sub> u. c gegeben. (Tekn. Tidskr. 73. M 93—98. 18/9. 1943. Stockholm.)  
R. K. MÜLLER. 5048

**Hector Valencia**, *Flächenanalyse*. Arbeitstechnik, Grundlage u. krit. Würdigung der von DAMERELL u. AXELROD (C. 1936. I. 3722.) angegebenen Meth. zur quantitativen Kationenbest. aus der Kreisfläche des am Boden des Fällungsgefäßes kegelförmig angesammelten Niederschlags. (Afinidad [3] 22. 224—28. Sept./Okt. 1945.)  
v. DECHEND. 5050

**Carlos Oliver Avalos**, *Quantitative Analyse mit organischen Reagenzien*. Vf. behandelt kurz zusammenfassend die Vereinfachung der gravimetr. Analyse durch Verwendung von 8-Oxychinolin (I), Na-Anthranilat, Salicylaldoxim u. ähnlichen Reagenzien; Trennungen mittels I oder Cupferron. I bei Legierungsanalysen. (Afinidad [3] 22. 202—04. Sept./Okt. 1945.)  
v. DECHEND. 5050

**L. Rivoir** und **J. M. González Barredo**, *Chemische Analyse mit Röntgenstrahlen*. 3. Mitt. Über die für die Ausführung von quantitativen Analysen nach der Methode des direkten Vergleichs erforderliche Spannung. In mehreren Versuchsreihen über die quantitative Röntgenanalyse des Syst. Cu-Zn (Messing) ergibt sich, daß Fehler von höchstens 3% nur bei Spannungen über 34 kV erreicht werden, während sie z. B. bei 30 kV 5,2%, bei 14 kV 35% betragen. Beim Vgl. von Elementen des Period. Syst. zwischen Zn u. Cr wird allg.

empfohlen, mit einer Spannung von 40 kV zu arbeiten. (An. Física Quím. 37. ([5] 3). 48—53. Jan./Febr. 1941. Madrid, Nat.-Inst. f. Physik Alonso de Santa Cruz.)

R. K. MÜLLER. 5052

**J. Heyrovsky**, *Fortschritte der Polarographie im Jahre 1941 (Sammelreferat)*. Die wichtigsten, bis Ende 1941 erschienenen Arbeitsvorschriften zur polarograph. Best. zahlreicher Elemente u. Verbb. werden aufgeführt. (Mikrochem. verein. Mikrochem. Acta 32. 103—22. 1944.)

WESLY. 5066

**József Bitskei und Magdolna Föhréncz**, *Carminsäure und Indol als oxydimetrische Indicatoren*. Carminsäure (I) u. Indol scheinen in alkal. Lsgg. als oxydimetr. Indicatoren geeignet zu sein. Aus prakt. Gründen kann nur erstere in 0,4%ig. Lsg. verwendet werden. Oxydimetr. Titrationsen mit  $\frac{1}{10}$ nNaOCl-Lsg. bei 50—60° wurden deshalb nur unter Anwendung von 2 Tropfen I durchgeführt. Im Endpunkt tritt Entfärbung ein. Die Brauchbarkeit dieses Indicators wurde an einer  $H_3AsO_3$ -Lsg. erwiesen. (Magyar Chem. Folyóirat 50. 99—102. Mai/Juni 1944. Budapest, Kir. Magyar Pazmany Péter Univ., Inst. f. anorgan. u. analyt. Chemie.)

STAHL. 5068

**József Bitskei**, *Über Herstellung und Aufbewahrung der 0,1nNatriumhypochloritlösung*. Es wurde durch Einleiten von  $Cl_2$  in kalte nNaOH ein 0,1nNaOCl-Lsg. hergestellt u. ihre Haltbarkeit geprüft. Die Lsg. kann in einer dunklen Flasche oder einer mit schwarzem Tuch überdeckten WINKLER-Bürette längere Zeit aufbewahrt werden. (Magyar Chem. Folyóirat 50. 97—98. Mai/Juni 1944. Budapest, Kir. Magyar Pázmány Péter Univ., Inst. f. anorgan. u. analyt. Chemie.)

STAHL. 5070

**J. A. Christiansen und Inger Wulff**, *Ein neuer Apparat für Gasanalyse*. Für die Gasanalyse haben sich die App. von ORSAT für techn. Zwecke u. HALDANE für physiol. Zwecke (Respirationsunterss.) weitgehend eingebürgert. Sie gestatten, sehr schnell zu arbeiten, haben aber die Nachteile eines schädlichen Raumes u. der Hähne (Gefahr einer Verunreinigung durch Einfetten). Der bereits 1850 von DOYÈRE vorgeschlagene App. besitzt diese Nachteile nicht; dafür dauert das Experimentieren mit ihm etwas länger. Diese Geräte haben ein Fassungsvermögen von 10—100 ml, die von KROGH sowie CHRISTIANSEN u. HUFFMANN von 10—100  $\mu$ l. Die Lücke zwischen 100 u. 10000  $\mu$ l wird durch den von Vff. vorgeschlagenen App. geschlossen. Für diesen Bereich sind die Geräte der letztgenannten Autoren nach Vergrößerung der Abmessungen grundsätzlich brauchbar, aber es hat sich im Laufe der Verss. gezeigt, daß einige konstruktive Änderungen notwendig sind. So sind der Kopf der verwendeten Bürette und das Auffanggerät zweckentsprechend hergerichtet worden. Das Arbeiten mit dem neuen App. wird in Einzelheiten genau beschrieben. (Kgl. danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. 22. Nr. 4. 1—23. 1945.)

EBERT. 5086

**Vladimír Procházká und Josef Klima**, *Die Absorption bei der Gasanalyse*. Die gebräuchlichen Kaliapp. u. Waschflaschen wurden unter den bei der Elementaranalyse herrschenden Verhältnissen auf ihre Verwendbarkeit untersucht. Am geeignetsten sind die App. nach WALTER u. GREINER-FRIEDRICHS sowie Jenaer Filterplatten u. Zehnkugelhöhre. Doch ist selbst bei diesen App. bei einer Gasgeschwindigkeit von 1 Liter/Sek. der Kontakt zwischen Gas u. Absorptionsmittel zu kurz. Das geeignetste Absorptionsmittel ist 40%ig. KOH, die aber mit einem Mindestüberschuß von 50% über die erwartete Absorption angewendet werden muß. (Chem. Listy Vědu Průmysl 40. 260—63. 10/11. 1946. Prag, Kohleforschungsinst.)

STEINER. 5086

### a) Elemente und anorganische Verbindungen.

**P. Rosendo Carreras**, *Schneller Nachweis von Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni und Zn. Labormitteilungen*. 1. Mitt. Zusammenstellung von an sich bekannten Rkk. zu einem Schema für den Nachw. der 7 Metalle der Schwefelammoniumgruppe bei gleichzeitigem Vorhandensein, ohne sie voneinander trennen u. die störenden, häufiger vorkommenden, nichtflüchtigen Säuren beseitigen zu müssen. Dabei wird unterschieden zwischen dem Nachw. der in annähernd ähnlichen Konz. (nicht < 0,02 n) vorhandenen Elemente, wobei die eines solchen höchstens 2—3mal größer als die der anderen ist, u. dem Nachw. einzelner Elemente, deren Konz. (nicht wesentlich > 0,002 n) 8—10mal kleiner als die der übrigen ist. Für die meist im Mikromaßstab ausgeführten Farb- u. Fällungs-Rkk. werden Hinweise auf allg. Regeln u. Handgriffe geboten. Für jedes Element werden außer den Nachweis-Rkk. die Einfl., welche die anderen Elemente darauf ausüben, u. deren Neutralisierung mitgeteilt. (Afinidad [3] 23. 349—53. März/Apr. 1946.)

MEITZNER. 5106

**P. Rosendo Carreras**, *Der schnelle Nachweis der mit HCl, H<sub>2</sub>S und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S ausfallenden Elemente. Labormitteilungen*. 2. Mitt. Bei der Ausdehnung des in der 1. Mitt. (vgl. vorst. Ref.) gesetzten Zieles des Nachw. gleichzeitig vorkommender Elemente auf Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg<sup>2+</sup>, Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Sn, Pb, As, Sb u. Bi, auch in Ggw. von F<sup>-</sup>,



$PO_4^{3-}$ ,  $CO_3^{2-}$ , *Tartrat*-, *Silicat*- u. *Borationen*, ist zunächst eine teils vollständige, teils annähernde (je nach Art der Begleitonen) Trennung zweckmäßig, um die eigentlichen Nachweis-Rkk. in der Ausgangslsg. oder in den mehr oder weniger weitgehend getrennten Lsgg. u. Ndd. auszuführen. So wird die Ausgangslsg. mit polysulfidhaltigem  $(NH_4)_2S$  zerlegt in eine Lsg. **A** der Salze der Thiosäuren u. den aus Sulfiden u. Hydroxyden bestehenden Rückstand **B**, dieser mit  $HNO_3$  in eine Nitratlsg. **E** u. einen aus Sulfiden, Sulfaten u. aus bas. Salzen bestehenden Rückstand **F**, **E** weiterhin mit konz.  $NH_3$  in Lsg. **I** von Amminokomplexsalzen u. Hydroxydrückstand **K**, der mit  $HNO_3$  in die Nitratlsg. **O** verwandelt wird. Durch Teilung der Ausgangslsg. vor Ausführung dieser Trennungen in ungleiche Teile werden jeweils Lsgg. gleicher Art im Konzentrationsverhältnis 1 : 4 hergestellt, um nach Ausführung der „vorläufigen Nachweis-Rkk.“ ein reicheres Material verfügbar zu haben, mit dem auch die in geringerer Menge vorhandenen oder durch die Ggw. anderer Ionen beeinflussten Elemente, die bei jenen ersten Rkk. nicht gefunden wurden, noch durch die endgültigen „Nachweis-Rkk.“ erkennen zu können. Das vorgelegte Schema bezieht sich auf Mischungen, in denen jedes Element in Konz. von 0,01—0,04n vorkommt u. einige in 2- oder 3facher Konz. (Afinidad [3] 23. 493—99. Sept./Okt. 1946.)

METZENER. 5106

**H. A. Laitinen, W. P. Jennings und T. D. Parks**, *Konduktometrische Titration von  $Cl^-$ ,  $Br^-$  und  $J^-$  unter Verwendung der rotierenden Platinelektrode*. Das konduktometr. Verf. erlaubt im Vgl. mit den anderen Methoden eine schnelle Titration von Halogenionen in verdünnter Lsg. bei Ggw. von konz. Säure- oder Salzanteil, der in weiten Grenzen variiert werden kann. Die Meßgenauigkeit beträgt 0,1% bei 0,1-Normallösungen. Als Säure wird  $HNO_3$ , als Salz  $AgNO_3$  verwendet, die rotierende Platinelektrode ist Indicatorelektrode. Mit noch genügender Genauigkeit können 0,0001n  $Cl^-$  in Aceton (75%ig), 0,0001n  $Br^-$  in Aceton (50%ig) und 0,0005n  $J^-$  in W. titriert werden (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 355—58. Juni 1946. Urbana, Ill., Univ. of Illinois, Noyes Chem. Labor.)

H. LORENZ. G 247

**H. A. Laitinen, W. P. Jennings und T. D. Parks**, *Konduktometrische Titration von Gemischen von Halogenionen unter Verwendung der rotierenden Platinelektrode*. In Mischungen von  $J^-$ ,  $Br^-$  u.  $Cl^-$ -Ionen können diese nacheinander mit  $AgNO_3$  titriert werden, und zwar durch das konduktometr. Verf. mit der rotierenden Pt.-Elektrode als Indicatorelektrode. Dabei ist für  $J^-NH_3$  für  $Br^-$  Säure im Überschuß und für  $Cl^-$  Gelatine hinzuzufügen. Mehrfach ionisierte Metallionen als Flockungsmittel beeinflussen die Titration von  $Br^-$  in Brom-Chlor-Gemischen nicht nachweisbar. Die konduktometr. Meth. ist zwar schneller durchführbar, aber nicht so genau wie die potentiometr. für Halogenemische. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 358—59. Juni 1946.)

H. LORENZ. G 247

**Jesús Mir**, *Versuche zur annähernden Schnellbestimmung des Gehaltes an  $K_2O$  im Sylvinit und in Chloriden aus der Fabrikation*. Die Best. beruht auf dem großen Unterschied der Lösungswärmen: 2,05° für 50 g  $NaCl$  bzw. 12,05° für 50 g  $KCl$  je 200 g W. von 22°. Da der Sylvinit, wie er in der Grube vorkommt, stets auch unlösl. Salze enthält, ist die Temperaturerniedrigung immer etwas kleiner, als dem  $K_2O$ -Geh. des reinen Chloridgemisches entsprechen würde. Deshalb werden noch Korrektingsgrößen, entsprechend bestimmten Bereichen des  $K_2O$ -Geh., auf Grund der örtlichen Erfahrungen bei Nachprüfung mit dem  $KClO_4$ -Verf. mitgeteilt, so daß allein durch Beobachtung der Abkühlung beim Auflösen schon eine Orientierung mit maximal 2% Fehler erreichbar ist. (Afinidad [3] 23. 453—54. Juli/Aug. 1946.)

METZENER. G 275

**H. N. Ray und S. C. Ghosh**, *Die Trennung von Cadmium und Zink durch Alkali-thiocyanate*. 50 cm<sup>3</sup> Lsg. mit je <0,1 g Zn u. Cd in Form ihrer Salze, mit  $HCl$  u. W. auf 100 cm<sup>3</sup> verd., so daß die Lsg. 12%  $HCl$  enthält, werden sd. mit gesätt.  $NH_4CNS$ -Lsg. versetzt, bis sich nach 2—3 Min. genügend Carbonylsulfid in dem bedeckten Glase ansammelt. Dann werden ca. 20 cm<sup>3</sup> gesätt. Na-Acetatlg. + Essigsäure langsam gerade bis zur Gelbfärbung durch  $CdS$  zugegeben. Nach weiterem Kochen u. Absitzenlassen wird filtriert, mit heißer 1%ig.  $HCl$ , dann mit heißem W. gewaschen. Nach Einbringen des Nd. in 300 cm<sup>3</sup> W. werden 5 cm<sup>3</sup> Stärkelslg., n/50 Jodlg. im Überschuß, dann 20 cm<sup>3</sup> starke  $HCl$  zugegeben u. der Jodüberschuß mit  $Na_2S_2O_3$  zurücktitriert. Etwas zu hohe Werte werden vermieden, wenn man nach Auflösen des  $CdS$  in  $HCl$  die Fällung unter gleichen Bedingungen wiederholt. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 8. 61—62. 1945. Icha-pore, Ind. Ordnance Factories, Training Labor.)

METZENER. G 289

**W. Pugh**, *Quecksilber(I)-perchlorat als volumetrisches Reagens für Eisen*. Ähnlich wie  $Hg(I)$ -Nitrat kann auch  $Hg(I)$ -Perchlorat (I), das sich bei geeigneter Aufbewahrung durch jahrelange Haltbarkeit auszeichnet, zur Titration des  $Fe(III)$ -Thiocyanatkomplexes verwendet werden. Die Rk. verläuft nicht ganz stöchiometr., jedoch gut reproduzierbar, so daß die I-Lsg. gegen eine bekannte  $Fe(III)$ -Lsg. eingestellt werden kann. Weitere Angaben betreffen den notwendigen Thiocyanatüberschuß, den zulässigen Geh. an Mineral-

säuren u. die besten Temperaturbedingungen u. geben Beispiele für die Anwendung des Verf. bei verschied. Fe-haltigen Materialien. (J. chem. Soc. [London] 1945. 588—89. Kapstadt, Univ.)  
METZNER. G 354

**E. C. Troy**, *Bestimmung des Kohlenstoffs durch den „Carbanalyzer“*. Beschrieben wird die Konstruktion u. Wirkungsweise des C-Bestimmungsapp. „Carbanalyzer“, der zur C-Best. von Stahlschmelzproben dient u. die Änderung im magnet. Induktionsfluß in einer Stahlstange anzeigt, wenn die Stange einer bekannten magnet. Feldstärke unterworfen wird. — Diskussion. (Electr. Furnace Steel Conf., Proc., Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 2. 171—76. 1944. Dodge Steel Co.) HOCHSTEIN. G 354

**Charles Locke**, *Einführung in die magnetischen Verfahren für die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes eines Stahlbades*. Beschrieben wird die Konstruktion u. Wrkg. eines Carbometers zur Best. der magnet. Permeabilität von Stahlproben u. damit ihrer C-Gehh. Zu diesem Zweck wird eine Probe in eine besondere Kokillenform gegossen u. in Abhängigkeit von der etwaigen Größe des in Frage kommenden C-Geh. auf Lufttemp. abgekühlt. Dann wird die Probe in das Carbometer gebracht u. (nach Anschluß eines Uhrwerkes) der Wechselwrkg. von zwei Magnetfeldern von verschied. Intensität unterworfen. Die Feldstärke wird darauf geändert u. der in einer die Probe umgebenden Spule induzierte elektr. Impuls mit einem Galvanometer gemessen. Der größte Galvanometerausschlag wird mit dem C-Geh. der Probe in Verb. gebracht. Die Genauigkeit der mit dem Carbometer erreichten Ergebnisse weichen nur um 0,02% von den C-Verbrennungsanalysen ab. Die vollständige Best. dauert 2—3 Minuten. (Electr. Furnace Steel Conf., Proc. Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 2. 169—71. 6/10. 1944. West Michigan Steel Foundry.)  
HOCHSTEIN. G 354

**Robert A. Willey**, *Bestimmung von Aluminium in saurem Stahl*. Neben der Erörterung von bereits gemachten Vorschlägen zur Best. von Al in einem in saurem Ofen hergestellten Stahl, bei deren Ausführung jedoch Al nicht vollkommen von den anderen Elementen getrennt werden konnte, werden 4 neue Bestimmungsmethoden vorgeschlagen: 1) Nach Lsg. in HCl wird Al als Phosphat mit  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  in einer essigsäuren Acetatlg. nach Red. des Fe mit Thiosulfat ausgefällt. Der Nd. wird filtriert, in Säure gelöst u. Fe u. andere ähnliche Elemente mit NaOH ausgeschieden. Al wird im Filtrat durch Ausscheidung als Phosphat, Hydroxyd oder als Chinolat bestimmt. 2) Nach Lsg. der Probe in HCl wird Fe durch Al u. NaOH entfernt; Al-Best. wie bei Meth. 1. 3) Nach Lsg. der Probe in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird Al durch  $\text{NaHCO}_3$  ausgeschieden, der Nd. filtriert u. in HCl gelöst. Nach Ausscheidung von Fe u. ähnlichen Elementen durch Ausscheidung mit NaOH wird Al im Filtrat bestimmt wie bei Meth. 1. 4) Nach Lsg. der Probe in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird Al von der Hauptmenge Fe durch Hydrolyse in schwefelsaurer Lsg. geschieden. Der Nd. wird filtriert u. entweder in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst, der Resteisengeh. durch die Hg-Kathode entfernt u. Al im Elektrolyten bestimmt wie bei Meth. 1. Oder der Nd. wird in HCl gelöst, der Resteisengeh. u. andere Elemente durch NaOH entfernt u. Al bestimmt wie bei Meth. 1. — Schrifttumsangaben. (Electr. Furnace Steel Conf., Proc., Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 2. 200—04. 1944. Commercial Steel Casting Co.)  
HOCHSTEIN. G 354

**J. W. Price**, *Anwendung der Vakuumdestillation bei der Analyse von Legierungen*. Die Ermittlung von flüchtigen Legierungsbestandteilen mit Hilfe der Vakuumdest. u. der dabei auftretenden Gewichtsverluste läßt sich vorteilhaft bei der Best. von Zn in Sn-Zn-, Cu-Sn-Zn- u. Cu-Zn-Legierungen, von Pb in Sn-Pb-Loten u. Cu-Pb-Legierungen, von Pb in Pb-Sn-Legierungen u. von Cd in Cd-Cu-Legierungen anwenden. Bei den Bestimmungen, bei denen die in Schiffchen aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder Quarz eingewogenen Legierungsproben in einem mit einer Vakuumpumpe verbundenen Quarzrohr durch einen elektr. Röhrenofen erhitzt wurden, ergab sich, daß das Verdampfen der Metalle durch Zusatz von reinem Sn zu den Legierungen begünstigt wird. Ist in Sn-Pb-Legierungen noch Sb enthalten, dürfen diese Legierungen bei der Pb-Best. nicht über 850° erhitzt werden, da sonst auch Pb mitdestilliert. Sind hier Cd, Bi oder Ag vorhanden, so verdampft das Cd vollständig. Bi u. Ag verdampfen teilweise. Der Geh. an P in P-Cu (mit 15% P) läßt sich mit dem Destillationsverf. nicht bestimmen, da P enthaltende Cu-Legierungen auch bei längerem Erhitzen im Vakuum bei 850° prakt. keine Gewichtsverluste zeigen. (J. Soc. chem. Ind. 64. 283—85. Okt. 1945.)  
MEYER-WILDHAGEN. 5282

**C. Georg Carlsson**, *Spektroanalytische Bestimmung von Molybdän und Wolfram in Erzen*. Zur gleichzeitigen Mo- u. W-Best. in Erzen mit Gehh. zwischen 0,01 u. 0,5%  $\text{MoS}_2$  bzw.  $\text{WO}_3$  wird eine Cu-Elektrode aus 3 mm Draht verwendet, an deren einem Ende in ein 2 mm tief gebohrtes Loch die feingepulverte Probe gefüllt wird. Die Cu-Elektrode, die keine störenden Banden hat, wird als positive Elektrode in einen Gleichstromlichtbogen eingesetzt u. Stromstärke u. Temp. so geregelt, daß die Probe einen leichtfl.

Schlackentropfen bildet (gegebenenfalls Zusatz von FeO oder Alkalisalzen zur Herabsetzung des F. der Substanz). Der Lichtbogen wird intermittierend betrieben u. mit Hochfrequenzfunken nach PFEILSTICKER gezündet. Als (negative) Gegenelektrode dient eine Bogenlampenkohle (7 mm Durchmesser) im Abstand von 7 mm. Das Licht aus dem mittleren Teil des Bogens gelangt in einen HILGER-E 478-Spektrographen mit Glasoptik. Der %.-Geh. an W u. Mo wird auf Grund der absol. Schwärzung der Spektrallinien ermittelt. Die Zus. der Grundsubstanz beeinflusst, wie durch Verss. mit größeren Zusätzen an SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O, CaCO<sub>3</sub> u. CaF<sub>2</sub> zur Probe bewiesen wird, die Genauigkeit der Mo-Best. nicht wesentlich, dagegen wird die W-Best. durch höhere CaCO<sub>3</sub>- u. bes. CaF<sub>2</sub>-Gehh. verfälscht. Die Reproduzierbarkeit ist gut; zur Kontrolle zufälliger Fehler werden 3 Parallelanalysen gemacht. Die Genauigkeit ist bei W- u. Mo-Gehh. unter 0,25% bei der spektralanalyt. Meth.  $\pm 0,01\%$ , bei der chem. Best.  $\pm 0,02\%$ . (Jernkontorets Ann. 127. 572—82. 1943.)  
v. DECHEND. 5290

### b) Organische Verbindungen.

**Donald D. Wagman und Frederiek D. Rossini, Zur Makroanalyse von Kohlenstoff und Wasserstoff durch Verbrennung.** Es wird der gegenwärtige Stand einer seit 15 Jahren laufenden Entw. eines Präzisionsverbrennungsofens zur Makrobest. von C und H in KW-Stoffen u. Verbh., die nur C, H u. O enthalten, dargelegt. Der App. (Abb.) der aus einem Ofen mit Absorptionsgefäßen zur Reinigung des O<sub>2</sub> u. dem eigentlichen Verbrennungsofen mit den Absorptionsgefäßen für die zu analysierende Substanz besteht, ist für nichtflüchtige Fl. u. feste Stoffe bestimmt. Die Füllung, Handhabung u. Wägung der Absorptionsrohre soll gemäß Bur. Standards J. Res. 6. 1, 37 [1931.], RP 259, RP 260 gesehen. Werden die Wägungen mit geschlossenen, gleichgestalteten Absorptionsrohren als Gegengewichten u. nach Durchspülung der gebrauchten Absorptionsrohre mit W- u. CO<sub>2</sub>-freiem H<sub>2</sub> ausgeführt, so sind die Korrekturfaktoren für die Massen des W. 0,99991 u. des CO<sub>2</sub> 0,99990, die bei Benutzung von Messinggewichten an den scheinbaren Gewichtszunahmen anzubringen sind, um dem Auftrieb der Gewichte in Luft u. den Volumänderungen der Phasen in den Absorptionsrohren Rechnung zu tragen. Die Vorbereitung u. Ausführung der Verbrennung wird im einzelnen beschrieben u. auf die Notwendigkeit von zwei Leerverss., die einerseits den Gewichtsverlust der Analysensubstanz zwischen ihrer Einführung u. dem Beginn der Verbrennung, andererseits die Gewichtsänderung der Absorptionsrohre während aller Handhabungen des Verbrennungsofens in Abwesenheit der Analysensubstanz feststellen sollen. 5 Verbrennungsanalysen geringiger Benzoesäure ergaben Abweichungen von  $-0,006 \pm 0,003\%$  CO<sub>2</sub> u.  $+ 0,0020 \pm 0,0028\%$  W. gegenüber den theoret. Werten. (J. Res. nat. Bur. Standards 32. 95—100. März 1944. Washington, D. C., U. S. Dep. of Comm., Nat. Bur. Stand.)  
METZENER. 5352

**Milton Levy und Albert H. Palmer, Jodometrische Bestimmung kleiner Mengen von Stickstoff ohne Destillation.** Zum Nachw. von 0,5—0,05 mg N wird das Untersuchungsmaterial mit 1 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1:1 verascht, wobei zum Schluß 10 Tropfen gesätt. Kaliumpersulfat-Lsg. zugesetzt werden. Entfernung des Peroxyds durch Abdampfen nach Zusatz von 1 cm<sup>3</sup> Wasser. Verdünnen mit 10 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O, Kühlen u. Neutralisieren mit 5 cm<sup>3</sup> des Neutralisationsreagens (0,5nNaBO<sub>2</sub> + 3,5nNaOH, erhalten durch Lösen von 30,9 g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> in 1000 cm<sup>3</sup> 4nNaOH). Zugabe von genau 5 cm<sup>3</sup> Hypobromitreagens (erhalten durch Mischen von 20 cm<sup>3</sup> einer Lsg. von 2,5 cm<sup>3</sup> Br<sub>2</sub> u. 20 g KBr in 1 Liter W. mit 50 cm<sup>3</sup> 0,4nNaBO<sub>2</sub>, letzteres durch Auflösen von 24,7 g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> in 100 cm<sup>3</sup> 4nNaOH u. Auffüllen auf 1 Liter hergestellt). Nach 2 Min. Stehen wird der Überschuß NaOBr durch Zugabe von etwa 0,5 g KJ, Ansäuern u. Titration mit n/100 Thiosulfat zurücktitriert. Aus der Differenz mit der Leerbest. u. dem Faktor 4,67 ergibt sich der N-Geh. in Milligramm. Durch Red. aller Mengen auf  $\frac{1}{10}$  läßt sich die Meth. auch zur Best. von 0,05—0,005 mg N verwenden. (J. biol. Chemistry 136. 57—60. Okt. 1940. New York, Univ., Coll. of Med., Dep. of Chemistry.)  
JUNKMANN. 5352

**Ervin Stehr, Stickstoffbestimmung nach der Mikro-Dumas-Methode. Gerätverbesserungen.** Das ursprüngliche Azotometer von PREGL wurde dadurch verbessert, daß an Stelle des oberen Sperrhahns ein aus Kugel und Kugelpfanne bestehendes Ventil angebracht wurde, bei dem die ganze Dichtungsfläche durch Alkali benetzt wird, so daß kein Hahnfett nötig ist und die Korrosion des Glases gleichmäßig stattfindet. Als Gasquelle dient ein etwas abgeänderter Generator für Trockeneis nach HERSHBERG u. WELLWOOD (C. 1938. I. 2413). Zur Erhitzung des Verbrennungsrohrs mit Bunsenflamme wurde ein besonderer beweglicher Schornstein entwickelt, der die Hitze einer genau begrenzten Zone des Rohres zuführt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 513 bis 515. 16/8. 1946.)

METZENER. 5352

**P. Desnuelle und M. Naudet**, *Spezifische colorimetrische Mikrobestimmung von Formaldehyd; ihre Anwendung auf die Bestimmung von Glycerin, Äthyl- und Propylenglykol*. Die colorimetr. Methoden von SCHRYVER (C. 1910. I. 1366) zur spezif. Best. von  $\text{CH}_2\text{O}$  (I) u. von FROMAGEOT u. HEITZ (C. 1938. I. 3807) zur spezif. Best. von  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (II) sind auch in Ggw. großer Mengen Jodat u. Perjodat brauchbar. Es ist deshalb möglich,  $\alpha$ -Glykole u.  $\alpha$ -Aminoalkohole, die durch Perjodatoxydation I oder II geben, zu bestimmen. — Best. von I in Ggw. von Jodat u. Perjodat:  $x \text{ cm}^3$  einer ca.  $10 \gamma$  I enthaltenden Lsg. werden mit  $1 \text{ cm}^3$  einer  $0,004\%$ ig. Perjodatlg.,  $1 \text{ cm}^3$  einer  $0,025\%$ ig. Jodatlg. u.  $1 \text{ cm}^3$  einer  $0,02\%$ ig.  $\text{KNO}_3$ -Lsg. vermischt,  $(7-x) \text{ cm}^3$  W.,  $2 \text{ cm}^3$   $1\%$ ig. Phenylhydrazinchlorhydrat-Lsg. u.  $1 \text{ cm}^3$   $2\%$ ig. K-Ferricyanid-Lsg. zugegeben. Man läßt 15–20 Min. in Eiswasser stehen u. gibt dann langsam  $5 \text{ cm}^3$  eiskalte, konz.  $\text{HCl}$  hinzu. Innerhalb  $\frac{1}{4}$  Std. mißt man die Rotfärbung im PULFRICH-Photometer unter Verwendung des Filters S 53. — Best. von II in Ggw. von Jodat u. Perjodat:  $6 \text{ cm}^3$  einer ca.  $130 \gamma$  II/ $\text{cm}^3$  u. 2 bzw.  $4 \text{ mg}$  Jodat bzw. Perjodat enthaltenden Lsg. werden mit  $1,5 \text{ cm}^3$  einer gesätt. Lsg. von hydratisiertem Piperazin u.  $0,5 \text{ cm}^3$  einer  $4\%$ ig. Nitroprussid-Na-Lsg. versetzt. Die Blaufärbung wird unter Verwendung des Filters S 57 gemessen. Anwendung auf die Best. von Glycerin (III), Äthylenglykol (IV) u. Propylenglykol (V):  $2,5 \text{ cm}^3$  einer  $6,6\%$ ig.  $\text{NaJO}_4$ -Lsg. u.  $0,5 \text{ cm}^3$  einer ca.  $4\%$ ig. Lsg. des Glykols läßt man 20 Min. bei Zimmertemp. reagieren, u. zerstört den Perjodatüberschuß durch  $0,5 \text{ cm}^3$  einer gesätt.  $\text{KNO}_3$ -Lsg. Nach 10 Min. Stehen auf Eis bestimmt man nach geeigneter Verdünnung I bei Anwendung auf III u. IV, II bei Anwendung auf V. III, IV u. V können nebeneinander bestimmt werden, wenn III acidimetr. u. die durch Oxydation gebildeten I u. II colorimetr. bestimmt werden. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 871–74. Okt./Dez. 1945.)

K. F. MÜLLER. G 580

**P. Desnuelle und M. Naudet**, *Verhalten von Natriumperjodat gegen Trimethylenglykol und Polyglycerine; Anwendung auf die Bestimmung dieser Substanzen in Gegenwart von Glycerin*. Es wird nachgewiesen, daß Na-Perjodat Trimethylenglykol (I) nicht angreift, während bei Einw. auf Polyglycerine (II) (unabhängig von deren Kondensationsgrad) 2 Moll.  $\text{CH}_2\text{O}$  entstehen:  $\text{HOCH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{OH} + 2 \text{ NaJO}_4 \rightarrow 2 \text{ CH}_2\text{O} + \text{HOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO} + 2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ NaJO}_3$ . Es ist deshalb möglich, I, II u. Glycerin (III) nebeneinander zu bestimmen. Durch Oxydation mit  $\text{NaJO}_4$  läßt sich einerseits III acidimetr. u. andererseits II + III colorimetr. als  $\text{CH}_2\text{O}$  bestimmen. In einem Vakuumdestillat, das keine II, einen Teil des vorhandenen III u. das gesamte I enthält, bestimmt man I + III durch Acetylierung (Acetinmeth.) u. III entweder colorimetr. oder acidimetrisch. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 874–77. Okt./Dez. 1945.)

K. F. MÜLLER. G 580

**G. L. Barthauer, F. V. Jones und A. V. Metler**, *Eine spektralphotometrische Bestimmungsmethode für Aceton im Ultraviolett*. Aceton besitzt in der Gegend von  $280 \mu$  die geringste spektrale Durchlässigkeit. Diese Tatsache wurde benutzt, um Acetonanteile bis zu  $30\%$  in Alkoholen, Äther und Olefinen mit einem einfachen Spektralphotometer zu bestimmen; als Lichtquelle diente dabei ein Wasserstoffladungsrohr, geiecht wurde mit einer Quecksilberlampe, Vergleichslsg. war 2.2.4-Trimethylpentan. Die Differenz zwischen den tatsächlichen und den gemessenen Acetongeh. in  $\%$  ist kleiner als  $\pm 0,4$ . (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 354–55. Juni 1946. Dallas, Texas, Magnolia Petroleum Co.)

H. LORENZ. G 710

**George W. Pucher**, *Eine Mikrotitrationsmethode für die Bestimmung kleiner Mengen von Citronensäure*. Diese Meth. wird als Ersatz für die colorimetr. Meth. von PUCHER, SHERMAN u. VICKERY (C. 1936. I. 4473) für die Best. kleiner Mengen Citronensäure (I) empfohlen; sie erlaubt  $0,05 \text{ mg}$  I mit einer Genauigkeit von  $\pm 5\%$  zu erfassen. Eine abgemessene Menge der nach obiger Meth. vorbereiteten I-Lsg. wird mit  $3 \text{ ml}$   $18\text{N H}_2\text{SO}_4$  5 Min. gekocht, bis das Vol. ca.  $35 \text{ ml}$  beträgt. Nach dem Abkühlen oxydiert man die I zu Dibromaceton (II) durch Zusatz von  $2 \text{ ml}$   $1 \text{ mol}$ .  $\text{KBr}$  u.  $5 \text{ ml}$   $1,5\text{N KMnO}_4$ . Nach 10 Min. Stehen wird auf unter  $10^\circ$  abgekühlt u. mit  $3\%$ ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  entfärbt. Man schüttelt dann 2mal mit 25 bzw.  $20 \text{ ml}$  PAc., die vereinigten PAc.-Extrakte ihrerseits 4mal mit je  $3 \text{ ml}$  W., dann zur Zers. des II 2mal mit 3 bzw.  $1 \text{ ml}$   $4\%$ ig.  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lsg. u. schließlich mit  $2 \text{ ml}$  Wasser. Zu den vereinigten Extrakten fügt man  $0,5 \text{ ml}$   $6\text{N H}_2\text{SO}_4$ , entfernt den  $\text{H}_2\text{S}$  durch 1–2 Min. Kochen u. gibt nach dem Abkühlen auf unter  $15^\circ$   $0,5 \text{ ml}$   $1,5\text{N KMnO}_4$  zu. Nach Entfärbung mit halogenfreiem  $\text{H}_2\text{O}_2$  setzt man  $1 \text{ ml}$  konz.  $\text{HNO}_3$ ,  $1 \text{ ml}$   $30\%$ ig. Ferriammoniumsulfat-Lsg.,  $1 \text{ ml}$   $20\%$ ig.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lsg. u. genau  $2 \text{ ml}$   $0,01302\text{N AgNO}_3$ -Lsg. zu ( $1 \text{ ml}$  entspricht  $0,500 \text{ mg}$  I). Nach 5 Min. wird mit  $0,01302\text{N NH}_4\text{SCN}$ -Lsg. aus der Mikrobürette titriert. Der gefundene I-Wert ist mit dem Faktor 1,166 zu multiplizieren. (J. biol. Chemistry 153. 133–37. April 1944. New Haven, Connecticut Agric. Exper. Station, Biochem. Labor.)

METHFESSEL. G 850

Harold S. Oleott, *Eine Methode zur Bestimmung der Glutaminsäure in Proteinen*. Vf. greift die von VICKERY (1935—1936) u. WILSON u. CANNAN (1937) mit unbefriedigendem Resultat zur quantitativen Best. der Glutaminsäure (I) herangezogene Umwandlung derselben in Pyroglutaminsäure (II) wieder auf. Er findet, daß I nach 4 Std. Erhitzen bei  $pH$  3,3 auf  $120^{\circ}$  zu  $92\%$  in II umgewandelt wird, gemessen am Verlust an Amino-N nach der manometr. VAN SLIKE-Meth. Von den übrigen Eiweißbausteinen stören nach dieser Behandlung nur Cystin, das  $65\%$ , u. Glucosamin, das  $20\%$  seines N entbindet. — Methodik: ca. 100 mg Protein werden mit 2 ml 6N HCl 48 Std. im Ölbad bei  $120$ — $125^{\circ}$  hydrolysiert, dann auf 10 ml aufgefüllt u. filtriert. Vom Filtrat dienen 2 ml nach dem Verdünnen auf 10 ml als Kontrolle, weitere 2 ml werden durch Titrieren mit etwas mehr als 2 ml nNaOH auf  $pH$  3,3 gebracht (Bromphenolblau u. Glaselektrode) u. ein dritter 2 ml-Anteil wird schließlich mit der eben ermittelten Menge nNaOH versetzt, mit W. auf 7—8 ml verdünnt u. im Autoklaven 4 Std. bei  $125$ — $126^{\circ}$  gehalten. In 2 ml-Proben der Kontrolle u. der auf 10 ml ergänzten autoklavierten Lsg. wird dann der Amino-N-Geh. bestimmt. — Berechnung:  $\% I = [57,07 (N_1 - N_2) - 0,78 C (100 - M)] / (100 M)$  ( $N_1 =$  mg N/ml der Kontrolle,  $N_2 =$  mg N/ml der autoklavierten Probe,  $C = \%$  Cystin des Proteins,  $M = \%$  Feuchtigkeit des Proteins). Für eine Reihe Proteine wird der nach dieser Meth. ermittelte I-Geh. angegeben. (J. biol. Chemistry 153, 71—82, April 1944. Albany, Calif., U. S. Dep. of Agriculture.) METHFESSEL. G 950

I. M. Kolthoff und Thomas S. Lee, *Bestimmung des Hydrochinons*. Die Unters. der Fehlerquellen der jodometr. Best. ergab, daß die Oxydation des Hydrochinons nur bei  $pH > 6$  vollständig verläuft, daß bei Ausführung der Rk. in  $NaHCO_3$ -Lsg. Luft ferngehalten u. daß mit  $As_2O_3$ , nicht mit  $Na_2S_2O_3$  zurücktitriert werden muß, u. zwar möglichst schnell nach der Oxydation, um eine Rk. zwischen Chinon u. J. erkennbar an der Bldg. einer orangefarbenen oder braunen Verb., zurückzudrängen bis auf einen durch sie verursachten, unvermeidlichen Fehler von  $+0,3\%$ . Für die Titration des Hydrochinons mit  $Ce(SO_4)_2$  wird  $Fe(II)$ -Phenanthrolin als Indicator empfohlen; Fehler  $\pm 0,02\%$ . (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18, 452, 23/7, 1946.) METZNER. G 1060

Jean Roche und Raymond Michel, *Notiz zur colorimetrischen Bestimmung von Phenylalanin in Proteinen*. Vff. untersuchten den Einfl. von Tyrosin u. Histidin auf die Genauigkeit der colorimetr. Phenylalanin-Bestimmungsmeth. von KAPPELLER-ADLER (Biochem. Z. 252, [1932.] 184). — Bei Verwendung eines selektiven Filters ( $S_{55}$  des PULFRICH-Photometers) stören diese Aminosäuren nicht. (Bull. Soc. Chim. biol. 28, 844—47, Okt./Dez. 1946.) V. PECHMANN. G 1350

A. A. McLeod, *Bestimmung von Kupfer in Kupfernaphthenat*. Verbesserung der Meth. von WEATHERBORN u. a. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16, [1944.] 703) durch Ausziehen des Cu mit  $10N H_2SO_4$  bei  $60^{\circ}$  u. Entfernen von Fe u. a. Verunreinigungen durch Fällen mit  $NH_3$ . Die Ergebnisse decken sich mit denen der Cu-Best. nach Zerstören der organ. Stoffe durch KJELDAHL-Aufschluß. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17, 599, Sept. 1945.) BLUMRICH. G 2010

Elemér Schulek und Pál Rózsa, *Über die quantitative Bestimmung einiger 2-Methyl-1,4-Naphthochinon- bzw. Methylnaphthohydrochinonderivate*. Inhaltlich gleichlautend mit der C. 1943. II. 50 referierten Arbeit. (Mat. Természettudományi Értesítő, Magyar Tud. Akad. III, Osztályának Folyóirata [Math. naturwiss. Anz. ung. Akad. Wiss.] 62, 95—108, 1943. Budapest, M. Kir. Országos Közegészségügyi Intézet, Chemikai osztály. Ung. Königl. Landesinst. für Gesundheitswesen, Chem. Abt.) STAHL. G 2700

Carl Neuberg und Ines Mandl, *Die Identifizierung der Fructose*. Beschreibung einiger Verss. zur Identifizierung der Fructose als Methylphenylosazon. Die Ggw. von Glucose, Sorbose u. Saccharose stören nicht. Die Rk. kann auch im Mikromaßstab vorgenommen werden. (Arch. Biochemistry 11, 451—56, Nov. 1946. New York, Univ.) OHLE. G 3400

Roman Dreywood, *Ein qualitativer Kohlenhydratnachweis*. Bei Zugabe einer  $0,2\%$ ig. Lsg. von Anthron in konz.  $H_2SO_4$  zu einer wss. Lsg. oder Suspension des Untersuchungsmaterials, derart, daß die entstehende Lsg. mehr als  $50\%$   $H_2SO_4$  enthält, erscheint bei Ggw. von Kohlenhydraten oder von cellulosehaltigem Kunstharz eine hellgrüne Farbe, deren Stärke schnell zunimmt und sich bis dunkelblaugrün vertieft. Man kann diese Prüflsg. mit  $50\%$ ig.  $H_2SO_4$  oder Eisessig verdünnen, wobei die durch Kohlenhydrate verursachte grüne Farbe auch noch in äußerster Verdünnung bestehen bleibt. Hierdurch unterscheidet sich die Probe von der durch Furfural mit dem gleichen Reagens gebildeten grünen Farbe, die bei Verdünnung unter Abscheidung eines schwarzbraunen Nd. verschwindet. Bisher wurde kein Nichtkohlenhydrat außer Furfural gefunden, welches sich mit dem Reagens grün färbt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18, 499, 16/8, 1946.) METZNER. 4050

## H. Angewandte Chemie.

## I. Allgemeine chemische Technologie.

**Edgar Brinkmann**, Houston, Texas, V. St. A., *Trockenhaltung von nichtwässrigen Flüssigkeiten in Tanks*. Zur Vermeidung der Kondensation von W. an den Wänden oder auf dem Inhalt von geschlossenen Flüssigkeitsbehältern, das bei Flüssigkeitsentnahme durch nachströmende Luft eingeführt wird, wird die letztere vor dem Einlassen in einer kleinen Hilfsvorr. durch Abkühlung unter die im Tank herrschende Temp. möglichst weitgehend von Feuchtigkeit befreit. Das Verf. ist bes. zur Anwendung auf Benzintanks geeignet u. auf Behälter, die konz. wss. Lsgg. enthalten, deren Konz. genau konstant gehalten werden muß. Beschreibung der App., 1 Abbildung. (A. P. 2 379 215 vom 8/5. 1943, ausg. 26/6. 1945.) KALIX. 5811

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Erhöhung des Widerstandes von organischen Kationenaustauschern gegen Peptisation* durch Behandlung mit Säuren u. durch Nachbehandlung der Austauscher in Gel-Form mit verd. Überchlorsäure bei Temp. unter 50°. Anschließend wird das Prod. gewaschen u. getrocknet. — 52 (Teile) Phenol werden in einer Lsg. von 28 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> in 60 einer 30%ig. Formaldehydlsg. u. 56 W. gelöst. Die Lsg. wird auf 80° erwärmt u. darauf weitere 62 Teile 30%ig. Formalinlsg. zugegeben. Man hält die M. so lange bei 80°, bis sie unter Gelldg. eindickt. Danach läßt man über Nacht stehen u. extrahiert mit einer wss. 20%ig. Lsg. von HClO<sub>4</sub>. Nach einer Einwirkungszeit von 1 Std. wird das Gel mit W. gewaschen u. 12—15 Std. bei 80—100° getrocknet. (F. P. 891 506 vom 24/2. 1943, ausg. 9/3. 1944. D. Prior. 31/12. 1940.)

M. F. MÜLLER. 5827

**Zellstoff-Fabrik Waldhof**, Deutschland, *Kontinuierliches Beseitigen von Luft und Gasen aus Flüssigkeiten hoher Oberflächenspannung* durch einen Fliehkraftabscheider mit dichter Trommelwand. (F. P. 53 810 vom 19/6. 1944, ausg. 9/9. 1946. **Zusatz zu F. P. 886 644**) NAUMANN. 5829

**Soc. An. des Appareils Centrifuges**, Frankreich (Seine et Oise), *Verfahren und Anlage zur Trennung von Flüssigkeiten durch Zentrifugieren*. Die Trennleistung einer Zentrifuge kann gesteigert werden, indem die Fl.-Schicht über die ganze wirksame Höhe des Rotationskörpers möglichst dünn gehalten wird u. diese Schicht außerdem möglichst weit von der Rotationsachse entfernt ist. Es wird ein Verfahren beschrieben, nach dem die Fl.-Schicht über die wirksame Höhe des röhrenförmigen Rotationsgefäßes sehr dünn gehalten wird, während sie am Ein- u. Ausfluß wesentlich dicker bleibt, um Stauungen zu verhindern u. Platz für Sedimente zu geben. Durch einen zylindr. Einsatz wird die Schicht nahe an die Wand des Rotationsgefäßes gelegt. An Hand von 4 Skizzen wird die Ausführung des Verf. sowohl für Trenn- als auch für Klärungszentrifugen beschrieben. (F. P. 907 026 vom 28/3. 1944, ausg. 27/2. 1946.) W. SCHÄFER. 5829

**Auergesellschaft Akt.-Ges.**, Deutschland, *Trennung von schwer trennbaren Stoffen durch Diffusion*. Für das im Hauptpatent beanspruchte Verf., nach dem schwer trennbare Gasgemische dadurch zu trennen sind, daß man sie durch Anlegen eines Überdruckes an die eine Seite einer Reihe von Diffusionskammern durch die die Kammern trennenden porösen Wände strömen läßt, werden an Hand von 2 Skizzen 2 modifizierte Vorr. für dieses Verf. beschrieben. Die Diffusionskammern sind in einem Zylinderrohr untergebracht, das seinerseits wieder als Kolben in einem 2. Zylinderrohr auf- u. abbewegt werden kann. Durch Heben des Kolbens wird am oberen Ende der Kammerreihe ein Überdruck erzeugt, der das Gas durch die Membranen zwingt. Durch Senken des Kolbens entsteht oben ein Unterdruck, der das Gasgemisch wieder heraufsteigen läßt, wobei die porösen Wände angehoben werden, so daß das Gas vorbeiströmen kann. Durch steten Wechsel von Druck u. Unterdruck wird eine Anreicherung der leichter diffundierenden Komponente in der untersten u. der schwerer diffundierenden Komponente in der obersten Kammer bewirkt. Werden die porösen Wände fest angebracht, so wird der Rückweg des Gases durch Umgehungshähne ermöglicht. (F. P. 53 405 vom 17/4. 1942, ausg. 10/1. 1946. D. Prior. 17/4. 1941. **1. Zusatz zu F. P. 881 316; C. 1944. II. 566.**) W. SCHÄFER. 5829

**Auergesellschaft Akt.-Ges.**, Deutschland, *Trennung schwer trennbarer Substanzen durch Diffusion*. Das Hauptpatent beschreibt ein Verf., nach dem man eine gelöste Substanz oder Substanzen in Lsg. durch poröse Massen diffundieren läßt u. die Einstellung eines Konzentrationsgleichgewichtes dadurch verhindert, daß man einen Lösungsmittelstrom dem Diffusionsstrom entgegengeschickt, wodurch man die Trennung leichter erreicht als durch gewöhnliche Diffusion. Um den Lösungsmittelstrom aufrechtzuerhalten, muß stetig am Eingang frisches Lösungsm. nachgefüllt u. am Ausgang Lösungsm. verdampft werden. Da die zur Verdampfung nötige Erhitzung sehr nachteilige Folgen für die Membranen u. die Korrosion des Wandmaterials hat, wird eine Vorr. zur schonenden

Erhitzung des Lösungsm. in der letzten Diffusionszelle beschrieben. Das verdampfte Lösungsm. wird wieder kondensiert. 1 Zeichnung. (F. P. 53 635 vom 25/4. 1944, ausg. 21/6. 1946. **2. Zusatz zu F. P. 881 316; C. 1944. II. 566.**) W. SCHÄFER. 5829

**Chemische Fabrik Curtius Akt.-Ges.**, Deutschland, *Füllung von Türmen, Kolonnen und Reaktionskammern mit Füllkörpern*. Die im Hauptpatent festgelegte Verhinderung des „Wandeffektes“ durch die Auswahl bes. geformter oder bes. kleiner Füllkörper wird dadurch ergänzt, daß man die Wände so gestaltet, daß nur eine Berührung von Punkt zu Punkt mit den Füllkörpern möglich ist, oder daß man die Füllung ganz oder teilweise kontinuierlich nach unten gleiten läßt. Es wird ein Durchlaufvers. mit einer Glaskolonne von 300 mm Ø u. einer Füllung mit 12 × 12 mm Raschig-Ringen gemacht, der ergibt, daß ohne besondere Vorkehrungen 24% des Durchlaufes allein an der Wandung entlang fließen. Bei Verwendung eines Metallgeflechtes längs der Wandung setzt sich dieser Anteil auf 13,6% herab. (F. P. 52 844 vom 22/4. 1943, ausg. 10/8. 1945. D. Prior. 23/4. 1942. **Zusatz zu F. P. 884 868; C. 1944. I. 672.**) W. SCHÄFER. 5845

**Raymond Davoine**, Frankreich, *Gasfilter*. Vor dem Eintritt in das eigentliche Filter werden die Gase durch eine Vorr. geleitet, die aus 2 konzentrisch ineinandergesetzten Zylindern aus perforiertem Blech mit verschiedenem Ø besteht, in deren Zwischenraum eine wärme- u. feuchtigkeitsbeständige, filtrierende M., z. B. Glaswolle oder ein ähnlicher Stoff, gefüllt ist. Dieses Vorfilter soll das eigentliche Filter vor zu starken Angriffen durch Wärme, Feuchtigkeit u. Druck schützen u. bei Beschädigungen des letzteren dasselbe ersetzen. (F. P. 906 638 vom 17/3. 1944, ausg. 15/1. 1946.) KALIX. 5851

**Marcel-Joseph-Achille Rebillot**, Frankreich, *Filter für Gaserzeuger*. Gasreinigungsfilter für Gaserzeuger jeder Art, die aus einem Sack oder Schlauch bestehen, der auf das Ende des Gasableitungsrohrs aufgesetzt ist, erhalten nicht einen in ihrer ganzen Länge gleichmäßigen Ø, sondern eine Serie von Verengungen, die durch Überziehen von elast. Metallringen mit verschied. Ø hergestellt werden. 6 Abb. (F. P. 914 915 vom 24/4. 1945, ausg. 22/10. 1946.) KALIX. 5851

**Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A. G.**, Deutschland, *Trocknen von Gasen*. Das Trockenverf. nach F. P. 877 259 (C. 1943. I. 2764), bei dem die zu trocknenden Gase von der Hauptleitung durch eine Zweigleitung zu einem Gasbehälter geleitet werden u. in diese Leitung ein Adsorptionstrockenmittel eingeschaltet ist, so daß das zum Gasometer strömende Gas dem Trockenmittel Feuchtigkeit entzieht u. das vom Gasometer bei Umschaltung zurückströmende Gas durch das gleiche Adsorptionsmittel getrocknet wird, wird dahin verbessert, daß in diese Zweigleitung zusätzlich eine Heizung eingeschaltet wird, die das zuströmende Gas erwärmt u. damit seine Aufnahmefähigkeit für W. aus dem Trockenmittel erhöht. Das abströmende Gas wird in einem weiteren Zweig der Leitung vor Rückkehr in die Hauptleitung gekühlt. Beide Vorr. werden automat. gesteuert. (F. P. 53 125 vom 3/9. 1943, ausg. 19/9. 1945. D. Prior. 17/10. 1942. **Zusatz zu F. P. 877 259; C. 1943. I. 2764.**) J. SCHMIDT. 5855

**Bozel-Maletra Soc. Industrielle de Produits Chimiques, Soc. An.**, Paris, Frankreich, *Trennung eines flüssigen Mittels aus einer homogenen flüssigen Mischung* durch Extraktion der Bestandteile mittels eines anderen fl. Mittels, das nur schwach in dem letzteren lösl. ist, aber in dem die anderen Bestandteile der Mischung dafür löslicher sind, indem man die Mischung die verschied. Extraktionsbehandlungen durchmachen läßt, von denen jede mit entsprechender Dauer angewendet wird, damit das Mittel, das abgetrennt werden soll, nicht in zu großer Menge durch das Extraktionsmittel gelöst wird. — Beispiele. (Schwz. P. 237 963 vom 2/9. 1943, ausg. 17/9. 1945. F. Prior. 17/5. 1943.) NEBELSIEK. 5863

**Pierre Emile Jean François Alby**, Frankreich, *Extraktion von wachs- u. harzartigen Stoffen aus mineralischem und pflanzlichem Rohmaterial*. Als Extraktionsfl. werden chlorhaltige Lösungsm., bes. Tetrachloräthan oder Phenole oder Gemische dieser Verbb. benutzt. Bes. geeignet sind dazu solche Phenole, die durch Dest. des zu extrahierenden Rohmaterials gewonnen worden sind, z. B. Trikresol. Extraktion u. Dest. können durch entsprechende Vorr. in den Extraktionsapp. von SOXHLET oder KUMAJAWA miteinander kombiniert werden. (F. P. 904 682 vom 7/1. 1944, ausg. 13/11. 1945.) KALIX. 5863

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Verwendung von Geweben, papierähnlichen Blättern und Filzen aus hochpolymerisierten Kohlenwasserstoffen als Dialysemembran für alkalische Flüssigkeiten*. Die Imprägnierung dieser hochpolymerisierten Stoffe durch anorgan. Ndd. u. die Arbeit mit den so hergestellten Membranen wird dadurch erschwert, daß die Ndd. auf den in W. nicht quellenden Fasern selbst nach vorangehender Quellung der Fasern in organ. Fl. nur schlecht haften. Für solche Dialysemembranen ist es vorteilhaft, Gewebe, Filze oder Platten zu benutzen, die neben den hochpolymeren Kunstfasern auch Cellulosefasern enthalten. Da die Cellulose im W. quillt, nimmt sie die wss. Imprägnierungsmittel besser auf. Die Quellfähigkeit der Cellulosefasern,

die andererseits die Widerstandsfähigkeit der Membranen im Gebrauch herabsetzt, wird durch Vorbehandlung der Cellulose mit Formaldehyd oder ähnlichen Stoffen auf den gewünschten Grad herabgesetzt. Beispiel. (F. P. 53 815 vom 26/6. 1944, ausg. 9/9. 1946. 2. Zusatz zu F. P. 871 899; C. 1942. II. 1945.) W. SCHÄFER. 5863

**Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Co.**, Baden, Schweiz, *Eindickungsanlage mit Thermokompression*. Einem Hauptkocher wird ein Nachkocher mit Dampfumwälzung so nachgeschaltet, daß der verdichtete Brügendampf im Hauptkocher die Kondensationswärme u. im Nachkocher erst die Überhitzungswärme abgibt, während die einzudickende Lauge in umgekehrter Reihenfolge durch die Kocher fließt. — Abbildungen. (Schwz. P. 236 576 vom 25/9. 1943, ausg. 16/6. 1945.) STEIL. 5865

#### IV. Wasser. Abwasser.

**P. J. O'Connor**, *Wirkung von Temperatursteigerung auf den Enthärtungsverlauf von im Laboratorium angesetzten Proben*. Unter sonst gleichen Verhältnissen (Kalk-, Soda-, Alaunzusatz u. Reinwasserresthärte von 4,8°) fiel die Alkalität in den Sommermonaten im Mischbecken bis zum Ausgang Absetzbecken schneller u. weitergehend ab als im Winter bei 1,5°. Die im Labor. angesetzten Proben ergeben nur dann vergleichbare Werte, wenn sie bei Rohwassertemp. gehalten werden. Eine Aufwärmung von 2 auf 8° bedingte eine Alkalitätsdifferenz von 1,7°. (Annu. Rep. Ohio Conf. Water Purificat. 20. 73—78. 1940. Warren, Ohio, Water Purification and Softening Plant.) MANZ. 6024

**Clyde H. Irwin**, *Beobachtungen hinsichtlich der Knickpunktchlorung*. Während die Chlorung des Erieseewassers mit Mengen unterhalb des Knickpunktes zumeist die Geschmacksstoffe verstärkte, wurde mit über den Knickpunkt erhöhten Cl<sub>2</sub>-Gaben fast immer ein geschmack-, auch chlorphenol- u. algengeschmackfreies W. erzielt u. das Wachstum aller, auch nicht Coli-artiger Keime unterdrückt. Vergleichende Knickpunktcurven für Reinwasser am Werkausgang u. aus dem Verteilungsnetz belegen den Abbau der Chloramine unter Abnahme des NH<sub>3</sub>-N u. des Rest-Cl unter Zunahme des Nitrits, wobei mit dem sauren KJ-Test erheblich höhere Rest-Cl-Mengen ermittelt werden als in neutraler Lsg. Nitrit ist neben Cl u. NH<sub>3</sub>-N nur vor dem Knickpunkt existenzfähig, bei Cl<sub>2</sub>-Gaben über das zur Bldg. von NCl<sub>3</sub> notwendige Verhältnis 1:7,5 u. in NH<sub>3</sub>-freiem W. fallen die Ergebnisse des KJ-Testes in saurer u. neutraler Lsg. wieder prakt. zusammen. Die Bldg. von NCl<sub>3</sub> war fast immer durch den Geruch erkennbar. Harnstoff u. Acetamid zeigen keine Knickpunktcurve u. geringe Cl-Aufnahme. (Annu. Rep. Ohio Conf. Water Purificat. 20. 41—49. 1940. Cleveland, Baldwin Filtration Plant.) MANZ. 6024

**J. Grindley**, *Reinigung und Beseitigung chromathaltiger Abwässer*. Behandlung von chromathaltigen Spülwässern mit Fe-Spänen u. anschließende Kalkung ist wirksam bei relativ niedrigem Chromatgeh. (20 mg/Liter Cr) u. bei pH-Werten unter 3; bei höheren Konz. (530 mg/Liter Cr) tritt rasch Passivierung des Fe ein. Mit dem Doppelten der berechneten Menge FeSO<sub>4</sub> kann alles Chromat in saurer u. alkal. Lsg. reduziert werden. Anschließende Kalkung liefert einen unschädlichen Ablauf. Istd. Einblasen von Luft in Ggw. von überschüssigem BaCO<sub>3</sub> entfernt alles Cr, jedoch erfordert die Klärung Tage oder Nachbehandlung mit Alaun. In Ggw. von Schwermetallsalzen u. freien Säuren, deren Ba-Salze lösl. sind, führt Behandlung mit Al-Sulfat (anschließend mit Kalk) zu einem chromatfreien Ablauf. Filtration über Zeo-Karb u. Deminrolit B entfernt zwar Cr, jedoch können die Austauschstoffe nicht mehr auf einfache Weise regeneriert werden. Lsgg. von K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> u. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> wirkten bei 20 mg/Liter Cr-Geh. in 2—8 Tagen tox. auf Fische; Behandlung mit BaCO<sub>3</sub> liefert nur in Abwesenheit von Schwermetallen (Cu, Zn) u. von lösl. Ba-Salzen einen für Fische unschädlichen Ablauf. (J. Soc. chem. Ind. 64. 339 bis 344. Dez. 1945. Watford, Herts, Water Pollution Res. Labor.) MANZ. 6042

**C. A. Chaplin** und **C. J. Regan**, *Untersuchung auf Pflanzenwuchsstoffe (Auxine) in Abwasserstoffen*. Abwasserschlamm enthält meist kleine, noch meßbare Auxinmengen, frischer Rohschlamm bis zu 0,038 mg/100 g, jedoch werden diese Wuchsstoffe im Laufe der Trocknung zu 90% zerstört. (J. Soc. chem. Ind. 64. 331—32. Dez. 1945. London County, Council, Central Chemical Labor.) MANZ. 6048

**R. Maucha**, *Hydrochemische Halbmikro-Feldmethoden*. Zusammenstellung von 20 limnologischen Untersuchungsmethoden, meist in Anlehnung an die WINKLERSchen Verf., die mit einfachsten Mitteln (Reagensrohr u. Tropfpipette bei 10—20 ccm Probemenge) eine möglichst genaue Ermittlung aller Bestandteile außer Alkali-, Nitrat- u. Sulfation ermöglichen. (Arch. Hydrobiologie 41. 352—91. 1945. Budapest.) MANZ. 6060

**C. Chabal & Cie.**, Frankreich (Seine), *Wasserklärbecken*, bestehend aus einem kombinierten Koagulier-, Dekantier- u. Filtrierbehälter. — 3 Abbildungen. (F. P. 892 350 vom 26/11. 1942, ausg. 4/4. 1944.) M. PETERS. 6041



## V. Anorganische Industrie.

**S. L. Bhatia** und **Manohar**, *Untersuchungen über die Adsorptionsfähigkeit und Aktivität von Pflanzenkohle*. 2. Mitt. Die Adsorptionsfähigkeit von Jod durch Holzkohle wird durch die Behandlung der Holzkohle mit organ. Verb. mit Ausnahme von aliph. Aldehyden, Ketonen u. Säuren gesteigert, ebenso wie bei der Behandlung mit Metallsalzen. Mit Propylalkohol konnte eine Steigerung um rund 188% erzielt werden. Die Wrkg. verschied. akt. Agentien sind in einer Tabelle zusammengestellt. Ind. News Edit. (J. Indian chem. Soc. 5. 111—13. 1942. Lahore, Govt. Coll., Chem. Dep.) JÄGER. H 260

**W. M. Grinewitsch**, UdSSR. *Katalysatoren für die Ammoniaksynthese*. Hammerschlag wird durch magnet. Separation konz., das Konzentrat mit Aktivatoren ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) geschmolzen u. das zerkleinerte Prod. mit den Abfällen, die beim Zerkleinern der vorangegangenen Charge entstehen, im Verhältnis 1:1 erneut geschmolzen u. die Schmelze mit Hammerschlagkonzentrat, metall. Fe,  $\text{KNO}_3$  u.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in einer solchen Menge versetzt, daß der fertige Katalysator 23,5% FeO, 4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u. 2%  $\text{K}_2\text{O}$  enthält. So wird z. B. Hammerschlag mit 1,8% metall. Fe, 42,5% FeO, 53,1%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,6%  $\text{SiO}_2$ , 0,6%  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , 0,02% S u. 0,08%  $\text{P}_2\text{O}_5$  durch magnet. Separation in ein Konzentrat mit 44% FeO u. 0,55%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  übergeführt u. dieses mit 4,5%  $\text{KNO}_3$  u. 4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Elektroofen geschmolzen. 37,5 g der zerkleinerten Schmelze werden mit 37,5 g der Abfälle der vorangegangenen Chargen erneut geschmolzen, worauf die Schmelze mit 25% Hammerschlagkonzentrat u. mit so viel metall. Fe,  $\text{KNO}_3$  u.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  versetzt wird, daß der fertige Katalysator die genannte Zus. erhält. Ausbeute an  $\text{NH}_3$  bei 450° u. 250 at 20—23%. (Russ. P. 65 317 vom 27/4. 1944, ausg. 31/10. 1945.) H. RICHTER. H 243

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. Main. *Abscheidung von Halogenen oder Halogenverbindungen aus nitrosen Gasen*.  $\text{Cl}_2$  oder seine Verb. werden aus nitrosen Gasen fast quantitativ durch Waschen mit Nitrit-Lsgg. zurückgehalten. Die nitrosen Gase passieren die Wäsche unverändert u. können, da  $\text{Cl}_2$ -frei, in einer Chromstahlurmanlage zu hochprozent.  $\text{HNO}_3$  absorbiert werden. (Schwz. P. 236 580 vom 7/6. 1943, ausg. 2/7. 1945. D. Prior. 30/5. 1942.) BRÄUNINGER. H 243

**Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler**, Frankfurt a. M., *Wiedergewinnung des bei der Ammoniakverbrennung sich verflüchtigenden Platins*. Den aus Pt oder Pt-Legierungen bestehenden Kontaktnetzen wird an einer Stelle, an der die Temp. der Reaktionsgase noch 600—500° beträgt, ein Netz aus Cr-Ni-Stahl oder eine Schicht aus RASCHIG-Ringen oder aus Quarz- oder Schamottekörnern mit einem dünnen Überzug aus Au hintergeschaltet. (Schwz. P. 235 560 vom 30/3. 1943, ausg. 3/4. 1945. D. Prior. 24/4. 1942.) BRÄUNINGER. H 243

**American Potash & Chemical Co.**, übert. von: **Frank Henderson May** und **Henry B. Suhr**, Trona, Cal., V. St. A., *Kaliumtetraborat* wird durch Zugabe von KCl zu Lösungen erhalten, die Na-Tetraborat enthalten. Das KCl wird in solch einer Menge zu mit K- u. Na-Tetraboraten gesätt. Lsg. gegeben, bis die Lsg. auch mit KCl gesätt. ist. Während der Zugabe von KCl kann zur Aufrechterhaltung der Sättigung mehr Na-Tetraborat zugesetzt werden, das mit KCl weitere Mengen K-Tetraborat bildet. Nach dem Entfernen des K-Tetraborats durch Zentrifugieren, wird die an KCl hochprozentige Fl. mit Na-Tetraborat u. weiteren Mengen KCl behandelt u. dann carbonisiert, um Mischkristalle von  $\text{NaHCO}_3$  u. K-Pentaborat zu erhalten.  $\text{H}_2\text{O}$  u. Endlauge von später erfolgenden K-Tetraboratausfällungen wird zu den Kristallen gegeben. Das Gemisch wird dann gekocht, um  $\text{CO}_2$  zu beseitigen u. K- u. Na-Tetraborate in der Lsg. zu erzeugen. Nach dem Abkühlen fällt Na-Tetraborat aus u. wird aus der Lsg. entfernt. Das K-Tetraboratkr ist, bei Zugabe von KCl u. des vorher abgetrennten Na-Tetraborats aus. Die Endlauge wird zurückgeführt, um dem  $\text{NaHCO}_3$  u. K-Pentaborat zusammen mit  $\text{H}_2\text{O}$  zugesetzt zu werden. (A. P. 2 395 567 vom 11/10. 1944, ausg. 26/2. 1946.) BEWERSDORF. H 258

**American Potash & Chemical Co.**, übert. von: **Frank Henderson May**, Trona, Cal., V. St. A., *Kaliumpentaborat* erhält man entsprechend dem folgenden Reaktionsschema:  $4\text{KCl} + 5\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 6\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{K}_2\text{B}_{10}\text{O}_{18} \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 6\text{NaHCO}_3 + 4\text{NaCl} + 31\text{H}_2\text{O}$ . — Man versetzt 100 lbs.  $\text{H}_2\text{O}$  mit 7,3 lbs. KCl. Zu der Lsg. gibt man 50 lbs. Borax u. zwar zuerst die Hälfte u. den Rest während der anschließenden Carbonisierung, die mit 5,4 lbs.  $\text{CO}_2$  durchgeführt wird. Es fallen 13,6 lbs. K-Pentaborat aus, die durch Filtrieren oder besser Zentrifugieren abgetrennt werden können. (A. P. 2 395 566 vom 22/10. 1943, ausg. 26/2. 1946.) BEWERSDORF. H 258

**Firma C. Conradt**, Nürnberg, *Herstellung von Elektrographit*. Durch Einw. von Ultraschall während des Graphitierungsvorganges wird dichter u. feinkristallinerer Gra-

phit mit höheren Festigkeitseigg. erhalten. (Schwz. P. 236 989 vom 26/7. 1943, ausg. 16/7. 1945. D. Prior. 21/12. 1938.) BRÄUNINGER. H 260

Godfrey L. Cabot, Inc., Boston, Mass., übert. von: Owen I. Brown, Jr., Boston, und Walter R. Smith, Cambridge, Mass., V. St. A., *Herstellung einer Adsorptionskohle mit schnellen Filtereigenschaften*. Trockene handelsübliche flockige Holzkohle wird ohne Verwendung eines Bindemittels durch Wirbeln in einem Behälter in trockenem Zustande in dichte, staubfreie, frei fließende Körner übergeführt u. darauf bei über 1700° F einem oxydierenden Gasstrom ausgesetzt. Die Körner haben eine rundliche Oberfläche u. lassen sich handhaben, ohne daß sie sich zerreiben. (A. P. 2 317 026 vom 14/6. 1938, ausg. 20/4. 1943.) HOLM. H 260

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, N. Y., übert. von: Armand I. Abrams und Louis B. Cook, Dallas, Tex., V. St. A., *Herstellung von Calciumcarbid*. CaO wird unter Luftabschluß u. ständigem Durchleiten eines gasförmigen KW-stoffes (CH<sub>4</sub>) bei 850 bis bis 1150° erhitzt. Es entsteht ein festes Gemisch aus 3 Teilen C auf 1 Teil CoO, es enthält kein freies C, ist grau u. hat einen metall. Glanz. In einem Induktionsofen wird es durch Widerstandserhitzung auf 1700—1800° erhitzt, wobei CaC<sub>2</sub> in guter Ausbeute entsteht. (A. P. 2 380 008 vom 13/11. 1941, ausg. am 10/7. 1945.) HOLM. H 260

Davison Chemical Corp., V. St. A., *Gewinnung von Phosphorsäure*. Durch eine Schicht von granuliertem Superphosphat läßt man langsam eine mäßige Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (etwa 250 Bé) diffundieren, ohne zu rühren. Dabei entsteht CaSO<sub>4</sub> u. eine klare Lsg. von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> mit 40—50% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Bes. geeignet dazu ist das nach dem Verf. des A. P. 2 136 793 (C. 1939. I. 5111) granulierten Superphosphat (I), das hochporös ist u. 20,5—21,0 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sowie 1,5—2% W. enthält; auf 45 kg davon wendet man 8 kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (als 98%ige Säure berechnet) an. Die Durchflußgeschwindigkeit der Säure soll 8 Std. für 40 t I betragen. Das Verf. wird in einer bes. App. ausgeführt, die eingehend beschrieben ist. — 9 Abbildungen. (F. P. 917 214 vom 12/11. 1945, ausg. 30/12. 1946. A. Prior. 15/1. 1941.) KALIX. H 263

Chemische Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich, *Herstellung wässriger hochviscoser kolloidaler Lösungen von wasserunlöslichen Alkalimetaphosphaten* durch Behandlung von KÜRROLSchen Salzen mit Elektrolyten, wobei der Ionengeh. der Endlsg. niedrig gehalten wird. Als Elektrolyte können die Alkali- oder NH<sub>4</sub>-Salze monomerer, höchstens 2-bas., anorgan. Säuren oder auch die Salze dieser Säuren mit organ. Basen verwendet werden. (Schwz. P. 234 344 vom 15/5. 1941, ausg. 30/9. 1944. D. Prior. 16/5., 19/9., 16/10., 2/12. 1940 u. 15/1. 1941.) DUTTENHÖFER. H 263

Chemische Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich, *Herstellung wässriger hochviscoser kolloidaler Lösungen von wasserunlöslichen Alkalimetaphosphaten*. Die in W. unlösl. Metaphosphate werden mit schwachen organ. Säuren (Citronen-, Wein-, Oxalsäure) oder deren Salzen (algin-saurem, lysalbinsaurem oder protalbinsaurem Na), die ein pH von 1,5—3,0 aufweisen, behandelt. (Schwz. P. 236 158 vom 15/5. 1941, ausg. 16/6. 1945. D. Prior. 16/5., 19/9., 16/10., 2/12. 1940 u. 15/1. 1941. Zusatz zu Schwz. P. 234 344.)

BRÄUNINGER. H 263

Chemische Fabrik Joh. A. Benckiser GmbH., Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von viscosen Lösungen lieferndem, stabilem Kaliummetaphosphat*. KH<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>) wird einige Zeit (3 Std.) auf 800° u. nach Abkühlung längere Zeit (16 Std.) auf 500° erhitzt. Das erhaltene Prod. zeigt in wss. Lsg. eine erheblich größere Viscosität als die bisher bekannten KÜRROLSchen Salze. (Schwz. P. 238 686 vom 11/4. 1944, ausg. 3/12. 1945. D. Prior. 3/5. 1945.)

BRÄUNINGER. H 263

Solvay & Cie, Belgien, *Herstellung von Ätzalkalien durch Zersetzung von elektrolytisch gewonnenen Alkaliamalgamen*. Man läßt das Amalgam kontinuierlich in dünner Schicht auf eine leitende u. amalgamierbare Oberfläche fließen u. hält mittels dieser Oberfläche einen ausgedehnten Kontakt zwischen Amalgam u. Katalysator aufrecht. Der — nicht amalgamierbare — Katalysator kann in Form eines Rostes auf der amalgamierbaren Oberfläche angebracht sein; die Vorr. befindet sich in einem Raum, der die wss. Alkali-hydroxyd-lsg. enthält. — Zeichnungen. (F. P. 902 792 vom 17/3. 1944, ausg. 12/9. 1945. Belg. Prior. 9/2. 1944.)

DONLE. H 272

Süd-Chemie Akt.-Ges., München, und Metallgesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Soda unter Aufarbeitung der hierbei anfallenden Abwässer*. Die beim SOLVAY-Prozeß anfallenden NaCl u. CaCl<sub>2</sub> enthaltenden Abwässer setzt man mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> um, wobei aus dem vorhandenen CaCl<sub>2</sub> NaCl gebildet wird, daß das im Abwasser ursprünglich vorhandene NaCl anreichert, u. führt nach Abtrennung des Gipses das im wesentlichen nur noch NaCl enthaltende Abwasser in den Sodaprozeß zurück. (Schwz. P. 234 101 vom 5/2. 1943, ausg. 1/12. 1944. D. Prior. 31/12. 1942.)

BAUR. H 274

## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

**Oct. Dony-Hénault**, *Ein neuer Typ von Gläsern aus leichten Atomen*. Aus den Boraten u. Fluoriden von Li u. Be lassen sich Gläser erschmelzen, die sich durch hohe Durchlässigkeit für UV u. Röntgenstrahlen auszeichnen. Für die präparative Herst. wird ein kleiner Gießtisch aus Ag beschrieben. — Anerkennung der Priorität von LINDEMANN. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique [5] 28. 634—41. 711—12. 1942.) HENTSCHEL. 6200

**Ricardo Fernández-Fernández**, *Hochfeuerfestes Silicamaterial. Qualitäten, die das hochfeuerfeste Silicamaterial in der Fabrikation von Siemens- und Elektrostaht vereinigen muß*. Überblick: Umwandlungsprozesse des Quarzes beim Brennen; Hauptursachen der Zerstörung der Steine in den Öfen beim Betrieb; Notwendigkeit sorgfältiger Herst.; Qualitätsanforderungen an hochfeuerfestes Silicamaterial. (Dyna [Bilbao] 19. 5—7. Jan. 1944.) R. K. MÜLLER. 6218

**Ladislav Beněš**, *Das Verhalten von Elektrokorund in einer keramischen Masse*. In einem feuerfesten Stein, der aus gebrannter Mischung von Tonen u. feinkörnigem Elektrokorund im Gewichtsverhältnis 1,00:1,04 hergestellt worden war, verschwand nach 2 1/2-jährigem ununterbrochenem Erhitzen im Tunnelofen auf 1300—1420° der Korund vollständig. Er wurde mit der ursprünglich vorhandenen Tonsubstanz zu einem stärker bas. Aluminiumsilicat gebunden, u. zwar in einer Menge, die mehr als 97% des ursprünglich verwendeten Korunds betrug. (Chem. Listy Vědu Prámysl 40. 256—60. 10/11. 1946. Horní Briza, Westböhmisches Kaolin-, Schamotte- u. Magnesitwerke.) STEINER. 6218

**Félix González**, *Die Forschung in der Zementindustrie*. Vortrag über den Stand u. die Entwicklungsmöglichkeiten der Zementforschung in Spanien mit Hinweisen auf neuere Ergebnisse der Zementforschung in anderen Ländern. (Cemento-Hormigón 11. 202—11. Sept. 1943.) R. K. MÜLLER. 6222

**Walter H. Johnson und Willard H. Parsons**, *Wärmeausdehnung von Materialien in Zementaggregaten*. Gemessen wurde die lineare Wärmeausdehnung von insgesamt 137 Proben von Gesteinen u. Mineralien, die in Zementaggregaten gefunden worden waren. Die Bestandteile sowie ihre Texturen wurden petrograph. bestimmt. Es wurde gefunden, daß die gewöhnlichen Aggregatmaterialen, ausschließlich Einkristalle, Wärmeausdehnungskoeff. besitzen, die innerhalb des Temperaturbereichs von -20° bis +60° C zwischen 0,9 bis 13,8 · 10<sup>-6</sup> pro Grad C lagen. Die Mehrzahl der Koeff. lag nahe den Koeffizienten von erhärtetem Portlandzement. Zusätzliche Messungen werden durchgeführt an Kristallen von Calcit, Quarz u. Feldspat. Diskutiert wurden die Einflüsse der Kristallorientierung, der Gesteinstextur u. der Zus. auf die Beziehung zwischen der Wärmeausdehnung der Stoffe u. der Haltbarkeit des Zements. (J. Res. nat. Bur. Standards 32. 101—26. März 1944.) GOTTFRIED. 6222

**Federico Ynzenga y Latorre**, *Über den Zusatz des Kohleschlammes von Puertollano zum Rohmehl des Portlandzements auf nassem Wege*. Kohleschlamm kann unter teilweisem Ersatz der eingeblasenen Kohle der Zementrohmasse auf nassem Wege zugesetzt werden, u. zwar bis zu 10%, auf Trockengewicht bezogen. Die Kohle darf einen bestimmten Geh. an W. u. Asche nicht überschreiten, auch der Geh. an flüchtigen Anteilen soll gering, die Destillationstemp. hoch sein. (Cemento-Hormigón 11. 146—50. Juli 1943. Madrid.) R. K. MÜLLER. 6222

**M. Bruun**, *Zellbeton*. Bei Zellbeton wird statt gasentwickelnder Zusätze dem Zementbrei ein sehr feinverteilter Schaum zugegeben, der sein Vol. beibehält, bis der Zement genügend abgebunden hat. Durch Rogelung der Schaumzusatzmenge läßt sich das Vol.-Gewicht (Verhältnis Luft:Betton) sehr genau bestimmen, z. B. zwischen 0,3 u. 1,2 bei einer Wärmeleitzahl von 0,05—0,29. Das Prod. eignet sich bes. für Wärmeisolierungen von Dächern, Kühlräumen usw. (Byggnadsvärlden 34. 593—97. 20/11. 1943.) R. K. MÜLLER. 6224

**Sven Nycander**, *Moderner Fassadenverputz. Der Fassadenverputz des Südkrankenhauses*. Vf. weist auf die Nachteile von reinem Kalkverputz hin. Ein vorteilhafter Verputz kann nach Vorgrundierung mit reinem Zementmörtel (Zement:Sand = 1:3) in hydraul. Kalkmörtel (1 Vol. Kalkmörtel: 1/2 Vol. Zementmörtel), gefärbt oder mit Sandmaterial von gewünschtem Farbton ausgeführt werden. Der Verputz wird zweckmäßig mit Bürsten aufgeraut. (Byggnadsindustrin 13. 323—32. 335—36. 339—40. 25/7. 1943.) R. K. MÜLLER. 6226

**Pena Boeuf**, *Methode für die chemische Analyse des Portlandzements*. Als Normvorschriften werden folgende Bestimmungen erläutert: Feuchtigkeitsgeh.; Glühverlust; unlösl. Rückstand; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Lsg. in HCl, Entfärbung mit SnCl<sub>2</sub>, Zusatz von H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Titration mit 0,05nK<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> gegen Diphenylamin); SiO<sub>2</sub> u. Unlösliches (2 Verf.); Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; CaO; MgO; Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O; Gesamt-S. (Cemento, Hormigón 11. 214—18. Sept. 1943. Madrid.) R. K. MÜLLER. 6252

**Eugen Dürrwächter**, Pforzheim, *Edelmetallbelag auf keramischen Gegenständen*. Zur Anbringung von metall. Gegenständen an keram., mit Edelmetallen überzogenen Körpern muß die Metallschicht an der Lötstelle verstärkt werden. Zu diesem Zweck werden auf den Edelmetallbelag bei einer Temp. zwischen 500 u. 800° Tabletten aus einem Pulver von Edelmetallen oder Edelmetallverb. aufgepreßt; dabei tritt eine Schweißverbind. zwischen dem Überzug u. der Tablette ein. Zweckmäßig besteht die Tablette aus Silber, Silberoxyd oder -carbonat oder Gemischen aus dem Metall u. einer der Verbindungen. (**Schwz. P. 236 722** vom 8/1. 1943, ausg. 2/7. 1945. D. Prior. 22/5. 1942.) REINHART. 6215

—, *Herstellung von Schutzüberzügen, besonders für Tarnung und Flammenschutz*, unter Verwendung von Sorelzementmassen auf der Basis von Mg, Cl<sub>2</sub> u. MgO, wobei das Gewichtsverhältnis von wasserfreiem MgCl<sub>2</sub> zu MgO etwa 1:4 bis 10 beträgt, dad. gek., daß nach dem Antrocknen auf den Überzug eine streich- oder spritzfähige M. aus MgCl<sub>2</sub> u. MgO aufgebracht wird, in welcher das Gewichtsverhältnis wasserfreies MgCl<sub>2</sub>:MgO auf 1:15 bis 30 abgestellt ist. Auf den völlig trockenen zweischichtigen Schutzüberzug wird nach Tagen oder Wochen eine verd., z. B. 3- bis 5gewichts-%ig. MgCl<sub>2</sub>-Lsg. aufgebracht. (**D. R. P. 750 805 Kl. 75 c** vom 25/10. 1941, ausg. 30/1. 1945.) M. F. MÜLLER. 6223

**Hildegard Hepp** geb. Boode, Unna, *Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Mörtel und Beton*. Um bes. die Druckfestigkeit von Mörtel oder Beton zu verbessern, wird dem Anmachewasser ein Gemisch aus Sulfitablauge u. einem wasserlös. Aldehyd zugesetzt. Als Aldehyde kommen in Frage: Furfuröl (I), Benzaldehyd (II), Acetaldehyd (III) oder Gemische aus I u. II oder aus II u. III. Die Zusatzstoffe werden in Mengen von 0,1 bis 2% dem Anmachewasser beigemischt. (**Schwz. P. 234 064** vom 16/10. 1941, ausg. 1/12. 1944. D. Priorr. 12/11. 1940 u. 11/9. 1941.) HANS HOFFMANN. 6227

**Rudolf Lienert**, Einsiedeln, Schwyz, Schweiz, *Herstellung von wärmeisolierenden Leichtbauplatten*. Ein feuchtes Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen Holzwolle u. Torf wird mit einem mineral. Bindemittel (Portlandzement u. Gips) behandelt u. in Formen zu Platten gepreßt. Z. B. wird Holzwolle nach dem Durchtränken mit W. mit gemahlenem Torf gemischt u. hierauf mit Zement u. Gips vermengt. (**Schwz. P. 241 182** vom 19/1. 1945, ausg. 17/6. 1946.) HANS HOFFMANN. 6229

**Norske Aktieselskab for Elektrokemisk Industrie**, Oslo, Norwegen, *Herstellung von Schaumslacke*. Zur Herst. von porösen Bau- u. Isolierstoffen wird fl. Schlacke in kontinuierlichem Strom in einem wassergekühlten metall., sich drehenden Zylinder mit W. behandelt. Die Qualität der Schaumslacke kann durch Regulieren der Schrägstellung u. Umdrehungsgeschwindigkeit des Zylinders u. durch Änderung des Verhältnisses zwischen W. u. Schlacke beeinflußt werden. — Abbildungen. (**Schwz. P. 236 803** vom 28/7. 1942, ausg. 16/7. 1945. N. Prior. 5/8. 1941.) HANS HOFFMANN. 6229

## VII. Agrikulturremied. Schädlingsbekämpfung.

**J. P. Drew** und **D. Deasy**, *Künstlicher Stalldünger*. Weizenstroh enthält 0,48 (%N, 0,25 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. 0,90 K<sub>2</sub>O, die entsprechenden Werte für Hafer- (u. Gerstenstroh) sind 0,72 (0,57), 0,19 (0,26), 1,20 (1,20). Die Nährstoffe sind jedoch nicht direkt pflanzenaufnahme-fähig, so daß sich ein vorheriger Aufschluß durch Vergärung empfiehlt. Zu diesem Zwecke muß das gehäckselte Stroh gut durchfeuchtet u. mit frischem Stalldung bzw. verd. Jauche gemischt werden. Ein Zusatz von fein gemahlenem Phosphat ist anzuraten. Das Ganze wird fest gepackt u. der Selbstgärung überlassen. In Trockenzeiten empfiehlt sich öfteres Anfeuchten mit Wasser. (**J. Dep. Agric. [Dublin] 40. 252—56. Sept. 1943. Dublin, Univ. Coll.**) GRIMME. 6294

**G. Barbier** und **P. Boichot**, *Hat Torf einen Düngerwert?* Torf besitzt ein starkes Absorptionsvermögen, vor allem für Ammoniak. Er übertrifft hierin sehr stark das Stroh. Im gewöhnlichen Stalldünger bewirkt das Stroh eine starke Hemmung der N-Verwertung durch Mikroorganismen, während Torf die Bldg. leicht assimilierbarer N-Komplexe begünstigt. Bei der Werbung von gutem Stalldünger sollte deshalb Stroh weitgehend durch Torf ersetzt werden. (**C. R. hebd. Séances Acad. Agric. France 29. 501—04. 1943. Versailles. Stat. Centr. d'Agronomie.**) GRIMME. 6296

**J. Garola**, *Produktionskapazität der Böden von Eure-et-Loir*. Es handelt sich um typische Kalk-, Lehm- u. Tonböden. Ihre Produktionskapazität (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. K<sub>2</sub>O) ist gut, desgleichen ihre wasserhaltende Kraft. (**C. R. hebd. Séances Acad. Agric. France 29. 512 bis 515. 1943.**) GRIMME. 6300

**J. P. Drew** und **D. Deasy**, *Der Einfluß der Düngung auf den Stärkegehalt von Kartoffeln und die Gesamtstärkeausbeute*. (Vgl. C. 1943. II. 2272.) N beeinflusst kaum die Stärkebildung in der Kartoffel, dagegen verlangt diese eine reichliche Gabe von K<sub>2</sub>O u. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Vor allem K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verstärkt beträchtlich den Stärkeaufbau. Dies ist bes. wichtig

beim Anbau von Industriekartoffeln. (J. Dep. Agric. [Dublin] 39. 35—45. März 1942. Dublin, Univ. Coll., Soil Sci. Dep.)

GRIMME. 6304

William D. Brickley, *Krankheitsanfälligkeit von Kartoffeln und Erbsen in Begleitung von Kalimangel in South County Kildare*. Die Braunfleckenkrankheit der Kartoffel ist auf  $K_2O$ -Mangel zurückzuführen. Die  $K_2O$ -Gabe erfolgt am besten mit der Aussaat, spätere Kopfgaben sind nicht so wirksam. —  $K_2O$ -Mangel bedingt bei Erbsen eine mangelhafte Ausbildung des Wurzelsystems u. dadurch kümmerliches Wachstum der Pflanze. (J. Dep. Agric. [Dublin] 40. 149—61. März 1943. Dublin, Univ. Coll., Soil Sci. Dep.)

GRIMME. 6304

K. C. Berger und E. Truog, *Bormangel bei Rüben in Wechselbeziehung zum Ertrag und Gehalt des Bodens an verfügbarem Bor*. Vierjährige Düngungsvers. mit Rüben auf drei verschiedenen Bodenarten ergaben, daß der Boden für Zuckerrüben mindestens etwa 0,1 mg verfügbares B je 100 g Boden u. für Speiserüben noch etwas mehr braucht. Andere Feldfrüchte kommen wahrscheinlich mit weniger als der Hälfte dieser Menge aus. Für die Best. des verfügbaren B im Boden hat sich die Extraktion mit heißem  $H_2O$  am besten bewährt. B-Düngung bei Zucker- u. Speiserüben in Gaben von 22,2—55,5 kg/ha auf den verschiedenen Lehmböden steigerten die Erträge um 10,6—35,1%. Bei Speiserüben wirkte sich die Boraxdüngung unter trockeneren Wachstumsbedingungen in einer 31%ig. Ertragssteigerung aus, während bei feuchter Witterung der Ertrag sich nur um 15% erhöhte. (Trans. Wisconsin Acad. Sci., Arts Letters 36. 421—25. 1944. Wisconsin, Univ., Dep. of Soils.)

RABUS. 6304

Edward J. Clarke, *Untersuchungen über Tomatendüngung*. 1. Mitt. *Der Einfluß verschiedener Kalibkonzentrationen auf Wachstum und Ertrag von Tomatenpflanzen*. Eine  $K_2O$ -Düngung beeinflußt in hohem Maße das Wachstum, den Gesundheitszustand u. den Ertrag von Tomaten, doch soll die Gabe ( $K_2SO_4$ ) während der ganzen Entwicklungszeit 4000 lbs/1 acre nicht überschreiten. (J. Dep. Agric. [Dublin] 41. 53—81. März 1944. Dublin, Univ. Coll.)

GRIMME. 6304

Thomas Walsh und Edward J. Clarke, *Charakteristik einiger irischer Obstgartenböden in bezug auf das Wachstum des Apfelbaums*. Bericht über die eingehende Unters. von 9 Böden. Sie zerfallen in Braunerden u. Braunlehme. Hiervon eignen sich bes. die ersteren zur Anzucht von Qualitätssorten. Die Böden sollen tiefgründig sein u. nicht zum Austrocknen neigen. Zwischen dem Geh. des Bodens an organ. Substanz u. der Ertragsfähigkeit bestehen keine direkten Beziehungen. N-Geh. zwischen 0,2 u. 0,3% ist von Vorteil. Der Apfelbaum verträgt höhere  $K_2O$ -Gaben. Höchste Gabe 500 kg  $K_2SO_4$  in wss. Lsg./1 acre.  $P_2O_5$  wird auch am besten in Lsg. gegeben, doch empfiehlt sich auch eine höhere Untergrundgabe beim Pflanzen, am besten zusammen mit CaN. (J. Dep. Agric. [Dublin] 40. 61—122. März 1943. Dublin, Univ. Coll.)

GRIMME. 6304

Erie W. Eweson, New York, N. Y., V. St. A., *Düngemittel aus Sulfitablauge*. Die aus der Celluloseherst. herrührenden Laugen werden genau neutralisiert u. mit Hilfe des darin vorhandenen Zuckers in der Lsg. Hefe gezüchtet, wozu sonst nicht verwertbare wilde Heferasen verwendet werden. Nach einigen Tagen wird die Maische bei Temp. von 140—200° getrocknet u. als Pflanzendünger verwendet. Dieser enthält außer Hefe auch Vitamin u. Lignin; das letztere ist bes. wertvoll, weil es im Boden einen langsamen Abbau der Hefe herbeiführt u. ihre zu rasche Zers. verhindert. (A. P. 2 392 811 vom 7/4. 1943, ausg. 15.1. 1946.)

KALIX. 6295

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: Kenneth G. Nolan, Stamford, Conn., V. St. A., *Saatbeize*. Zur Bekämpfung von Getreideschädlingen wie *Diplodia zae*, *Giberella* u. *Helminthosporium* ist *trans-1,2-Dithiocyanäthyl-En* (I), F. 97—98°, im Gemisch mit inerten Füllmitteln wie Talkum, Bentonit, Fullererde, Bimsstein u. Quarzmehl bes. geeignet. Die Herst. erfolgt durch Bromierung von  $Pb(CNS)_2$  in Bzl. mit  $Br_2$  bei 10—20° bis die Lsg. farblos geworden ist, Abfiltrieren von  $PbBr_2$  u. Ist. d. Einleiten von  $C_2H_2$  unter UV-Bestrahlung. Nach Verdunsten des Bzl. hinterbleiben gelbe Kristalle. Man verwendet auf 1 bushel Körner 1,5 ozs. eines Gemisches gleicher Teile von I u. Talkum. (A. P. 2 390 037 vom 29/12. 1942, ausg. 27/11. 1945.)

KALIX. 6313

\* Mátyás Bruck, *Mittel gegen Peronospora*. 500 g CaO werden in 100 Liter W. aufgeschlämmt u. eine 0,5—2%ig. Lsg. von Dinitrophenol (I) in heißem W. zugesetzt. Oder 250 g  $CuSO_4$  werden in 100 Liter W. gelöst u. mit Kalk neutralisiert. Dann werden 100 g I in 1 Liter W. gelöst u. beide Lsgg. vereinigt. (Ung. P. 132 487, ausg. 4/1. 1944.)

SCHINDLER. 6313

Union des Syndicats Agricoles Romands, Lausanne, Schweiz, *Herstellung von hochdispersum Cuprioxychlorid*. Man stellt zunächst rasch ein inniges Gemisch von  $CuO$  u.  $CuCl_2$ -Lsg. her, wobei noch keine Rk. des  $CuO$  mit dem  $CuCl_2$  stattfindet. Dann läßt man

durch Wärmezufuhr die Rk. bei erhöhter Temp. stattfinden. — Beispiel: Einer  $\text{CuCl}_2$ -Lsg. (1 Mol/l) wird in einem Bottich mit Rührwerk die zuvor berechnete Menge an gleichmäßig in W. aufgeschlämtem, schwarzen, gefällten  $\text{CuO}$  zugesetzt u. die M. gerührt. Dann heizt man mit direktem Dampf rasch auf ca.  $50\text{--}60^\circ$  auf u. filtriert Cuprioxchlorid ab. — Herst. von Pflanzenschutzmitteln. (Schwz. P. 234 779 vom 17/4. 1942, ausg. 16/2. 1945. D. Prior. 2/5. 1941.) NEBELSIEK. 6313

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übers. von: Clarence A. Littler, Wilmington, Del., V. St. A., *Haftmittel für Schädlingsbekämpfungsmittel auf Pflanzen*. An Stelle der für aufgesprühtes Bleiarzenat u. für Kryolith meist verwendeten Öle als Haftstoffe werden Dispersionen von wasserunlöslich. aliph. Aminen mit mindestens 8 C-Atomen zusammen mit wasserlöslich. Aminalsalzen empfohlen. Zu 100 gal. einer Suspension, die 3 lbs. As enthält, werden z. B. 1% einer Mischung zugegeben, die aus 7,5% Stearylamin, 2,5% Stearylaminacetat, 0,02% Blutalbumin u. 89,98% W. besteht. Außerdem können noch 3—5 lbs. Kalk zugesetzt werden. Eine andere erfindungsgemäße Mischung enthält z. B. 2,0% Stearylamin, 2,5% Stearylaminacetat, 3,5% Stearylaminoleat u. 90% Wasser. (A. P. 2 387 336 vom 19/11. 1941, ausg. 23/10. 1943.) KALIX. 6313

**American Cyanamid Co.**, New York, N. Y., übers. von: Ingenuin Hechenbleikner, Stamford, Conn., V. St. A., *Schädlingsbekämpfungsmittel*. Zur Vernichtung von Schädlingen in Getreidevorräten durch Vergasung sind halogenierte Acetonitrile bes. geeignet. Zu ihrer Herst. setzt man z. B. zu einem Gemisch von 75 (Teilen)  $\text{CH}_2\text{ClCN}$  u. 84  $\text{NaHCO}_3$  u. 1 W. auf dem Wasserbade innerhalb 1 Std. 160 Br zu, wäscht das Reaktionsgemisch mit W., trennt die organ. Fl. ab, trocknet u. dest. sie. Man erhält dabei *Monochlormonobromacetonitril*, Kp.  $125\text{--}130^\circ$ ,  $D_{25}^{25} = 1,68$ . Auf ähnliche Weise können gewonnen werden: *Dichlormonobromacetonitril*, Kp.<sub>100</sub> =  $55^\circ$  u. *Monochlordibromacetonitril*, Kp.<sub>24</sub> =  $50^\circ$ . (A. P. 2 394 912 vom 20/1. 1943, ausg. 12/2. 1946.) KALIX. 6313

**Röhm & Haas Co.**, Philadelphia, Pa., übers. von: W. E. Craig und Wm. F. Hester. Drexel Hill, Pa., V. St. A., *Insektenvertilgungsmittel*. Als Fraß- u. Kontaktgifte sind die *Nitrophenate* (I) u. *Nitrothiophenate* (II) von Benzoldimethylphenylammonium (III) wirksam, die die allg. Formel  $\text{Bz}(\text{CH}_2)_2\text{PhNYAr}$  besitzen. Hierin stellen Bz u. Ph eine Benzyl-, bzw. Phenylgruppe, Ar eine Nitrophenylgruppe mit mindestens 1  $\text{NO}_2$  u. Y ein O- oder S-Atom dar. Ar kann durch Halogenatome, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxygruppen, Bz u. Ph durch Halogenatome,  $\text{NO}_2$ , Acyl-, Alkyl-, Aryl-, Cycloalkyl- oder Alkoxygruppen substituiert sein. Die Verbb. können nach verschied. bekannten Verff. dargestellt werden. Beispiele dafür sind: *III-o-p-dinitro-o'-methyl-I*, *III-o,o',p-trinitro-I*, *III-o,o'-dinitro-p-tert.butyl-I*, *III-o,o'-dinitro-p-Cl* (oder *Br-I*), *III-o,p-dinitro-I*, *III-o,p-dinitro-o'-Cl* (oder *Br-I*), *III-o,p-dinitro-o'-cyclohexyl-I*, *Methyl-III-o,p-dinitro-I*, *Methyl-III-o-capryldinitro-I*, *III-p-tert.amyl-dinitro-I*, *III-chlornitro-I*, *Cl-III-trinitro-I*, *III dinitro-II* u. *III-nitrothio-I*. Die Verbb. werden als Pulver oder als Lsgg. in KW.-stoffen in einer Konz. von  $2\frac{1}{2}\%$  gegen Pflanzen- u. Textilschädlinge angewandt. (A. P. 2 383 775 vom 17/2. 1944, ausg. 28/8. 1945.) KALIX. 6313

### VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

**H. B. Emerick**, *Die Schlackenführung nach chemischen Gesichtspunkten*. VI. beschreibt die in amerikan. Stahlwerken üblichen Maßnahmen zur Entphosphorung u. behandelt den Schmelzvorgang von  $\text{CaO}$  u. die in der Schlacke nacheinander gebildeten Bestandteile Monocellit, Dicalciumsilicat, Tricalciumphosphat sowie komplexe Kalk-Eisenoxydverbindungen. Erläutert werden die Rolle des Kalküberschusses (freier Kalk), die Abbildung des P u. die Abhängigkeit der Schlackenoxydationsstufe vom C-Geh. des Bades. Der „DERGE“- $\text{O}_2$ -Schnellbestimmungapp. erlaubt  $\text{O}_2$ -Bestimmungen in 10 Min.; diese werden hauptsächlich bei beruhigten Stählen angewandt. (Proc. Conf., nat. Open Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 28. 391—92. 1945. Aliquippa, Jones Laughlin Steel Corp.) MUND. 6408

**L. E. Smith**, *Ein neues Verfahren zum Ausbrechen der Schlacke*. (Proc. Conf., nat. Open Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 26. 52—58. 1943. Continental Steel Co.) HOCHSTEIN. 6408

**A. T. Adam**, *Gemeinschaftliche Forschung in der Drahtindustrie*. An Beispielen wird gezeigt, auf welche Werkstoffeig. es bei der Stahldrahtherst. ankommt, welche Arbeitsgänge bei der Herst., Weiterverarbeitung u. Vergütung des Stahles erforderlich sind u. wie sich hierbei das Gefüge u. die mechan. Eig. des Stahldrahtes verändern. (Metal Treatment 10. 105—10. 126. Sommer 1943.) HABEL. 6408

**J. R. Thompson**, *Die Herstellung von feinem Stahldraht und einige seiner Verwendungen während des Krieges*. Überblick über die Herst. u. Warmbehandlung von kalt-

gezogenem feinem Stahldraht u. seine Verwendung während des letzten Krieges. (Blast Furnace Steel Plant 33. 1248—52. 1278. Okt. 1945. American Steel & Wire Co.)

HOCHSTEIN. 6408

**Jean R. Maréchal**, *Einfluß von Aluminiumzusatz auf Stähle und Gußeisen*. In einer literar. Zusammenstellung wird der Einfl. von Al auf Stahl u. Gußeisen behandelt. Bei Stahl ist der Zusatz von ca. 7 (%) Al hinsichtlich der guten Zunderbeständigkeit in oxydierender Atmosphäre bemerkenswert. Bei Gußeisen wird bis 4 Al-Zusatz das Gefüge grauer, ab 6 Al wird es wieder weiß. Bei Zusatz von 2 Si wird mit steigendem Al-Geh. das Gefüge mehr u. mehr ferritisch. Die Härte steigt zunächst bis 2 Al von 190 auf 224 BRINELL, um bei 2,5—4 Al bis auf 160 BRINELL abzusinken u. dann bei 5,5—7,85 Al bis auf 220 u. bei 10—18 Al bis auf 414 BRINELL anzusteigen. Biege- u. Zugfestigkeit verhalten sich ähnlich. Wie bei Stahl steigt mit zunehmendem Geh. an Al die Zunderbeständigkeit bei oxydierender Atmosphäre. Als nachteilig sind die leichte Oxydierbarkeit u. die spezif. Wärmewerte mit ansteigender Temp. anzusehen, die höher liegen als die von weißem Gußeisen. (Métaux Corrosion Usure 18. (19.) 65—68. April; 82—96. Mai 1943. Univ. de Liège.)

BAEDEKER. 6410

**Paul Bastien und Claudius Dubois**, *Einfluß von Aluminiumzugaben und der chemischen Zusammensetzung auf die Kerbschlagzähigkeit von halbweichem Lichtbogenofenstahl in gegossenem und geschmiedetem Zustand*. Eine Zugabe von 0,05 u. 0,15 Al bewirkt bei gegossenem u. gegültem Stahl mit ca. 0,20 (%) C, 0,35 Si u. 0,65 Mn keine Erhöhung der Kerbschlagzähigkeit, während in geschmiedetem Zustand eine Steigerung eintritt. Steigender Mn-Geh. erhöht bei niedrigem S-Geh. die Kerbschlagzähigkeit. Steigerender Al-Geh. führt zu größeren Einschlüssen, bes. an Al-Sulfiden. (Rev. Métallurgie 43. 297—306. Nov./Dez. 1946.)

BAEDEKER. 6410

**P. H. Kutar**, *Herstellung von Legierungen und Werkzeugstählen in Indien während des 2. Weltkrieges*. Überblick. Behandelt werden auch der Cr-Cu-Si-P-Stahl „Tiscor“ u. der Cr-Cu-Mn-Stahl „Tiscrom“ der TATA IRON AND STEEL CO., LTD. (Blast Furnace Steel Plant 34. 741—45. 775—76. Juni 1946.)

HABEL. 6410

**Harold A. Knight**, *Hochdauerstandfeste Legierungen (Super Alloys) für hohe Temperaturen*. Es werden genaue Angaben gemacht über die chem. Zus. von 32 in USA entwickelten hochdauerstandfesten Legierungen für Turbo-Lader u. Strahltriebwerke. Oberhalb der Äqui-cohesiv-Temp. haben die grobkörnigen Gußlegierungen eine höhere Kriechfestigkeit. Es kann deshalb günstig sein, geschmiedete Legierungen durch Glühen bis nahe zum F. wieder grobkörnig zu machen. Unterhalb dieser Grenztemp. ist der geschmiedete Zustand überlegen, zumal er auch eine höhere Wechselfestigkeit bei hoher Temp. besitzt. Infolgedessen haben sich in Turbo-Ladern bei ca. 1500° F (800° C) gegossene Schaufeln bewährt, während bei den niedrigen Temp. der Strahltriebwerke mit 1200—1350° F (630—740° C) feinkörnige Schmiedestücke sich besser verhalten. Der Legierungsgeh. der wichtigsten Fe-Superlegierungen für Scheiben u. Schaufeln liegt im Mittel bei 21 (%) Cr, 23 Ni, 15 Co, 2,5 Mo u. 2,5 W, erreicht aber in einigen Fällen wesentlich höhere Gehalte. Cr ist die Grundlage für hohe Korrosions- u. Zunderbeständigkeit, Mo für hohe Warmfestigkeit. Um einen stabilen, von  $\delta$ -Eisen freien Austenit zu bekommen, ist ein genügend hoher Ni-Geh. von mindestens 25% erforderlich. Durch  $\delta$ -Eisen im Gefüge werden die Kriechfestigkeit u. Warmverformbarkeit herabgesetzt. Niedriger C-Geh. ist eine weitere Voraussetzung für gute Schmied- u. Schweißbarkeit. W, V, Ti u. Nb erhöhen die Kriechfestigkeit, aber auch die metallurg. Schwierigkeiten, N<sub>2</sub> stabilisiert den Austenit, Nitride sind bes. widerstandsfest gegen Koagulation (spheroidization) bei hoher Temp. u. verbessern die Kriechfestigkeit, Mn ist günstig für die Schmiedbarkeit, Si für die Zunderbeständigkeit. Co ist ein wesentlicher Bestandteil der bes. hochwertigen Legierungen. (Materials and Methods 23. 1557—63. Juni 1946.)

KRITZ. 6410

**Edward A. Loria**, *Anlaufwirkungen in Kobaltstählen*. Die Härte von reinen Co-Stählen mit ca. 0,7% C u. mit bis 11,2% steigendem Co-Geh., die in einem Gebiet von 250—710° angelassen wurden, ist ähnlich der von unlegierten Stählen, die im gleichen Gebiet angelassen wurden; Co ruft einen etwas geringeren Härteabfall nach dem Anlassen durch eine Ausscheidungshärtung des Ferrit hervor. Nur der Stahl mit 7,4% Co zeigt eine sehr schwache sek. Härtung im Gebiet von 275—385°; diese Wrkg. ist im Vgl. zu der bei Schnelldrehstählen gefundenen sehr klein u. wurde auch weder in den niedriger noch in den höher legierten Co-Stählen beobachtet. (Trans. Amer. Soc. Metals 34. 407—14. 1945. Pittsburgh, Carnegie-Illinois Steel Corp.)

HOCHSTEIN. 6410

**Maurice Fallot**, *Magnetische Eigenschaften und Zustandsschaubild von Ferrokobalt*. Das Zustandsschaubild Fe-Co wird aufgestellt u. behandelt. Die ferromagnet. u. paramagnet. Punkte nach CURIE werden in Abhängigkeit von der Temp. entsprechend den einzelnen Phasen eingesetzt. (Métaux Corrosion Usure 18. (19.) 214—19. Dez. 1943. Labor. d'Essai du Conservatoire National des Arts et Métaux.)

BAEDEKER. 6418

**Paul Lacombe**, *Dampfspannungen der Metalle und Legierungen*. Es werden die Formeln für die Best. des Dampfdrucks u. ihre physikal. Bedeutung behandelt. Die Best. des Dampfdrucks kann entweder in einer einzigen Gasphase oder bei Anwesenheit eines inerten Gases durchgeführt werden. Die Ergebnisse werden in Abhängigkeit von der Temp. für flüchtige u. weniger flüchtige Metalle wiedergegeben. Für Sb-Pb, Bi-Sb, Mg-Sb, Zn-Mg, Cd-Mg, Cd-Zn, Zn-Mg u. Zn-Pb werden die Verdampfungstemp. in Abhängigkeit von der Zus. angegeben. Außerdem werden Schmelz- u. Verdampfungstemp. der Metalle aufgeführt. (*Métaux Corrosion Usure* 18. (19.) 192—97. Nov. 1943.) **BAEDEKER. 6420**

**R. S. Dean, J. R. Long, T. R. Graham, E. V. Potter und E. T. Hayes**, *Das Kupfer-Mangan-Gleichgewichtssystem*. Es werden die Umwandlungstemp. in reinem elektrolyt. Mn bestimmt u. die drei Punkte ermittelt: die  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlung bei  $705 \pm 5^\circ$ , die  $\beta$ - $\gamma$ -Umwandlung bei  $1092 \pm 3^\circ$  u. die  $\gamma$ - $\delta$ -Umwandlung bei  $1135^\circ$ . Durch Prüfung von Cu-Mn-Legierungen durch therm. Analyse, Röntgenunters. u. metallogr. Verff. wird ein Cu-Mn-Zustandsdiagramm aufgestellt, das sich von den früheren unterscheidet durch den Umwandlungspunkt des reinen Mn, die Lage der Soliduslinie, den Umfang des  $\gamma$ - $\beta$ -Feldes u. die Lage der  $\alpha$ - $\gamma$ -Phasengrenze. — Schriftumsangaben. Diskussion. (*Trans. Amer. Soc. Metals* 34. 443—64. 1945. Washington, D. C., Salt Lake City, Utah, Bureau of Mines.) **HOCHSTEIN. 6432**

**R. B. Gordon**, *Ausscheidungshärtbare hitzebeständige Legierungen*. Behandelt werden die Ni-Co-Ti-Legierung „Konal“, die Legierung „K 42 B“ mit 42 (%) Ni, 22 Co, 18 Cr, 14 Fe, 2 Ti, 0,7 Mn, 0,7 Si u. 0,05 C sowie die Legierung „Refractaloy 70“ mit 20 Ni, 30 Co, 20 Cr, 15 Fe, 8 Mo, 4 W, 2 Mn, 0,2 Si u. 0,05 C. Von den beiden letztgenannten Legierungen werden angegeben die Wärmeausdehnung, Zugfestigkeit, Streckgrenze, Dehnung, Dauerstandfestigkeit u. Wechselfestigkeit bei  $1200$ — $1600^\circ$  F ( $650$ — $870^\circ$  C). (*Steel Process.* 32. 561—64. 584. Sept. 1946. Westinghouse Electric Corp.) **HABEL. 6434**

**Thomas Y. Wilson**, *Legierung S-816 für Gasturbinen*. Die Legierung „S-816“ enthält 0,4 (%) C, 44 Co, 20 Cr, 20 Ni, 4 Nb, 4 Mo, 4 W, bis 4 Fe, bis 1,5 Mn u. bis 1 Si. Angegeben werden die Wärmebehandlung, das Gefüge, die Härte u. die Dauerstandfestigkeit. (*Steel Process.* 32. 707—09. 723. Nov. 1946. Allegheny-Ludlum Steel Corp.) **HABEL. 6434**

**D. I. Brown**, *Tantung*. Besprochen wird die Gußlegierung „Tantung G“ mit 45 bis 50 (%) Co, 27—32 Cr, 14—19 W, 2—7 Ta u. Nb, 2—4 C, 2—5 Fe u. 1—3 Mn. Behandelt werden die Herst., Verarbeitung, Eigg. u. Verwendung als Schneidwerkzeuge u. für verschleißfeste u. korrosionssichere Gegenstände. (*Iron Age* 158. Nr. 20. 76—81. 14/11. 1946.) **HABEL. 6434**

—, *Mangan und Mangan-Legierungen*. Nach einem Überblick über die Entw. der Herst. von Mn u. seinen Legierungen, bes. Ferromangan, werden verschied. Mn-Legierungen u. ihre Verwendung besprochen. Erwähnt wird u. a. eine Legierung mit 65 (%) Mn, 15 Ni u. 20 Cu, die einen elektr. Widerstand von  $190 \text{ cm}^2$  besitzt. (*Metal Treatment* 10. 127—30. Sommer 1943.) **HABEL. 6436**

**L. Capdecorme und Y. Schwob**, *Untersuchungen über Cadmium*. Bei der anod. Oxydation wird in einem Bad mit Soda oder Pottasche das braune kub. CdO u. in einem Bad mit  $100 \text{ cm}^3$  Orthophosphorsäure u.  $125 \text{ cm}^3$  dest. W. das weiße hexagonale  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  erhalten. Die kristallogr. Verhältnisse bei Erhalt der verschiedenartigen Überzüge werden behandelt. (*Métaux Corrosion Usure* 18. (19.) 173—77. Okt. 1943.) **BAEDEKER. 6440**

**N. J. Petch,  $\alpha$ -Wolfram**. Bei der Prüfung von Überzügen, die durch die Funkenstrecke auf den W-Elektroden u. auf der Wand des Glasbehälters entstanden, wurde festgestellt, daß diese Überzüge neben dem n. kub. raumzentrierten W beträchtliche Mengen  $\alpha$ -W enthielten. Das Auftreten von  $\alpha$ -W konnte bisher nur bei gewissen elektrolyt. Abscheidungen beobachtet werden. Die verwendeten W-Elektroden enthielten kein  $\alpha$ -Wolfram. Die Rückstrahlaufnahmen der Proben lieferten scharfe Interferenzen. Der Raumgitterparameter betrug  $5,0408 \pm 0,0002 \text{ \AA}$  bei  $18^\circ$  gegenüber  $5,038 \pm 0,003 \text{ \AA}$  bei  $20^\circ$  bei den früheren Beobachtungen. (*Nature [London]* 154. 337. 9/9. 1944. Camberly, Surrey.) **HÜGEL. 6440**

**R. H. Harrington**, *Neue Aluminium-Legierungen mit geringen Berylliumgehalten*. Die neuen wärmebehandlungsfähigen Al-Legierungen werden in zwei Gruppen eingeteilt: Al-Cu-Be-Legierungen mit Cu- u. Be-Geh. in dem krit. Verhältnis von 7:1, u. Al-Cu-Be-Co-Legierungen mit dem krit. Verhältnis Co:Be = 6,5:1. Diese Legierungen entwickeln höhere Zugfestigkeiten als nach verschied. Gießverff. hergestellte Legierungen. Außerdem besitzen sie eine hohe Wärmebeständigkeit u. einen ungewöhnlichen Oxydationswiderstand. Die neuen Legierungen lassen sich gut verformen. Die Legierungen der ersten Art besitzen 2—6 (%) Cu, 0,1—1 Be, Rest Al. Als Beispiel wird eine Legierung mit 3,5 Cu, 0,5 Be u. 96 Al angegeben. Wird in ihr der Be-Geh. um 0,75% erhöht, so werden die Festigkeitseigg. verschlechtert. In der zweiten Gruppe besitzen die Legierungen 2—6 Cu, 0,1—1 Be, 0,65—6,5 Co, Rest Al. Diese Legierungen bilden eine Co-Be-Phase



u. lassen Cu frei, das wie in einer bin. Al-Cu-Legierung reagiert. Als Beispiele werden angegeben: 3,5 Cu, 0,5 Be, 3,2 Co, Rest Al, u. 3,8 Cu, 0,2 Be, 1,3 Co, Rest Al. (Trans. Amer. Soc. Metals 36. 311—35. 1946. Schenectady, N. Y., General Electric Res. Labor.)

HOCHSTEIN. 6442

**Dan M. Finch, Scott P. Wilson und John E. Dorn**, *Das Tiefziehen von Aluminium-Legierungen bei erhöhten Temperaturen*. 1. Mitt. *Das Tiefziehen von zylindrischen Tassen*. (Vgl. C. 1947. 1497.) Die Tiefziehfähigkeitseigg. der sieben Al-Legierungen 3S-O, 52S-O, 24S-T, 24S-T 86, 61S-T, XB 75S-T u. R 301-T wurden durch Best. des maximalen Verformungsgrades beim Ziehen von zylindr. Behältern (Hülseform) ermittelt. Hierbei wurden die Einflüsse des Ziehstempeldurchmessers, des Matrizenradius, des Spieles, des Gewichts zum Niederhalten, der Matrizen-temp. u. der Schmieremp. untersucht. Das Tiefziehen von Al-Legierungen bei erhöhten Temp. bedingt eine wesentliche Verbesserung ihrer Tiefziehfähigkeit. Dabei wächst die Zugfestigkeit mit zunehmender Temperatur. Die höchste Temp. zum Tiefziehen der geglühten Legierungen lag bei 370°, da bei höheren Temp. die verwendeten Schmiermittel nicht mehr geeignet waren. Unter den untersuchten Legierungen zeigte 52S-O die größte Verbesserung. Eine aus dieser Legierung bei 370° gezogene Hülse zeigte eine Höhe, die mehr als zweimal so hoch war, wie eine bei Raumtemp. gezogene. Die gehärteten Legierungen wurden bei Temp. bis zu 230° untersucht. Unter den gehärteten Legierungen besaßen XB 75S-T, 61S-T u. 24S-T 86 die beste Tiefziehfähigkeit bei 230°. Diese Legierungen wiesen bessere Zieheigg. bei 230° auf, als die geglühten Legierungen bei Raumtemp. hatten. Die Legierungen 24S-T u. R 301-T hatten bei 230° Tiefzieheigg., die denen von geglühten Legierungen bei 20° gleich waren. Durch diese Unters. wird die Verwendung hochfester Al-Legierungen für die Herst. von bei 230° tiefgezogenen Bauteilen nähergelegt als das Ziehen der Legierungen im ausgeglühten Zustande bei Raumtemp. mit nachfolgender Wärmebehandlung. — Diskussion. Schrifttumsangaben. (Trans. Amer. Soc. Metals 36. 254—89. 1946. Berkeley, Calif., Univ. of California.)

HOCHSTEIN. 6442

**Dan M. Finch, Scott P. Wilson und John E. Dorn**, *Das Tiefziehen von Aluminium-Legierungen bei erhöhten Temperaturen*. 2. Mitt. *Das Tiefziehen von Behältern*. (1. vgl. vorst. Ref.) Die Unters. diente dem Zweck festzustellen, ob die beim Ziehen von Hülsen gewonnenen Erkenntnisse auch beim Tiefziehen von behälterähnlichen Gegenständen bei erhöhten Temp. verwendet werden konnten. Die für eine begrenzte Anzahl von Legierungen u. bei zwei Temp. (20 u. 230°) gewonnenen Resultate zeigen den entscheidenden Vorteil des Tiefziehens von behälterähnlichen Teilen aus Al-Legierungen bei erhöhter Temperatur. Bei allen verwendeten Legierungen war die Höhe der bei 230° gezogenen Behälter größer als die der bei 20° gezogenen Behälter. Bei den T-Legierungen war die Höhe der bei 230° gezogenen Behälter zweimal so groß wie die der bei 20° gezogenen. Die Verbesserung in der Ziehfähigkeit bei 230°, verglichen mit der bei 20°, war am größten für die hochfesten Al-Legierungen. Der Vorteil des Verf. liegt in einer Verringerung der Pressenanzahl u. Verminderung der Wärmebehandlungen. — Diskussion. (Trans. Amer. Soc. Metals 36. 290—310. 1946. Berkeley, Calif., Univ. of California.)

HOCHSTEIN. 6442

**C. W. Brett**, *Fortschritte in der Schweißtechnik*. Überblick. (Metal Treatment 10. 131—32. Sommer 1943. Barimar, Ltd.)

HABEL. 6506

**A. Schleicher und J. A. Verö**, *Beiträge zur statischen Prüfung von Schweißverbindungen*. Inhaltsgleich mit der C. 1944. II. 1009 referierten Arbeit. (Kgl. ung. Palatin-Joseph-Universität, techn. u. Wirtschaftswiss., Fak. Berg-, Hütten- u. Forstwes. Sopron, Mitt. Berg- u. Hüttenmänn. Abt. 15. 171—205. 1943.)

G. RICHTER. 6506

**P. F. van der Willigen**, *Kontaktlichtbogenschweißung*. Inhaltsgleich mit der C. 1949. I. 425 referierten Arbeit. (Philips' techn. Rdsch. 8. 161—67. Juni 1946.)

G. RICHTER. 6506

**Gilbert C. Close**, *Metallische Spritzüberzüge*. Überblick über die Aufbringverf.; Verwendungsbeispiele. (Steel Process. 32. 715—18. 729. Nov. 1946.)

HABEL. 6516

— *Mit Aluminium tauchplattierter Stahl*. Nach einem neuen Verf. der ARMO-Society wird Stahlblech beidseitig mit einer 0,001 in. (0,025 mm) dicken Schicht von Rein-Al tauchplattiert. Die Vorzüge sind guter Korrosionswiderstand, Hitzebeständigkeit u. ein die rostfreien Stähle nahezu erreichendes Reflexionsvermögen für Wärmestrahlen. Der Grundwerkstoff ist in der Regel weicher, unlegierter Stahl, seltener gekupfelter Stahl oder niedriglegierter Baustahl. (Materials and Methods 24. 90—94. Juli 1946.)

KREITZ. 6516

**A. L. Peach**, *Fortschritte in der Chromplattierung*. Es wurde festgestellt, daß unlegierter Kohlenstoffstahl sich am besten verchromen läßt u. für Cr die beste Haftfestigkeit aufweist. Zusätze von Fe, Al, Mg verändern die Abscheidungsbedingungen u. den Charakter des Nd., ebenso die üblichen hohen Deckstromstärken. Das Cr wird „weich“. 20—30 g Fe/Liter genügen. Auf einen solchen Nd. wird in der üblichen Weise der harte Nd. bei 50° u. 23 Amp/dm<sup>2</sup> aufgetragen. Es sind also zwei Bäder notwendig. Das „weiche“ Cr haftet

sehr gut u. ist schlagfest, das harte Cr dagegen ist verschleißfest. (Metal Finishing 44. 531—33. 538. Dez. 1946.) J. FISCHER. 6518

**W. Hume-Rothery** und **M. R. J. Wyllie**, *Die Struktur von elektrolytisch niedergeschlagenem Chrom. Eine Berichtigung.* In der C. 1944. I. 380 referierten Arbeit war bei der Berechnung der Spannung, die in einer elektrolyt. auf Stahl niedergeschlagenen Cr-Schicht entsteht, wenn man die Stahlunterlage biegt, ein Fehler unterlaufen, der hier berichtigt wird. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 182. 415. 16/6. 1944.) SCHUBERT. 6516

**Marcel Ballay** und **Pierre Vogt**, *Elektrolytische Blankverzinkung in Cyanidlösungen mit Zusatz von Natriumsulfid.* Zusatz von 1—2 g je Liter Natriumsulfid zu einem elektrolyt. Verzinkungsbad mit 45 g/Liter Zn als Zn(CN)<sub>2</sub>, 110 g/Liter NaCN u. 70 g/Liter NaOH ergibt blanke Zinküberzüge, was auf die Bldg. von koll. Zinksulfid zurückgeführt wird. (Métaux et Corrosion 21. (22). 89—91. Juli 1946.) BAEDEKER. 6522

**Gabriel Joly**, *Verzinnen von Temperguß.* Rändertkohler weißer u. schwarzer Temperguß lassen sich unschwer verzinnen. Enthält die Oberfläche Graphit, sind die gleichen Maßnahmen wie beim Verzinnen von Grauguß erforderlich: Beizen u. Polieren der Oberfläche, Aufbringen einer Deckschicht aus Cu, Fe, Ni oder Auftragen von Stoffen, welche die Haftung des Sn-Überzugs ermöglichen. HCl, HF u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> einzeln oder gemischt werden zum Beizen verwendet. HF in Konz. von 1,5—5%, kalt oder 70° warm, ergibt bei sandgestrahlten Stücken nach 15—30 Min., bei rohen Stücken nach 12—18 Std. die besten Ergebnisse. Mit fließendem W. u. einer alkal. Lsg. wird gewaschen, um den mit Säure imprägnierten Graphit zu neutralisieren. Cu- oder Ni-Schichten erleichtern das Verzinnen. Unmittelbar vor dem Verzinnen werden die Stücke in eine kochende Lsg. von 60 g ZnCl<sub>2</sub> oder NH<sub>4</sub>Cl/Liter getaucht. Es ist in jedem Falle ratsam, so zu tempern, daß die Oberfläche entkolt wird. (Fonderie 1946. 267—68. Juli.) KRÄMER. 6524

**H. M. Habermann**, *Die Vergoldung.* Es werden die vier Typen der Vergoldung beschrieben u. eingehende Arbeitsanweisungen mit Badzuss. gegeben. 1. Vergoldung mit Goldamalgam u. nachträglichem Erhitzen. 2. Tauchverfahren. 3. Einzelzell- oder Salzwassermethode. Au-Lsg. u. Salzwasser werden durch ein Diaphragma getrennt. Ware wird mit einer in das Salzwasser getauchten Zn-Elektrode kurz geschlossen. 4. Elektrolyt. Methode. Zum Schluß wird kurz auf gefärbte Au-Legierungen eingegangen. (Metal Finishing 44. 525—28. Dez. 1946. New York, N. Y.) J. FISCHER. 6526

**Walter Engel** und **Niels Engel**, Dänemark (Erfinder: **Johannes Wotschke**), *Durchführung von Reaktionen zwischen einer Schmelze und einem festen oder flüssigen Stoff.* Der reagierende Stoff wird in solcher Menge u. Verteilung auf die schlackenfreie Oberfläche einer Metallschmelze gebracht, daß er in Form einzelner Körner oder Tropfen auf der Badoberfläche verbleibt u. allmählich mit dem Metall in Rk. tritt. Nach F. P. 53 056 kann man z. B. eine Aufkohlung von Stahl dadurch erreichen, daß man das körnige Kohlungsmittel auf das Stahlbad bringt. Die dabei einsetzende Gasentw. bewirkt eine energ. Durchwirbelung der Oberflächenschicht u. damit eine rasche C-Aufnahme, die durch Zusatz geeigneter Flußmittel zur Verschlackung der Asche noch beschleunigt werden kann. Neben dem Kohlungsmittel kann man auch geeignete Mn-, Cr-, Ni- oder dgl. Erze zusetzen, um eine Legierungsblgd. zu erreichen. Nach F. P. 53 163 kann man auf das Metallbad auch Mischungen aus sulfid. u. gegebenenfalls oxyd. Erzen u. C oder einem anderen Reduktionsmittel aufbringen. Zweckmäßig arbeitet man in reduzierender Atmosphäre unter Verflüchtigung des S als CS<sub>2</sub>, der kondensiert u. als solcher, z. B. in der Kunstseidenindustrie, verwendet werden kann, oder aus dem man SO<sub>3</sub> über SO<sub>2</sub> herstellen kann. Man kann auch den S durch beschränkte Luftzugabe unmittelbar als SO<sub>2</sub> gewinnen. Das Verf. ist auch zur Gewinnung von Metallen nach dem Röst-Reaktionsverf. geeignet, z. B. von Pb nach der Gleichung  $PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2$ . Ferner besteht die Möglichkeit der Legierungsherst., z. B. indem man ZnS auf einem Cu-Bad zur Rk. bringt. Flüchtige Metalle, wie Zn u. Sb, kann man aus ihren Erzen dadurch gewinnen, daß man auf einem Metall mit hohem F., z. B. Fe, die Metalle aus den Erzen freisetzt, die dann verflüchtigt werden. (F. PP. 53 056 vom 23/7. 1943, ausg. 7/9. 1945, u. 53 163 vom 20/9. 1943, ausg. 20/9. 1945. Beide D. Prior. 30/9. 1942. Zusatz zu F. P. 863 108; C. 1941. II. 1771.) GEISSLER. 6381

**Robert Emerson Kinkead**, Cleveland, O., V. St. A., *Verbundguß von Blöcken.* In die Blockform wird eine z. B. ebene oder zylindr. Trennungswand aus einem hitzebeständigen Stoff eingesetzt, so daß die Form in 2 Räume unterteilt wird, die gleichzeitig mit je einer der zu einem Verbundgußblock zu vereinigenden Metallarten gefüllt werden. Die Trennungswand wird dann aus der Form herausgezogen, sobald mindestens eins dieser beiden Metalle so weit erstarrt ist, daß durch die Entfernung der Trennungswand eine nennenswerte Vermischung der dann unmittelbar miteinander in Berührung kommenden Metallarten nicht erfolgt, sondern nur ein Verschweißen derselben. Die Trennungswand besteht vorzugsweise

aus einer 3—15 mm starken u. mit einer hitzebeständigen M. (Graphit, Quarz oder dgl.) überzogenen Stahlplatte. — Das Verf. ermöglicht das kombinierte Verbundgießen u. -schweißen von bisher in anderer Weise kaum oder nicht miteinander zu vereinigenden Metall- bzw. Stahllarten, z. B. von Cr- oder austenit. Cr-Ni-Stählen mit Flußeisen oder -stahl. (A. P. 2244 367 vom 10/6. 1939, ausg. 3/6. 1941.) WÜRZ. 6383

**Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von Schleudergußstücken*, bes. von Zylindermänteln, aus Gußeisen für Brennkraftmaschinen. Die Schleudergußform wird mit einer aus Cellulose, W. u. Graphit bestehenden Auskleidung versehen, der  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zur Bldg. einer bei verhältnismäßig geringer Temp. dünnfl. Schlacke zugesetzt ist. Diese wird nach dem Gießvorgang mit Preßluft aus dem Gußstück entfernt. — Ausscheidung aller Verunreinigungen aus dem Gußeisen u. günstige Beeinflussung der für die Gleiteigg. wichtigen Graphitbildung. (F. P. 900724 vom 22/12. 1943, ausg. 6/7. 1945. D. Prior. 23/12. 1942.) WÜRZ. 6383

**Norman W. Cole**, Detroit, Mich., V. St. A. *Angießen einer harten Metallegierung auf Gußeisen oder Stahl*. Zwecks Vereinigung eines Grundkörpers aus Gußeisen oder Stahl mit einem vorgegossenen Plattiermetallkörper wird für diesen eine Cr u. B enthaltende Legierung verwendet, die einen Bestandteil enthält, dessen F. sowohl unter demjenigen der anderen Legierungsbestandteile als auch unter demjenigen des Gußeisens oder Stahles liegt. Nach der Zusammenfügung beider Körper werden diese in einer nichtoxydierenden, z. B. einer  $\text{H}_2$ -Atmosphäre oder im Vakuum, auf eine Temp. erhitzt, die über dem F. dieses einen Legierungsbestandteiles liegt. Dieser legiert sich mit der Gußeisen- oder Stahloberfläche u. stellt nach seiner Erstarrung eine feste Verb. zwischen den beiden Körpern her. Beispiel: In einen Ventilkörper aus Eisen oder Stahl wird ein vorgegossener, annähernd passender Ventilsitz aus einer „Colmonoy Nr. 6“-Legierung mit 63—73 (%) Ni, 15—22 Cr, 3—5 B sowie 10 C, Fe u. Si eingesetzt. Das kombinierte Werkstück wird im Vakuum auf 1850—2200° F, vorzugsweise auf 1920° F (1010—1205 bzw. 1050° C) erhitzt u. abgekühlt. Der hochverschleiß-, korrosions-, oxydations- u. schlagfeste Ventilsitz ist fest u. genau passend mit dem Ventilkörper verbunden. (A. P. 2322 507 vom 15/5. 1940, ausg. 22/6. 1943.) WÜRZ. 6383

**Revere Copper and Brass Inc.**, übert. von: **Edward S. Bunn** und **Irving T. Bennett**, Rome, N. Y., V. St. A., *Kupfer-Legierung* besteht aus 0,5—5 (%) As, 4,5—8,5 P, Rest Cu. Trotz ihres niedrigen, unter 700° liegenden F. (bei Legierungen mit 2—4,5 As u. 5,5—6 P bei 655—685°) sind die Werkstoffe ohne Schwierigkeiten warm durch Schmieden, Strangpressen oder Walzen verarbeitbar u. in der Kälte weniger brüchig als die bin. Cu-P-Legierungen. (A. P. 2245 327 vom 16/9. 1939, ausg. 10/6. 1941.) GEISSLER. 6433

**Vereinigte Deutsche Metallwerke**, Deutschland, *Kupfer-Legierung* für Gleitlager besteht aus 63—70 (%) Cu, 0,5—1,5 Si, Rest Zn. Nach einer Warmverformung durch Walzen oder Pressen werden die Legierungen mindestens 15% kalt gewalzt oder gezogen u. dann gegebenenfalls bei 250—400° gegläht. Die Formgebung kann auf dem Stützwerkstoff, z. B. Stahl, vorgenommen werden. Die Legierungen sind gut warm u. kalt verformbar. Man kann aus ihnen dünnwandige Rohre sowie dünne Bleche oder Bänder u. Stangen herstellen. Durch die Kaltverformung wird die Haftfähigkeit des Ölfilmes verbessert. (F. P. 894 544 vom 10/5. 1943, ausg. 27/12. 1944. D. Prior. 26/5. 1941.)

GEISSLER. 6433

**Wieland-Werke A. G.**, Deutschland, *Kupfer-Legierung* für Maschinenteile, die gute Gleiteigg. besitzen müssen, besteht aus 55—75 (%) Cu, 0,05—0,5 Si, Rest Zn. Außerdem kann die Legierung bis zu 5 Ni, Mn u. Fe einzeln oder zu mehreren u. bis zu 3 Pb u./oder Tl sowie bis 2 Al enthalten. Die Legierungen werden, gegebenenfalls nach einem Ziehen auf einer Ziehpresse, kalt gewalzt, u. zwar vorzugsweise auf einem Pilgerwalzwerk, das in einem Arbeitsgang eine Querschnittsverminderung von ca. 90% zuläßt. (F. P. 894 539 vom 10/5. 1943, ausg. 27/12. 1944. D. Prior. 17/6. 1942.)

GEISSLER. 6433

**Alloy Processes Ltd.**, London, England, übert. von: **Henry Louis Gentil**, Paris, Frankreich, *Gewinnung von Aluminium*. Al-haltige Stoffe, wie Bauxit, Ton oder Silicate, werden mit Fe-Oxyd,  $\text{SiO}_2$  u. einem Reduktionsmittel (C oder Schwermetallcarbide) im elektr. Ofen auf eine Si-reiche Al-Si-Fe-Legierung verschmolzen. Nach Zusatz weiterer Mengen Al-haltiger Stoffe, in denen das Al auf Kosten des Si red. wird, vermindert man den Druck über der Schmelze auf < 4 mm Hg u. verflüchtigt das Al bei 1220—1360°. Aus den Dämpfen wird reines Al niedergeschlagen. (A. P. 2 294 546 vom 28/6. 1940, ausg. 1/9. 1942. E. Prior. 29/6. 1939.)

GEISSLER. 6443

**Aluminum Co. of America**, Pittsburgh, Pa., übert. von: **Raymond T. Whitzel**, Massena, N. Y., V. St. A., *Einschmelzen von feinen Aluminiumabfällen* (Dreh-, Bohr-, u. Sägespänen) in einem Flammofen. Die Späne werden durch ein unter der Badoberfläche ausmündendes, sich drehendes Rohr, vorzugsweise aus Gußeisen, in eine Al-Schmelze eingeführt. Durch die Drehung des Rohres wird die Beschickung mit immer neuen Teilen

der Schmelze in Berührung gebracht u. dadurch das Einschmelzen beschleunigt. Außerdem wird ein Anbacken der Späne am Rohr verhütet. Die Beschickungsgeschwindigkeit wird so geregelt, daß die Verunreinigungen der Späne während des Rohrdurchganges verflüchtigt werden. (A. P. 2 300 141 vom 25/7. 1940, ausg. 27/10. 1942.)

GEISSLER. 6443

**Lucio F. Mondolfo**, Chicago, Ill., V. St. A., *Entfernung von Silicium aus Aluminium oder seinen Legierungen*. Der Schmelze wird Mg in einer Menge zugesetzt, daß Si als  $Mg_2Si$  gebunden wird u. die verbleibende Al-Legierung mindestens 60 (%) Mg enthält, worauf man die Schmelze längere Zeit bei einer Temp. abstehen läßt, bei der Si als festes Silicid ausfällt, während die Al-Mg-Legierung fl. bleibt. Beispiel: Einer Al-Legierungsschmelze mit hohem Si-Geh. wurden Mg in einer Menge zugesetzt, daß die neue Schmelze 20 Al, 70 Mg, 9 Si u. 1 Fe enthielt. Diese wurde auf 900° erhitzt u. dann 1 Stde. bei 500—600° stehen gelassen. Die aufschwimmende Schmelze enthielt 30,98 Al, 0,08 Si, 0,02 Fe, 68,92 Mg. (A. P. 2 362 147 vom 9/2. 1944, ausg. 7/11. 1944.)

GEISSLER. 6443

**Wieland-Werke A. G.**, Deutschland, *Aluminium-Legierung* besteht aus 0,2—2(%) Mg, 0,3 bis < 3 Si, 0,2—2 Mn, 0,5—3 Cu, Rest Al. Mn kann bis zur Hälfte durch V oder Cr ersetzt sein. Außerdem kann die Legierung bis zu 3 Ni, Co oder Zn enthalten. Sie bleibt feinkörnig selbst nach wiederholter krit. Verformung u. anschließendem Lösungsglühn. Nach dem Abschrecken ist sie bei gewöhnlicher oder höherer Temp. (120—225°) vergütbar. Sie ist gut verformbar (Mn ermöglicht die Kaltziehbarkeit) u. besitzt gute mechan. Eigg. u. hohe Korrosionsbeständigkeit. (F. P. 905 616 vom 3/7. 1944, ausg. 10/12. 1945. D. Prior. 23/12. 1942.)

GEISSLER. 6443

**Vereinigte Leichtmetall-Werke G. m. b. H.**, Deutschland, *Aluminium-Legierung*. Die Legierung enthält 6—16(%) Mg, 0,2—1,5 Cr, gegebenenfalls bis 0,5 Ti u. Al als Rest. Sie besitzt auch nach dem Anlassen u. im gekneteten Zustand hohe Korrosionsbeständigkeit. (F. P. 901 718 vom 2/2. 1944, ausg. 3/8. 1945.)

GEISSLER. 6443

**Vereinigte Aluminium-Werke A. G.**, Deutschland, *Gewinnung von Aluminium-Silicium-Legierungen* durch Red. von in Stückform gebrachten Mischungen aus oxyd. Al-Verb. u. einem C-haltigen Reduktionsmittel im elektr. Ofen. Die zur Red. gelangende Beschickung besteht aus Briketts aus Tonerde, Quarzsand u. Steinkohlendruckextrakten. Die gegebenenfalls angefeuchtete Mischung ergibt Briketts, die man zur weiteren Verfestigung bei ca. 500° verkokeln kann. Bei Extraktionsprodd. mit hohem Geh. an flüchtigen Bestandteilen kann man einen Teil dieses Zusatzes durch Holzkohlenpulver oder dgl. ersetzen. Die Briketts ergeben eine Fe-freie Al-Si-Legierung. Bei sehr reinen Ausgangsstoffen kann man einen Teil des  $Al_2O_3$  durch Kaolin ersetzen. (F. P. 903 513 vom 18/4. 1944, ausg. 8/10. 1945. D. Prior. 27/1. 1943.)

GEISSLER. 6443

**National Smelting Co.**, Cleveland, übert. von: **Walter Bonsack**, South Euclid, O., V. St. A., *Aluminium-Legierungen*. Es handelt sich um Mg, Zn u. Si sowie Fe oder Cu oder beide Metalle enthaltende Legierungen mit hoher Dehnung u. Zugfestigkeit, die gut gieß- u. bearbeitbar sind u. die vergütet werden können. Sie können bei erhöhten Temp. verwendet werden, ohne daß ihre guten Eigg. wesentlich absinken. Nach anod. Behandlung besitzen sie bes. hohen Glanz. Ihre Zus. ist die folgende: 0,5—7 (%) Mg, 0,6—12 Zn, 0,15—1,5 Si, 0,2—1,5 Cu, Kornverfeinerungsmittel (I) u. Härtner (II) (A. P. 2 290 016), 0,5—7 Mg, 1,2—12 Zn, <1,5 Si, 0,4—2 Fe, I u. II (A. P. 2 290 017), 0,5—7 Mg, 1,2 bis 7,2 Zn, 0,15—1,5 Si, 0,2—1,5 Cu, 0,4—2 Fe, II (A. P. 2 290 018), 0,5—7 Mg, 1,2—12 Zn, <1,5 Si, I u. II (A. P. 2 290 019), 0,5—7 Mg, 0,6—7,2 Zn, <1,5 Si, 0,2—1,5 Cu (A. P. 2 290 020), 0,5—7 Mg, 1,2—12 Zn, 0,15—1,5 Si, 0,4—2 Fe (A. P. 2 290 021), 0,5—7 Mg, 0,6—12 Zn, <1,5 Si, 0,2—1,5 Cu, 0,4—2 Fe, I u. II (A. P. 2 290 022), 0,5—7 Mg, 0,6 bis 9 Zn, <1,5 Si, 0,1—1,5 Fe, 0,05—1,5 Mn, 0,05—1,5 Cr, I (A. P. 2 290 023), 0,5—7 Mg, 0,6—9 Zn, <1,5 Si, 0,1—1,5 Fe, 0,05—1,5 Mn, 0,05—1,5 Cr, 0,05—1,5 Ni, I (A. P. 2 290 024), 0,4—7 Mg, 0,6—7,2 Zn, <1,5 Si, 0,1—1,5 Cu, 0,1—1,5 Fe, 0,05—1,5 Mn, 0,05—1,5 Cr, I (A. P. 2 290 025), 0,4—7 Mg, 0,6—7,2 Zn, <1,5 Si, 0,1—1,5 Cu, 0,1 bis 1,5 Fe, 0,05—1,5 Mn, 0,05—1,5 Cr, 0,05—1,5 Ni, I (A. P. 2 290 026). In den Legierungen treten Mg u. Zn mit Al zu der Verb.  $Al_3Mg_2Zn_6$  bzw.  $Al_2Mg_3Zn_3$  zusammen, von der 2—20, vorzugsweise 3—15 (%) vorhanden sein sollen. Die Verb., von der bei Raumtemp. bis 2 lösl. ist, bedingt die Vergütbarkeit der Legierung sowie ihre hohe Festigkeit u. Geschmeidigkeit. Mit erhöhtem Geh. an der Verb. wird die Gießbarkeit gesteigert. In Legierungen, die verformt werden sollen, sieht man 2—8% der Verb. vor. Der Zn-Geh. soll nicht höher sein, als zur Verbindungsldg. benötigt wird. Das Si verbindet sich mit Mg zu  $Mg_2Si$ . Das nicht an Si gebundene Mg soll 35—45% des Zn-Geh. betragen. Ein höherer Si-Geh. verbessert die Gießigenschaften. Cu ist bes. erwünscht in Legierungen, die vergütet werden sollen. Fe steigert Härte u. Festigkeit bei nur mäßiger Verminderung der Geschmeidigkeit. Als I kommen B, Zr, W, Mo, V, Ti, Nb oder Ta in Frage, die im allg. einzeln in Mengen von 0,01—0,5, zu mehreren in einer Gesamtmenge von 0,05—0,5

vorhanden sein sollen, als II Ni, Mn oder Cr. In den Legierungen nach A. PP. 2 290 016 bis 2 290 022 sind nur Einzelelemente als härtende Zusätze vorgesehen, während nach den folgenden A. PP. bestimmte Kombinationen in Frage kommen. (A. PP. 2 290 016, 2 290 017, 2 290 018, 2 290 019, 2 290 020, 2 290 021, 2 290 022, 2 290 023, 2 290 024, 2 290 025 u. 2 290 026 vom 17/4. 1941, ausg. 14/7. 1942.) GEISSLER, 6443

**Aluminum Co. of America**, Pittsburgh, übert. von: **Philip T. Stroup**, New Kensington, Pa., V. St. A., *Kupferfreie Aluminium-Knetlegierung* besteht aus 0,25—10 (%) Mg, 0,01—1 Zr, gegebenenfalls 0,05—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 von bis zu 4, u. Al als Rest. Durch den Zr-Zusatz wird die Rekristallisationstemp. der Legierung beträchtlich erhöht, so daß sie nach einer Kaltverarbeitg., ohne zu entärten, bei höherer Temp. gegläht werden kann. Ebenso können Bleche oder Platten aus der Legierung bei höherer Temp. verformt werden, ohne daß sie rekristallisieren u. ihre guten Festigkeitseigg. einbüßen. (A. P. 2 245 166 vom 23/8. 1939, ausg. 10/6. 1941.) GEISSLER, 6443

**Aluminiumwerke Nürnberg G. m. b. H.**, Deutschland, *Aluminium-Legierung für Lager*, Kolben u. a. Maschinenteile, die gute Gleiteigg. besitzen müssen, besteht aus 3—10 Mg, 0,5—3 Si, 0,1—1 Cu, Ni oder Co, einzeln oder zu mehreren, Rest Al. Zur Verbesserung der mechan. Eigg., bes. der Warmfestigkeit, kann die Legierung außerdem bis 0,5 Mn u. zur Kornverfeinerung bis 0,5 Ti enthalten. Die Legierungen können im Guß- u. Knetzustand verwendet werden. Man kann aus ihnen Kolben durch Pressen herstellen. Durch Glühen bei ca. 550°, Abschrecken u. Anlassen bei ca. 240° werden sie vergütet. Gegenüber den bisher üblichen Si-reichen Al-Kolbenlegierungen besitzen sie bessere Gleiteigg., bes. beim Ausbleiben der Ölschmierung. Infolge ihres tieferen F. u. ihrer geringeren spezif. Wärme lassen sie sich besser schmelzen u. gießen. Außerdem sind sie besser bearbeitbar u. haben eine höhere Wärmeleitfähigkeit. (F. P. 895 092 vom 31/5. 1943, ausg. 15/1. 1945. D. Prior. 8/4. 1942.) GEISSLER, 6443

**Vereinigte Leichtmetall-Werke, G. m. b. H.** Deutschland, *Wärmebehandlung von gekneteten Leichtmetall-Legierungen*, vorzugsweise Strangpreßteilen. Die Teile werden in einem auf Homogenisierungstemp. gehaltenen Salzbad während einer Zeitdauer belassen, die nur einen Bruchteil der bisher üblichen beträgt (zwischen wenigen Sek. u. 10 Min.), worauf in üblicher Weise abgeschreckt wird. Man vermeidet Grobkornbildung. (F. P. 906 236 vom 2/8. 1944, ausg. 27/12. 1945. D. Prior. 12/3. 1943.) GEISSLER, 6443

**Walther H. Duisberg**, New York, N. Y., V. St. A., übert. von: **Josef Martin Michel**, Bitterfeld, *Salpeterschmelzbäder zur Wärmebehandlung von Metallen*, bes. Leichtmetallen. Um einer Zers. der Nitrats in Nitrit u. dem weiteren Abbau in freies Alkali u. N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entgegenzuwirken, was zu einem Angriff auf das Glühgut u. einer Bldg. von unlösl. Reaktionsprodd. führt, die als Schlamm zu Boden sinken, setzt man dem Bad von vornherein ein Nitrit in einer Menge zu, die etwas größer ist, als dem Nitrat-Nitrit-Gleichgewicht bei der Glühtemp. entspricht. Durch diesen Zusatz wird gleichzeitig die Dünflüssigkeit der Schmelze erhöht. Der Nitritzers. kann man durch Zusatz von freiem Alkali (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) entgegenwirken. Einen Angriff des Alkalis auf das Glühgut verhindert man durch Zusatz eines Passivierungsmittels (Alkalimonochromate, -wolframate, -vanadate oder wenig lösl. Chromate, z. B. von Erdalkalimetallen oder Zn). (A. P. 2 245 155 vom 22/6. 1939, ausg. 10/6. 1941. D. Prior. 27/6. 1938.) GEISSLER, 6443

**Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler**, Deutschland, *Nitrat-schmelzen zur Wärmebehandlung von Aluminium-Legierungen*. Zur Aufrechterhaltung der Wirksamkeit der Nitrate oder Nitrite oder beide enthaltenden Bäder setzt man diesen TiO<sub>2</sub> oder ZrO<sub>2</sub> oder beide zu, u. zwar entweder in Pulverform dem Bad unmittelbar oder in Form von Granalien in einem Metallkorb oder dgl. eingeschlossen, den man in die Schmelze einhängt. Der durch Absorption von Alkalioxyden unwirksam gewordene Zusatz wird durch Waschen mit Säure oder Kochen in W. regeneriert. (F. P. 905 033 vom 13/6. 1944, ausg. 22/11. 1945. D. Prior. 10/6. 1943.) GEISSLER, 6443

**Karl Schmidt G. m. b. H.**, Deutschland, *Wärmebehandlung von Aluminium-Kolbenlegierungen*. Um bei Kolben aus Al-Si- oder Al-Cu-Ni-Legierungen sowohl hohe dynam. u. stat. Festigkeit als auch hohe Volumen- u. Formbeständigkeit bei den zwischen 220 u. 280° liegenden Arbeitstemp. zu erzielen, läßt man die Legierungen nach einem Lösungsglühen bei 440—490° u. Abschrecken bei ca. 200° oder höherer Temp. an. (F. P. 895 272 vom 8/6. 1943, ausg. 19/1. 1945. D. Prior. 6/5. 1942.) GEISSLER, 6443

**Vereinigte Leichtmetall-Werke G. m. b. H.**, Deutschland, *Herstellung von Blechen, Nietten und dergleichen aus Leichtmetall-Legierungen*. Zur Vermeidung der Grobkornbldg., bes. bei Tiefziehblechen, werden die Legierungen, zum mindesten nach dem letzten Glühen, bei einer Temp. gewalzt, die eine bestimmte, von der Zus. abhängige Mindesttemp. nicht unterschreiten darf. Bei manganhaltigen Al-Cu-Mg-Legierungen liegt diese Temp. z. B. bei ca. 150°. Mn-freie oder Mn-arme Legierungen dieses Typs müssen bei

höherer Temp. gewalzt werden, Legierungen mit 3—4(%) Cu, 0,5—1,5 Mg, 0—0,8 Mn, ferner Fe- u. Si-Verunreinigungen, Rest Al, z. B. bei 250°, vorzugsweise 300—350° (F. P. 905 339 vom 23/6. 1944, ausg. 30/11. 1945. D. Prior. 1/3. 1943.) GEISSLER. 6443

**Aluminum Co. of America**, Pittsburgh, übert. von: **Mike A. Miller**, New Kensington, Pa., V. St. A., *Harzlöten*, bes. von Al u. Al-Legierungen nach dem Tauchlötverfahren. Dem in einem Behälter aus Ni oder einer Ni-Legierung enthaltenen u. vorwiegend aus Alkali- oder Erdalkalifluoriden u. -chloriden bestehenden Flußmittelbad werden 0,5 bis 10 Gew.-% Ni oder einer Ni-Legierung (Monel-Metall, Al-Ni-Legierung usw.) als Pulver oder Feinspäne zugesetzt, vorzugsweise in Form einer entsprechend dosierten Flußmittel-Ni-Pulver-Mischung. Bei Verwendung von feinem Ni-Pulver genügt ein Zusatz von 0,5—1%, bei größeren Ni-Teilchen ein solcher von 2,5%. — Wesentliche Verminderung des chem. Flußmittelangriffes auf Behälter u. Hilfsvorr. ohne Beeinträchtigung des Lötvorganges. (A. P. 2 403 109 vom 25/3. 1943, ausg. 2/7. 1946.) WÜRZ. 6505

**Westinghouse Electric Corp.**, Pittsburgh, Pa., übert. von: **Glenn G. Richards**, Forest Hills, Pa., V. St. A., *Elektrode zum Widerstandsschweißen und Harzlöten*. Zur Steigerung der Lebensdauer der aus W, Mo oder einer W-Cu-Legierung bestehenden Spitze vergrößert man den Elektrodendurchmesser u. verkleinert die Stirnfläche der Spitze durch Anbringung von Vertiefungen (Löcher, Rillen) um 20—50%. Durch die Vergrößerung des Querschnitts bleibt die Elektrode verhältnismäßig kühl, wodurch die Lebensdauer beträchtlich erhöht wird (von 8 bis auf ca. 72 Stunden). Außerdem wird die Schweißdauer abgekürzt. (A. P. 2 379 187 vom 11/12. 1943, ausg. 26/6. 1945.) GEISSLER. 6507

\* **O. & F. Co. Proprietary Ltd.**, *Schweißelektroden*. Eine Lichtbogenschweißelektrode für das Schweißen von austenit. Cr-Ni-Stählen besteht aus einem weichen Stahldraht als Kern u. einem Überzug, der 15—30(%) Ni, 20—60 Cr, 4—10 Ferrosilicium, 3 bis 8 Ferromolybdän u. 4—10 Ferromangan enthält. (E. P. 576 523, ausg. 9/4. 1946.) HAUG. 6507

\* **Edward J. Clarke und Murex Welding Processes Ltd.**, *Schweißstäbe aus Eisen* zum Schweißen legierter Stähle werden hergestellt durch Sintern eines Gemisches aus Metallpulvern, die ein Hydrid der Metalle Cr, Al, Ti u. oder V enthalten. Die Metallhydride zerfallen bei erhöhter Temp. in das Metall u. freien H, so daß während des Sinterns oder Schweißens das Metall als Pulver u. in hochakt. Form infolge der Abwesenheit irgendeines Oxydfilmes erhalten wird. (E. P. 573 595, ausg. 28/11. 1945.) HABEL. 6507

**Sealtest Inc.**, übert. von: **Samuel M. Weisberg und Irvina Levin**, Baltimore, Md., V. St. A., *Elektrolytisches Polieren von Metallen*. Als Elektrolyt wird eine Lsg. benutzt, die ca. 50 (Gewichtsteile) 100%ig. Milchsäure, 177 85%ig.  $H_2PO_4$  u. 40 95—100%ig.  $H_2SO_4$  enthält. Es können auch Meta-, Pyro-, Hypo- u. substituierte Phosphorsäuren dazu verwendet werden. Mit den Lsgg. können alle Metalle, auch Edelmetalle, mit einer glänzenden harten Oberfläche versehen werden, wenn man sie als Anode schaltet u. Stromdichte, Spannung, Temp. u. Einwirkungszeit je nach der gewünschten Oberfläche regelt. Rostfreien Stahl behandelt man z. B. 20 Min. lang bei 160—200° F (71—93° C) u. 0,5—2,0 Amp/sq. in. (0,08—0,3 Amp/cm<sup>2</sup>) mit einer Lsg., die 15—40% (100%ig.) Milchsäure, 5—30% 100%ig.  $H_2SO_4$ , 35—60%  $H_3PO_4$  u. 2—20% W. enthält. (A. P. 2 386 078 vom 4/12. 1941, ausg. 2/10. 1945.) KALIX. 6513

**John E. Millen**, Cleveland, O., V. St. A., *Oberflächenbehandlung von Stahl*. Stahldraht oder Blech mit einer Oberflächenschicht von  $Fe_3O_4$ , das noch kalt gezogen werden soll, wird zuerst 5 Min. bei 160° F (71° C) in eine Lsg. getaucht (oder damit besprüht), die auf 1 gal. 2 ozs. (15 g/Liter) wasserlös., alkal. reagierende Stoffe, z. B. NaOH, KOH,  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $Na_3PO_4$ , Na- oder K-Silicat oder Borax enthält. Man kann auch so verfahren, daß man den Stahl auf 600° F (315° C) erhitzt u. einige Sek. in die auf n. Temp. gehaltene Lsg. eintaucht. Nach dem Trocknen der Lsg. erhält die Oberfläche noch einen dünnen Kalküberzug, der als Gleitmittel beim Drahtziehen wirkt u. das  $Fe_3O_4$  vor mechan. Verletzungen schützt, wenn die mechan. Bearbeitung nicht zu kräftig auf die Oberfläche einwirkt. Außerdem wird dadurch der Korrosions- u. Oxydationswiderstand verbessert. (A. P. 2 369 596 vom 5/11. 1943, ausg. 13/2. 1945.) KALIX. 6513

**Himmel Brothers Co.**, Hamden, Conn., übert. von: **Folsom E. Drummond**, Metuchen, N. J., und **David E. Benek**, Dayton, O., V. St. A., *Elektrolytisches Polieren von rostfreiem Stahl*. Papierdünne Streifen von rostfreiem Stahl werden mit einem gutleitenden Material verstärkt u. anod. mit einem Elektrolyten behandelt, der 5—15%  $Fe_2(SO_4)_3$  + 1—5% HF enthält oder eine gesätt. Lsg. von  $K_2Cr_2O_7$  + 10% Phosphorsäure darstellt oder eine gesätt. Lsg. von  $K_2Cr_2O_7$  +  $H_2SO_4$  + 5—25 Vol.-% eines sulfonierten hochmol. Alkohols (Stearyl-, Lauryl- oder Cetylalkohol). Während der Elektrolyse laufen die Metallstreifen über Rollen, die als Anode dienen, u. zugleich durch Röhren aus Cu oder Pb, die die Kathoden darstellen. Man arbeitet dabei mit 6—12 V Spannung, einer Stromdichte von 200—500 Amp/sq.in. (21,5—54 Amp/dm<sup>2</sup>) u. einer Temp. von 150° F (65,6° C). — 6 Abb.

der Apparat. (A. P. 2 378 002 vom 20/12. 1940, ausg. 12/6. 1945.) KALIX. 6513

\* W. J. Lainer, *Elektrolytisches Polieren von Kupfer*. Cu u. Cu-Legierungen können elektrolyt. mit einer hochglänzenden Oberfläche versehen werden, wenn man sie in einer  $H_3PO_4$ -Lsg. von der D. 1,25—1,70 bei n. Temp. u. bei 1,25—1,90 Volt Badspannung behandelt. (Russ. P. 67 239, ausg. 31/10. 1946.) KALIX. 6513

\* Western Electric Co., Inc., übert. von: Kenneth M. Huston, *Elektrolytische Verbleibung*. Ein als Kathode ausgebildeter Metallstreifen wird rasch in einem Elektrolyten hin- u. herbewegt, der in 1 gal. (3,78 Liter) W. 30—38 oz. (850—1077 g) Pb-Fluorsilicat, 8—12 oz. (226—330 g) freie Kieselfluorwasserstoffsäure u. 1,3 oz. (36,7 g) Gelatine enthält. An der Kathode soll dabei eine Stromdichte von 200—500 Amp/sq. ft. (21,5 bis 53,8 Amp/dm<sup>2</sup>) herrschen, u. das Bad soll stets mehr als 25 oz. (769 g) Pb auf 1 gal. enthalten. (Can. P. 431 428, ausg. 20/11. 1945.) KALIX. 6517

\* Verwaltungsges. der Werkzeugmaschinenfabrik Oerlikon, *Anode für Hartverchromungsbäder* besteht aus Fe mit einem durch Spritzen aufgetragenen Pb-Überzug. Vor Weichbleianoden besteht der Vorteil der größeren Steifigkeit. (Schwz. P. 231 905, ausg. 17/7. 1944.) GRISSLER. 6519

Indiana Steel & Wire Co., Muncie, übert. von: Frank F. Fowle, Winnetka, Ill., und Frederick M. Crapo, Muncie, Ind., V. St. A., *Galvanisch verzinkter Wechselstromleitungsdraht*. Der aus warmgewalzten Stangen gezogene Grobdraht aus untereutektoidem C-Stahl mit 0,25—0,85(%) C, bis 0,3 Mn u. einem Gesamt-Si-P-Geh. über 0,05, wobei der Si-Geh. 0,25 u. der P-Geh. 0,12 nicht überschreiten soll, erhält durch Pb- oder Salzbadpatentierung bei 700—935° F (ca. 370—500°C) einsorbit. Gefüge u. wird dann auf Endmaß kaltgezogen. Um die Duktilität u. Dehnung zu erhöhen, wird der Draht im Bereich unterhalb der krit. Temp. auf 825—1075° F (440—580°C) erhitzt, zweckmäßig im Pb- oder Salzbad. Der Draht wird dann in Luft abgekühlt u. galvan. verzinkt. — Die Dehnung wird von 1—2 auf 4—8% erhöht. (A. P. 2 283 868 vom 11/5. 1938, ausg. 19/5. 1942.) WÜRZ. 6523

## IX. Organische Industrie.

Aluminium Plant & Vessel Co. Ltd., England, *Destillation von komplexen Gemischen*. Will man Aceton (I) aus seinem Gemisch mit Methylalkohol (II) trennen, so dest. man dieses zusammen mit einem Gemisch von paraffin. u. aromat. KW-stoffen. Dabei erhält man ein Destillat, das ziemlich alles I u. die Paraffine enthält, während sich fast der gesamte II u. die Aromaten in dem unteren Teil der Destillationskolonne vorfinden. I kann nun von den Paraffinen durch Waschen mit W., Dekantieren u. Rektifizieren isoliert werden; II wird in ähnlicher Weise von den Aromaten getrennt. Umgekehrt können Gemische von Paraffinen u. Aromaten durch Dest. mit einem I-II-Gemisch u. entsprechende Weiterbehandlung zerlegt werden. Das Verf. kann kontinuierlich betrieben werden u. das I-II-Gemisch W. (mehr als sein eigenes Vol.) enthalten. In diesem Falle kann man in der Kolonne eine Zone schaffen, in der sich ziemlich der gesamte II befindet; er erscheint also weder im Destillat noch im Rückfluß in wesentlichen Mengen u. die zirkulierende Schlepplg. verarmt kontinuierlich an II. Soll Holzgeist zerlegt werden, so führt man ihn der Kolonne als wss. Lsg. zu u. leitet die Paraffine u. Aromaten unmittelbar nach der Dekantation wieder in die Kolonne ein. Die Trennung der beiden KW-stoffarten kann umgekehrt mit einer begrenzten Menge eines wss. I-II-Gemisches ausgeführt werden. — Beispiele für die Zerlegung von KW-stoffgemischen aus Rohbenzol, aus therm. reformiertem Erdöl, usw. — Vorrichtung. (F. P. 911 191 vom 31/5. 1945, ausg. 1/7. 1946. E. Prior. 19/3. 1943.) DONLE. 6561

Schaffgotsch Benzin G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung von Sulfonsäuren*. Gemäß Hauptpatent F. P. 901 555 (C. 1946. I. 2328) werden aliph. oder cycloaliph. KW-stoffe gleichzeitig mit  $SO_2$  u.  $O_2$  oder Luft unter Aktivierung durch geringe Mengen Halogen umgesetzt. Diese Arbeitsweise wird nun auch auf funktionelle Deriv. von aliph. oder cycloaliph. KW-stoffen, wie *Alkohole, Äther, Ester, Halogen- oder N-Deriv.*, ausgedehnt. Z. B. setzt man Propanol mit einem Gasgemisch aus 2 (Teilen)  $SO_2$ , 1 Luft u. 0,1  $Cl_2$  um. Weiter wird die Sulfonierung von Prodd. der FISCHER-TROPSCH-Synth., von *Amylacetat* u. von *Methyläthylacetat* beschrieben. (F. P. 53 488 vom 28/1. 1944, ausg. 11/1. 1946. D. Prior. 10/8. 1943. Zusatz zu F. P. 901 555.) J. SCHMIDT. 6567

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Abscheidung von nicht sulfonierten Anteilen aus Sulfonierungsgemischen*. Man neutralisiert die Gemische in Abwesenheit von W. oder in Ggw. nur geringer Mengen von W. mit organ. Basen, die bei n. oder mäßig erhöhter Temp. fl. Sulfonate bilden u. in denen diese Sulfonate sich nicht lösen (*Triäthyl-, Tripropylamin, Dimethylcyclohexylamin* usw.). Hierbei entstehen ohne Emulsionsbildung 2 Schichten, deren obere sich aus den unsulfonierten Bestandteilen u. dem Überschuß an Base zusammensetzt, während die untere das Sulfonat u. etwas freie Base enthält. Bilden

sich während der Sulfonierung, z. B. von Olefinen, auch Dialkylsulfate, so kann man diese mit Hilfe der Base durch Erhitzen in Ggw. von etwas W. leicht in Monoalkylsulfate überführen. Die beiden Schichten werden voneinander getrennt u. aufgearbeitet. — Z. B. sulfoniert man mit 175 (Teilen) konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein Spaltungsolefingemisch (JZ. 118), das bei 250—320° siedet, neutralisiert es, indem man es unter Kühlung langsam in 370 Triäthylamin (I) (90%ig) eingießt, rührt das Gemisch bei 80° zur Zerstörung der Dialkylsulfate, gibt weitere 200 I zu, zerlegt die obere Schicht durch Dest., gibt zu der unteren 240 wss. NaOH (50%ig) u. dest. I u. W. ab. — Weitere Beispiele, u. a. für die Zerlegung eines mit ClSO<sub>3</sub>H gewonnenen Gemisches aus der hydrierten Fraktion der aus der Paraffinoxidation stammenden unverseifbaren Anteile. (F. P. 897 799 vom 3/9. 1943, ausg. 30/3. 1945. D. Prior. 3/7. 1942.)

DONLE, 6567

**Universal Oil Products Co.**, Delaware, übert. von: **Louis Schmerling**, Chicago, Ill., V. St. A., *Alkylierung von aromatischen Verbindungen*. Die Alkylierung von arom. KW-Stoffen mit Olefinen wird mit einer Lsg. von AlCl<sub>3</sub> in einem Nitroparaffin bei Temp. von -10° bis 100° u. bei gewöhnlichem Druck bis zu Drucken von 100 at durchgeführt. — Kühlt man 4 (Gewichtsteile) AlCl<sub>3</sub> in 5,7 CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> u. 55 Bzl. auf 0° u. behandelt 2,5 Std. lang mit 12 Propen (die Temp. steigt dabei bis 40°), so erhält man 20 Monoisopropyl- u. 8 Diisopropylbenzol sowie 2,5 höher substituierte Derivate. 1 AlCl<sub>3</sub>, 2,3 CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, 80 Bzl. u. 15 Propen ergeben bei 30—40° 26 Monoisopropyl- u. 10 Diisopropylbenzol sowie 5 höher substituierte Derivate. Wenn man 8 AlCl<sub>3</sub>, 10 CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, 80 Bzl. u. 3 HCl bis 40 at Druck mit C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> behandelt, die Temp. 1 Std. bei 25°, 4 Std. bei 40° u. 3 Std. bei 65° hält, so werden 12 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> erhalten. — Die Rk. von Bzl. u. Propen in C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> oder (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHNO<sub>2</sub> wird beschrieben. — 32 Diisobuten ergeben 4,5 tert. Butylbenzol. Aus *Naphthalin* u. *Dibenzyl* erhält man mit Propen in CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> propylierte Derivate. (A. P. 2 385 303 vom 25/6. 1941, ausg. 18/9. 1945.)

M. F. MÜLLER, 6579

**Zellwolle- & Kunstseide-Ring G. m. b. H.**, Deutschland, *Dehydrierende Kondensation organischer Verbindungen*. Die Kondensation von arom. u. alkylsubstituierten arom. Verb., sowie von Benzoinverb. einerseits mit aliph. Verb. andererseits oder auch von alkylierten Aromaten bzw. Benzoinverb. unter sich vollzieht sich unter Verwendung von Oxydationsmitteln, wie MeMnO<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, bei erhöhter Temp., vorzugsweise in kochendem Essigsäureanhydrid. (F. P. 890 685 vom 2/2. 1943, ausg. 15/2. 1944. D. Prior. 6/2. 1942.)

PROBST, 6581

**Dr. Alexander Wacker Ges. für elektrochem. Industrie GmbH.**, München, Deutschland, *1,1,2,2,3,3,4,4-Octachlorbutan* (I). 450 (g) des z. B. durch HCl-Abspaltung aus Hexachlorbutan (F. 107°) erhältlichen *1,2,3,4-Tetrachlorbutadiens* (H) werden unter Rühren u. Kühlen bzw. Aufheizen bei 30—50° in Ggw. von 15 SbCl<sub>5</sub> bis zur Aufnahme von 284 (= 63 Gew.-%) chloriert, überschüssiges Cl<sub>2</sub> durch N<sub>2</sub>-Durchblasen entfernt u. nach Waschen u. Trocknen das Reaktionsprod. im Vakuum fraktioniert. Aus 650 Rohprod.: 120 fl. Vorlauf, 35 krist. *1,1,2,3,4,4-Hexachlorbuten-2* u. 450 I, Kp.<sub>15</sub> 150°. (Schwz. P. 240 220 vom 17/10. 1944, ausg. 1/4. 1946. D. Prior. 18/10. 1943.)

MÜLLER-MEININGEN, H 510

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, und **Arthur Ernest Wilder Smith**, Northon Hall, The Green, Norton-on-Tees, County Durham, England, *Herstellung von 1,2-Dinitroäthan* (I). Man setzt N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mit Äthylen (II) unterhalb der krit. Temp. von N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bei n. oder erhöhtem Druck mit der Maßgabe um, daß N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in fl. Phase zur Anwendung kommt. Zwecks Erzielung guter Ausbeuten ist wesentlich, daß das N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> frei von HNO<sub>3</sub> oder Verb. ist, die HNO<sub>3</sub> unter den Reaktionsbedingungen liefern; ebenso soll II frei von Olefinen u. Alkoholen sein. Leitet man z. B. einen feinverteilten II-Strom in N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, das durch Dest. im O<sub>2</sub>-Strom über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gereinigt ist u. in einem Eisbad auf 0° gekühlt wird, unterbricht das Einleiten, wenn 30% der theoret. Menge an II absorbiert sind, u. verdampft das überschüssige N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, gießt das hinterbleibende hellbraune Öl in Eiswasser u. bringt es durch Reiben zum Kristallisieren, filtriert die Kristalle ab u. kristallisiert sie aus Bzl.-PAe.-Gemisch um, so erhält man I in Form weißer Kristalle vom F. 39—40° u. Mol.-Gew. 118 ± 3 (in Eisessig). Die Lsg. von I in Alkali liefert nach Zusatz von NaNO<sub>2</sub> u. Ansäuern mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine blutrote Färbung, was die Anwesenheit von prim. NO<sub>2</sub>-Gruppen beweist. Daß beide N-Atome im Mol. in Form von NO<sub>2</sub>-Gruppen gebunden sind, geht daraus hervor, daß I bei der Hydrolyse mit konz. HCl im Bombenrohr bei 150° in 87%ig. Ausbeute Hydroxylamin liefert. Hieraus folgt, daß die in J. russ. physik.-chem. Ges. 49. 297 beschriebene Verb. (grünstichig gelbes Öl, Kp.<sub>6</sub> 94—96°) nicht, wie dort behauptet, die Zus. I hat. (E. P. 572 949 vom 21/3. 1941, ausg. 31/10. 1945.)

STARGARD, H 510

**Shell Development Co.**, San Francisco, Calif., übert. von: **Mott Souders jr.**, Piedmont, Calif., V. St. A., *Trennung von Olefinen und Butan*. Olefine (I) mit 4 C-Atomen werden von Butan (II) getrennt, indem man die Mischung mit einer wss. Lsg. von Aceton (a) zu-



sammenbringt, u. zwar wird die gasförmige Mischung im Gegenstrom mit 75—90%ig. a behandelt. Alles gelöste II wird durch Erhitzen der Lsg. in dem unteren Teil der Kolonne abgetrieben. Die I werden aus dem Lösungsm. durch Erhitzen in einer Abtreibkolonne abgetrieben, u. das von I befreite Lösungsm. am Boden des Abtreibers abgezogen. Die Dämpfe aus der Extraktionskolonne bestehen aus II u. a u. bilden kondensiert 2 Schichten. Jede Schicht enthält II u. a, aber die untere Schicht ist reicher an a als die obere. Bestimmte Mengen der oberen Schicht werden der Extraktionskolonne oben als Rückfluß zurückgegeben. Die untere Schicht wird mit W. gewaschen, um a aus dem II herauszulösen, u. das verd. a wird auf die ursprüngliche Stärke konzentriert. Um sicher zu gehen, daß I sich im Lösungsm. nicht ansammelt, wird ein Teil des regenerierten Lösungsm. aus dem I-Lösungsmittelabtreiber ebenfalls zur Wasserwaschkolonne der II-a-Lsg. gegeben. (A. P. 2 377 049 vom 3/11. 1942, ausg. 29/5. 1945.)<sup>1</sup> ROICK. H 520

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Vinylchlorid*. Das Einleiten von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, gegebenenfalls im Gemisch mit HCl-Gas, in eine konz. HCl-Lsg., die Leichtmetallsalze, wie ZnCl<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub>, SbCl<sub>3</sub> oder BiCl<sub>3</sub>, enthält, erfolgt in Ggw. von Hg- u./oder Cu-Salzen. Z. B. leitet man ein Gemisch von 38 Litern C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u. 38—40 Litern HCl-Gas bei 98—100° durch eine Lsg. von 600 g ZnCl<sub>2</sub>, 120 g CuCl<sub>2</sub> u. 120 g HgCl<sub>2</sub> in 2,1 kg konz. Salzsäure. Die Ausbeute an Vinylchlorid ist nahezu quantitativ. (F. P. 899 901 vom 19/11. 1943, ausg. 14/6. 1945. D. Prior. 19/7. 1939.) NOUVEL. H 520

**Donau-Chemie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von Perchloräthylen* durch therm. Spaltung von CCl<sub>4</sub> bei 500—1000° in Ggw. von Verb., die das frei werdende Cl<sub>2</sub> binden, nämlich Metalloxyden, H<sub>2</sub>, KW-stoffen u. Chloridrivv., wie CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>Cl, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, Di-, Trichloräthylen, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl, Tetrachloräthan, Propan, Propylen, Isopropylchlorid, Butan, Butylen usw. Bevorzugt werden solche Verb., die unter den Reaktionsbedingungen selbst Perchloräthylen bilden, also C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, Äthylen, u. a. mehr. — Anstatt CCl<sub>4</sub> durch indirekte Erhitzung zu zers., kann man ihn auch in eine Flamme einleiten (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u. dgl.). — Z. B. wird ein Dampfgemisch aus 350 (Gew.-Teilen) CCl<sub>4</sub> u. 380 Tetrachloräthan mit einer Verweilgeschwindigkeit von 1 Sek. durch ein auf 600° geheiztes Rohr geleitet. Man erhält 580 Kondensat, davon 500 Perchloräthylen. — Weitere Beispiele. (F. P. 902 769 vom 17/3. 1944, ausg. 12/9. 1945. Oe. Prior. 18/2. 1942.) DONLE. H 520

**Phillips Petroleum Co.**, Delaware, übert. von: Charles E. Ayres, Phillips, Tex., V. St. A., *1,3-Butadien aus Cyclohexan*. Durch Spalten von Cyclohexan (I) in Rohren aus Eisenmetall-Legierungen bei 1400° u. etwa Atmosphärendruck erhält man *1,3-Butadien* (II). Eine Reaktionszeit von 0,5 Sek. ist geeignet. Propan im Vol.-Verhältnis 4:1 dient als Verdünnungsmittel. 82% I enthaltendes Ausgangsmaterial gibt 6,4% II u. 17,6% unverändertes I, der Rest sind leichtere KW-stoffe. (A. P. 2 391 117 vom 7/5. 1943, ausg. 18/12. 1945.) M. F. MÜLLER. H 520

**Standard Oil Co.**, übert. von: Edmond L. D'Ouville und Alex G. Oblad, Chicago, Ill., V. St. A., *Butadien durch Pyrolyse von Diisopropyl*. Durch Pyrolyse von Diisopropyl (2,3-Dimethylbutan) bei einer Temp. von 650—900°, einer Reaktionszeit von 0,01 bis 10 Sek. u. einem Druck von 0,1—10 at wird *Butadien* erhalten. Zur Vermeidung einer Polymerisation u. von Nebenrkk. wird in Ggw. eines inerten Verdünnungsmittels, z. B. Wasserdampf, CO<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub>, erhitzt. (A. P. 2 376 961 vom 13/7. 1942, ausg. 29/5. 1945.) M. F. MÜLLER. H 520

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Entfernung von Diacetylen (I) aus Mischungen mit Vinylacetylen (II)*, bes. solchen, die überwiegend aus I u. II zusammengesetzt sind, dad. gek., daß die Mischungen der Einw. von HCl-Gas in Ggw. von Katalysatoren unter solchen Bedingungen ausgesetzt werden, daß II sich in Chlorbutadien (III) umwandelt. — Z. B. leitet man bei 90° ein durch Fraktionierung von Acetylen bei —80° erhaltenes Gemisch von I u. II (Mengenverhältnis 2:1) zusammen mit dem gleichen Vol. HCl-Gas durch Hg u. dann über Aktivkohle. Aus den Reaktionsgasen isoliert man durch Kühlen auf n. Temp. zunächst III u. dann nach dem Herauswaschen von HCl u. nach weiterer Abkühlung ein Gas, das zu 98% aus I besteht. (F. P. 901 761 vom 4/2. 1944, ausg. 6/8. 1945. D. Prior. 28/12. 1942.) DONLE. H 530

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Isolieren von Diacetylen (I) aus Gemischen, in denen es neben Vinylacetylen (II) enthalten ist*, durch Behandlung der Gemische in Ggw. von bas. wirkenden Stoffen u. gegebenenfalls unter Druck mit organ. Oxyderivv. bei solchen Temp., daß nur I umgewandelt wird u. II unverändert bleibt. — Z. B. leitet man im geschlossenen Kreislauf innerhalb 5 Std. in eine Lsg. von 25 Gewichtsteilen Na in 700 Vol. A. bei 65—70° 170 Vol. eines fl. Gemisches von I, II u. Butan (30:48:22). Aus dem abziehenden Gas u. den bei beginnender Dest. übergehenden Anteilen werden 103 Vol. *1-Äthoxybutin-3-en-(I)* (*Äthoxyvinylacetylen*) isoliert, was einer 75%ig. Ausbeute entspricht. Der Verlust wird durch Polymerisation verursacht. (F. P. 901 777 vom 7/2. 1944, ausg. 6/8. 1945. D. Prior. 6/1. 1943.) DONLE. H 530

**Union Oil Co. of California**, Los Angeles, Calif., übert. von: **Thomas F. Doumani**, Wilmington, Calif., V. St. A., *Herstellung ungesättigter aliphatischer Alkohole aus Olefinen*. Ungesätt. Ketone, wie sie durch Acetylierung von Olefinen erhältlich sind, liefern bei Hydrierung bei 30—70° u. 150—750 lbs/sq. in. Druck gesätt. Ketone, bei stärkerer Hydrierung, z. B. bei 150° mit Ni als Katalysator, gesätt. sek. Alkohole, die bei der Red. mit einem Al-Alkoxyd, z. B. mit Al-Isopropoxyd unter 100°, u. Hydrolyse des Reaktionsprod. ungesätt. sek. Alkohole ergeben. Es entsteht z. B. aus *Methyloctenylketon* (I) (herstellbar aus Diisobutylen u. Essigsäureanhydrid in Ggw. von ZnCl<sub>2</sub>, Kp.<sub>37</sub> 93,6°, D<sub>15,5</sub> 0,849, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4480) durch Hydrierung bei 30° unter 21 at Druck in Ggw. von Raney-Ni *Methylisobutylketon*, Kp.<sub>37,5</sub> 88,5—89,5°, D<sub>15,5</sub> 0,826, n<sub>D</sub><sup>27</sup> 1,4247, *Semicarbazon* F. 134 bis 135°. — Bei 155° u. 50 at Druck bildet sich aus *1,2,2,4-Trimethyl-6-oxoheptan*, Kp.<sub>25</sub> 91 bis 94,4°, D. 0,8265, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4313 u. bei 3std. Kochen mit Al-Isopropylat ein Gemisch aus *2,2,4-Trimethyl-6-oxo-3-hepten* u. *2,2,4-Trimethyl-6-oxo-4-hepten*, Kp.<sub>20</sub> des Gemisches 92 bis 92,5°, n<sub>D</sub><sup>27</sup> 1,4418, *Phenylurethan* F. 146—147°. Die Verb. u. Gemische werden als Lösungsm., Geruchsträger für Parfüme u. Zwischenprodd. für verschied. Synth. benutzt. (A. P. 2 394 848 vom 25/8. 1941, ausg. 12/2. 1946.)

KALIX. H 560

**Standard Oil Co. of Indiana**, Chicago, Ill., übert. von: **Arthur P. Lien**, Hammond, Ind., V. St. A., *Verätherungsverfahren*. Gasförm. Olefine werden unter Druck bei —30° bis +350° F mit Alkoholen in Ggw. eines Katalysators aus HF mit Zusatz von 0,1—50%, vorzugsweise 1—20% BF<sub>3</sub> umgesetzt. Als Ausgangsprod. verwendet man reine Olefine wie Äthylen, Propylen, Butylen, Amylen, Hexylen usw. oder Olefingemische aus Erdölspalt- u. Destillationsverf., ferner polymere u. halogenierte Olefine wie Methallylchlorid u. Chlorpropylen, als Alkoholkomponente ein- u. mehrwert. Alkohole wie Glycerin, Erythrit, Cellulose, bes. Äthylen u. Butylenglykol. Das mol. Mengenverhältnis von Olefin zu Alkohol soll bei der Rk. 1:1 bis 1:10 betragen. Man leitet z. B. 350 g Propylen in einen Autoklaven ein, in dem sich 368 g abs. A., 25 g HF u. 25 g BF<sub>3</sub> befinden u. erhitzt unter Rühren auf 210°, wobei die Rk. langsam einsetzt. Dann wird auf 300° F erhitzt, wobei der Druck allmählich von 730 auf 350 lbs/sq. in. sinkt. Das Reaktionsprod. besteht aus *Äthylisopropyläther*, Kp. 50—54°. (A. P. 2 399 126 vom 30/6. 1944, ausg. 23/4. 1946.)

KALIX. H 560

**Les Usines de Melle**, Saint-Léger-les-Melle, Frankreich, *Kontinuierliche Herstellung von Äther* durch Dehydratisierung von A. in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 120—135°, wobei der Wassergeh. der Reaktionsmischung durch die Beziehung H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + W. gegeben ist, entsprechend einem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Geh. von wenigstens 60 u. höchstens 80%. Mit einer 70%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhält man bei 130° u. bei Verwendung von 20% abs. A., bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung, die 6fache Gewichtsmenge Ae. der Reaktionsmischung. — Schemat. Zeichnung. (Schwz. P. 242 157 vom 13/1. 1944, ausg. 16/9. 1946. F. Prior, 26/3. 1943.)

KRAUSS. H 560

**I. G. Sakgeim** (Sackheim) und **A. W. Ssawinski**, UdSSR, *Verfahren zur Herstellung von Diäthyläther*. Die Herst. erfolgt durch Erhitzen von A.-Dämpfen auf 125—130° in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter gleichzeitigem Einführen von fl. A. in die Apparatur. 1 Zeichnung. (Russ. P. 65 044 vom 24/4. 1940, ausg. 31/8. 1945.)

R. RICHTER. H 560

**Universal Oil Products Co.**, Chicago, Ill., übert. von: **Carl B. Linn** und **Vladimir N. Ipatieff**, V. St. A., *Herstellung von aliphatischen Äthern* aus einem aliphat. Alkohol durch Rk. mit einem Alkylhalogenid in Ggw. von metall. Zn bei 75—150°. — Isopropylchlorid u. A. werden in Ggw. von Zn-Staub 3 Std. in einem Drehautoklaven bei 100° erhitzt. Dabei entsteht *Isopropyläthyläther*. (A. P. 2 332 467 vom 16/8. 1941, ausg. 19/10. 1943.)

M. F. MÜLLER. H 560

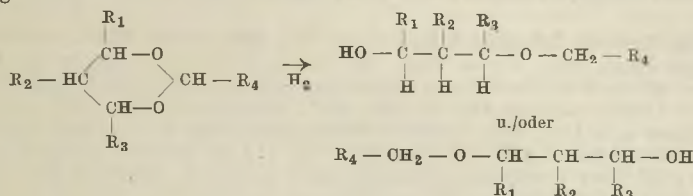
**Shell Development Co.**, San Francisco, Calif., übert. von: **Frederick F. Rust**, Berkeley, Calif., V. St. A., *Gewinnung von organischen Peroxyden*. Aus Mischungen von Di-(tert.-alkyl)-peroxyden, tert.-Alkylhydroperoxyden u./oder Alkylbromiden (erhältlich durch Behandeln von KW-stoffen, die ein tert. C-Atom enthalten, mit O<sub>2</sub> in Ggw. von HBr), werden die ersteren durch azeotrope Dest. mit W. u. einem gesätt. aliphat. oder alicycl. Alkohol, mit denen sie niedrigsd. ternäre Gemische bilden, entfernt. Bei weiterer Dest. gehen die tert.-Alkylhydroperoxyde in Form eines höhersd. azeotropen binären Gemisches mit W. über. Das Verf. eignet sich z. B. zur Gewinnung von *tert.-Butylperoxyd*. (A. P. 2 383 919 vom 23/5. 1944, ausg. 28/8. 1945.)

M. F. MÜLLER. H 560

**Solvay & Cie.**, Brüssel, Belgien, *Glykol* (I) erhält man durch Hydratation von Äthylenoxyd (II) in Ggw. einer organ. Säure, z. B. Trichloressigsäure (III), die sich bei einer Temp., die oberhalb der Temp. liegt, bei der man die Hydratation des II durchführt, zu flüchtigen Prodd. zers. läßt. — Man läßt 723 (g) II u. 2845 einer 14,6 III enthaltenden Lsg. bei 60° im Gegenstrom aufeinander einwirken u. erhitzt die so erhaltene Lsg., die 2558 W., 850 I, 140 Diäthylenglykol (IV), 10 Triäthylenglykol (V) u. 14,6 III enthält, auf 100°. Es entwickeln sich 3,9 CO<sub>2</sub>, 10,5 Chlf. u. Wasserdampf sowie Spuren von HCl, die durch

CaCO<sub>3</sub> neutralisiert werden. Man erhält nach der Dest. I u. als Rückstand IV u. V in den oben angegebenen Mengen sowie 0,15 CaCO<sub>3</sub>. (Schwz. P. 239 003 vom 15/10. 1943, ausg. 3/12. 1945. Belg. Prior. 24/12. 1942.)  
ROICK. H 570

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von Halbäthern von 1,3-Glykolen*. Man behandelt 1,3-Dioxan oder seine Alkylsubstitutionsprodd. bei erhöhter Temp. in Ggw. von Hydrierungskatalysatoren u. in Abwesenheit von verseifenden Mitteln mit H<sub>2</sub>, gemäß:



(R<sub>1</sub> bis R<sub>4</sub> bedeuten H-Atome oder Alkylreste). — Z. B. behandelt man bei 190° u. 180 at in Ggw. von Raney-Ni ein Gemisch von 200 (Teilen) 2,4-Dimethyl-1,3-dioxan (aus 1,3-Butylenglykol u. Acetaldehyd) u. 300 Cyclohexan, unterbricht die Hydrierung nach 20 Std. u. dest. das Gemisch. 1-Äthoxybutanol-(3), Kp. 162°; hieraus durch Behandlung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein Gemisch von Allylcarbinoläthyläther, Kp. 90°, u. Crotyläthyläther, Kp. 99°. — Aus 2-(2'-Oxypropyl)-4-methyl-1,3-dioxan (hergestellt aus 1,3-Butylenglykol u. Acetaldehyd) Dioxydibutyläther, Kp.<sub>0,98</sub> 110—120°. — Aus 2-Propyl-4-methyl-1,3-dioxan (hergestellt aus 1,3-Butylenglykol u. n-Butyraldehyd) Butoxybutanol. — Lösungsmittel, Zwischenprodukte. (F. P. 905 728 vom 8/7. 1944, ausg. 12/12. 1945. D. Prior. 30/12. 1942.)  
DONLE. H 570

**Usines Hongroises de Caoutchouc (Soc. An.)**, Ungarn, *Herstellung von zweiwertigen Alkoholen, besonders von Butylenglykol (I)*. Man unterwirft — gegebenenfalls gereinigtes — Aldol der Hydrierung, nachdem man es mit dem bei der Herst. von I durch Hydrierung u. Dest. anfallenden Gemisch, das außer Butylalkohol Äther und Ester enthält, versetzt hat. Hierdurch werden Harzbildung u. andere Nebenreaktionen fast völlig vermieden. Als Ausgangsstoff verwendet man ein Aldol, das durch Hydrochinon geschützt ist. Es kann aus Acetaldehyd in alkal. Medium hergestellt sein; die H-Ionenkonz. wird mit einer alkal. Pufferlsg. (Mischung aus Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> u. NaOH) aufrechterhalten. (F. P. 902 714 vom 14/3. 1944, ausg. 11/9. 1945. Ung. Prior. 26/3. 1943.)  
DONLE. H 570

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Butan-1,2-diol. Oxymethylvinylketon (1-Buten-3-on-4-ol) (I)* wird bei Temp. bis zu 100° u. Drücken von 50—200 at mit H<sub>2</sub> in Ggw. von Hydrierungskatalysatoren wie Cu, Co, Ni, Sulfiden oder Oxiden nitriert. Die Rk. wird mit Lsgg. ausgeführt, wie sie durch Behandlung von 2-Butin-1,4-diol mit Isomerisations-Katalysatoren erhalten werden. Man setzt z. B. einer 13%ig. Lsg. von I 30 (Teile) RANEX-Ni zu u. leitet bei 20—30° H<sub>2</sub> von 200 at Druck ein, bis nur noch wenig absorbiert wird. Dann steigert man die Temp. auf 80°, bis kein H<sub>2</sub> mehr absorbiert wird. Der Katalysator wird abfiltriert u. das Reaktionsprod. dest.; Ausbeute 63,3% I, Kp. 191—191,5°. (F. P. 905 135 vom 19/6. 1944, ausg. 26/11. 1945. D. Prior. 2/4. 1942.)  
KALIX. H 570

**Celanese Corp. of America**, Delaware, übert. von: **Joseph E. Blutworth**, Cumberland, und **Samuel B. Jeffries**, Long, Md., V. St. A., *Reinigung von Pentaerythrit*. Roher Pentaerythrit reinigt man dadurch, daß man die rohe feste Verb. zu einer heißen gesätt. wss. Pentaerythrit-Lsg. zugibt, das Gemisch unter Rühren sd. läßt, das Vol. konstant hält u. den ausgefallenen reinen Pentaerythrit abfiltriert. 6—10 Gewichtsteile reines Prod. können so mit 1 Teil W. gewonnen werden, bevor dieses zu sehr verunreinigt ist, um weiter verwendet werden zu können. (A. P. 2 386 289 vom 16/12. 1943, ausg. 9/10. 1945.)  
M. F. MÜLLER. H 580

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Oxysulfonsäuren* erhält man durch Behandlung von nichtaromat. Halogensulfonsäurehalogeniden (erhältlich durch gleichzeitige Einw. von SO<sub>2</sub> u. Halogen unter Bestrahlung mit Licht kurzer Wellenlänge auf halogenierte gesätt. aliph. oder cycloaliph. KW-stoffe) in der Wärme mit W. oder alkal. reagierenden Substanzen, wie Alkali- u. Erdalkalihydroxyden u. -carbonaten, Ammoniak, Aminen oder Gemischen dieser Substanzen. Als bes. vorteilhaft wird das Arbeiten mit methyl- u. äthylalkoh. Alkali empfohlen. — Erhitzt man 100 (Teile) Chlorpropansulfonsäurechlorid 20 Std. mit einer mehrfachen Menge W. unter Rückfluß u. verjagt dann unter vermindertem Druck das W. und die darin gelöste HCl, so erhält man 79 einer braunen Fl. mit einem Gehalt von 85% an Oxypfansulfonsäure (Ausbeute 85%). —

In eine unter Rückfluß erhitze Lsg. von 60 NaOH in 400 Methanol trägt man im Verlauf von 7 Std. 96 durch Sulfochlorierung von 1-Chlorbutan erhaltenes Chlorbutansulfochlorid ein. Man befreit das Reaktionsgemisch noch warm durch Filtrieren vom ausgefallenen Kochsalz, versetzt das Filtrat unter Rühren mit der berechneten Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , filtriert das sich absetzende Na-Sulfat ab u. dest. aus dem Filtrat den Methylalkohol unter vermindertem Druck ab. Man erhält 80 einer Fl., die 90% *Oxybutansulfonsäure* enthält (Ausbeute 92%). (F. P. 900 257 vom 1/12. 1943, ausg. 25/6. 1945. D. Prior. 4/9. 1942).

ROICK. H 600

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und John George Mackay Bremner und David Gwyn Jones, beide Norton Hall, The Green, Norton-on-Tees, County Durham, England,  $\alpha$ -Chloracrolein (I) erhält man verfahrensgemäß neben Äthylen (II) durch Pyrolyse von 5-Chlor-2,3-dihydropyran (III) bei 350—500°, vorzugsweise 400—450°, zweckmäßig in Dampfphase u. in Ggw. eines inerten Verdünnungsmittels, wie  $\text{N}_2$ . Man wählt hierbei ein Molverhältnis von  $\text{N}_2$ :III zwischen 2,5:1 u. 1:1 u. Durchsatzgeschwindigkeiten bis zu 100 g III/Liter Pyrolysezone/Stunde. Leitet man z. B. durch ein mit Bimsstein gefülltes Rohr aus Pyrexglas von 700 cm Rauminhalt, das elektr. auf 400° erhitzt wird, 57 g III-Dampf (entsprechend 0,049 Liter III) u. 10 Liter  $\text{N}_2$  pro Std., kondensiert die Reaktionsprodd. mit einem Wasserkondensator u. mißt und sammelt das freigemachte II, so erhält man 265 g fl. Kondensat (aus insgesamt 303 g III), aus dem durch Dest. unter vermindertem Druck 67,2 g I u. 169,8 g nichtumgesetztes III erhältlich sind, neben 17 Liter II, die 65 g I entsprechen. In einer Tabelle werden die Ergebnisse weiterer Versuchsreihen zusammengestellt. (E. P. 578 071 vom 19/7. 1944, ausg. 13/6. 1946.)

STARGARD. H 670

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Reinigung von rohem, Schwefelverbindungen enthaltenden Aceton*, dad. gek., daß es mit W. verd., mit kleinen Mengen, z. B. 1—3 Gew.-%  $\text{Cl}_2$  oder  $\text{Br}_2$  behandelt u. von den Verunreinigungen befreit wird. — Z. B. mischt man 10 (Gewichtsteile) rohes, aus der Hydrierung von Lignit stammendes Aceton (0,1% S) mit 10 W., gibt I pulverisierten Marmor zu, leitet unter Rühren 0,2  $\text{Cl}_2$  ein, dest. mit einer Kolonne. Man erhält 99,97%ig. Aceton mit einem S-Geh. von 0,007%. — Weitere Beispiele. (F. P. 894 756 vom 15/5. 1943, ausg. 5/1. 1945. D. Prior. 23/2. 1941.)

DONLE. H 710

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Aliphatische  $\alpha$ -Monochlorketone, besonders Monochloracetone* (I) erhält man durch Behandeln von 1 Mol. Keton mit ca. 1 Mol.  $\text{Cl}_2$  in Ggw. von W. u. einer N-haltigen Verb., die wasserbeständige N-Chloridrivv. bildet u. lediglich als  $\text{Cl}_2$ -Überträger wirkt. — Beispiel: 90 (Teile) Aceton u. 30 Harnstoff werden in 150 W. verrührt u. in die klare Lsg. bei 15—20° in ca. 15—20 Std. 105  $\text{Cl}_2$  eingeleitet. Das I wird mit Ae. oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert u. fraktioniert, Kp. 118°, Ausbeute 85%. — In einem andern Beispiel wird als  $\text{Cl}_2$ -Überträger Sulfamid ( $\text{NH}_2$ ) $_2\text{SO}_2$  verwendet. (Schwz. P. 238 841 vom 3/6. 1944, ausg. 16/11. 1945. D. Prior. 17/6. 1943.)

KRAUSS. H 710

Röhm & Haas Co., Philadelphia, Pa., übert. von: Le Roy U. Spence, Elkins Park, Pa., *Acrylonitril* (I) erhält man durch Pyrolysieren von  $\text{CH}_3\text{CHClCN}$  bei 575—625°, Dehydrohalogenieren des im Kondensat enthaltenen  $\text{CH}_2\text{CICH}_2\text{CN}$  durch Behandlung mit einer wss. alkal. Lsg. u. Abtrennen von (I) durch fraktionierte Destillation. — 1 Mol.  $\text{CH}_3\text{CHClCN}$  pro Std. schiebt man bei 600° durch ein 130 ccm großes, mit Quarz gefülltes Rohr u. leitet das Kondensat unmittelbar in eine Lsg. von  $\text{NaHCO}_3$ . Die organ. Schicht wird dann vom  $\text{NaHCO}_3$  abgetrennt u. destilliert. 84,7% des  $\text{CH}_3\text{CHClCN}$  wird umgesetzt, 62,3% davon wird als (I) gewonnen. Das nicht umgesetzte  $\text{CH}_3\text{CHClCN}$  wird zur erneuten Verwendung zurückgeführt. Weitere Beispiele beschreiben versch. Änderungen in der Herst. von I u. *Methacrylonitril*. (A. P. 2 385 549 vom 15/10. 1940, ausg. 25/9. 1945.)

M. F. MÜLLER. H 810

Röhm & Haas Co., Philadelphia, Pa., übert. von: Le Roy U. Spence, Elkins Park, Darrel I. Butterbaugh, Philadelphia, Pa., und Edwin H. Krocker, Cheltenham, Pa., *Acrylonitril* in Ausbeuten von 70% kann in einfacher Weise dadurch erhalten werden, daß man  $\text{C}_2\text{H}_2$  u. HCN in der Dampfphase über Katalysatoren leitet, die Verb. von Cd, Mg, bes. Zn, oder die Metalle selbst enthalten. — 180 (Teile)  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  behandelt man in 500  $\text{H}_2\text{O}$  mit 120 „Superfloss“, fügt  $\text{NH}_4\text{OH}$  hinzu, bis die Mischung leicht alkal. ist, filtriert, wäscht, trocknet bei 65° u. siebt. Die 4—10-Maschenteilchen werden verwendet. Ein vorerhitztes Gemisch von 2,3 Mol.  $\text{C}_2\text{H}_2$  u. 1 Mol. HCN schiebt man bei 430—440° über diesen Katalysator. Kondensiert man die austretenden Gase u. dest. die Fl. nach dem Abtrennen von HCN, so erhält man Acrylonitril in der oben angegebenen Ausbeute, bezogen auf den verbrauchten HCN. In weiteren Beispielen wird die Herst. von Acrylonitril unter Verwendung anderer Katalysatoren beschrieben. (A. P. 2 385 551 vom 16/8. 1940, ausg. 25/9. 1945.)

M. F. MÜLLER. 810

**Eastman Kodak Co.**, Rochester, N. Y., übert. von: **Joseph H. Brant** und **Rudolph L. Hasche**, Kingsport, Tenn., V. St. A., *Acrylonitrile*. Durch Umsetzen von Cyaniden der Zus.  $RCH_2CN$ , worin R H, Alkyl oder Aryl bedeutet, mit einem Aldehyd in der Dampfphase in Ggw. eines Dehydratisierungskatalysators erhält man *Vinylcyanide*. Durch Behandlung von  $C_6H_5CN$ ,  $CH_3CN$  u.  $C_6H_5CH_2CN$  mit  $CH_2O$  wird  $CH_2:C(CH_2)CN$ , Kp.<sub>735</sub> 104—105°;  $CH_2:CHCN$ , Kp.<sub>750</sub> 78—80°; u.  $CH_2:C(CH_2C_6H_5)CN$  erhalten. — Ein Gemisch aus 170 cm<sup>3</sup> einer 35%<sub>ig</sub>. Formaldehyd-Lsg. u. 220 g *Cyanäthyl* wird in Dampfform mit einem Dehydratisierungskatalysator bei 295—300° zusammengebracht. Dabei entsteht bes. *α-Methylvinylcyanid*. Kp.<sub>735</sub> 104—105°. (A. P. 2386 586 vom 24/2. 1940, ausg. 9/10. 1945.)  
M. F. MÜLLER. H 810

**Sinclair Refining Co.**, New York, N. Y., übert. von: **John W. Teter**, Chicago, Ill., V. St. A., *Nitrile* erhält man aus HCN u. Olefinen in Ggw. eines metall. Katalysators, bes. Co u. Cu, vorteilhaft unter einem N-Druck von ca. 1000 lbs/sq. in. bei 400—750° F. oder höher. Den vorzugsweise zur Anwendung kommenden Co-Katalysator erhält man durch Erhitzen von mit Co (OOC·CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gesätt. Asbestfasern bis 650° F u. ca. 100std. Red. in einem langsamen H-Strom bei 550° F. Olefine aus den bei Erdölsplattverfahren zuletzt anfallenden Gasen sind am reaktionsfähigsten. — So wird *1-Dodecen* u. HCN bei Temp. von 550—750° u. Drücken von ca. 200 lbs/sq. in. bei den niedrigen u. 1750 lbs/sq. in. bei den höchsten Temp. in ca. 10 Std. umgesetzt. Die Ausbeute an organ. N-Verbb. schwankt zwischen 1,41 u. 3,49 Gew.-%, bezogen auf die zur Umsetzung kommenden Olefine. Die organ. N-Verbb. bestehen aus *aliph. Nitrilen*, Kp.<sub>100</sub> 295—450° F., u. arom. oder cycl. Nitrilen, Kp.<sub>1</sub> über 490° F. Wahrscheinlich durch Spalten der Nitrile entstehen auch einige Amine. (A. P. 2385 741 vom 15/11. 1940, ausg. 25/9. 1945.)  
M. F. MÜLLER. H 810

**American Cyanamid Co.**, New York, N. Y., übert. von: **George H. Foster**, Stamford, Conn., und **Emil F. Williams**, Old Greenwich, Conn., V. St. A., *Kristallisierung von Nitroguanidin*. Zur Erzeugung von Nitroguanidinkristallen, die alle eine bestimmte Größe, z. B. 20—100 μ Länge u. 2,5 μ Breite besitzen, wird einer 95° heißen konz. Lsg. von Nitroguanidin ein die Kristallform modifizierendes Mittel in Mengen von 0,3—0,6% der Lsg. zugesetzt u. sie dann von außen durch eine Kühl-Fl. oder durch Versprühen stark abgekühlt. Als Zusätze sind die meisten Verbb. geeignet, die NH<sub>2</sub>-Gruppen enthalten (76 Beispiele). Bes. wirksam sind: *Äthylendiamin*, *Diäthylentriamin*, *Triäthylentetramin*, *Tetraäthylpentamin*, *Oxyäthyldecyl-biguanidacetat*, *Aminosäuren*, *Casein* u. *Leim*. — Die Wrkg. der Zusätze wird gesteigert, wenn man die Lsgg. unmittelbar vor Beginn der Kristallisation mit Essigsäure auf einen p<sub>H</sub>-Wert von 8 einstellt. — Die Gleichmäßigkeit der Kristall-Bldg. wird erhöht, wenn man der Lsg. außerdem synthet. Netzmittel mit NH<sub>2</sub>-Gruppen wie z. B. Kondensationsprodd. aus Äthylendiamin u. Lauryl- oder Butylbiguanidacetat zusetzt. Man setzt z. B. zu 2—4 cm<sup>3</sup> einer 7%<sub>ig</sub>. Lsg. von Nitroguanidin bei 90° 1—3% Äthylendiamin zu u. giebt die Mischung auf Eis. — Das Verf. läßt sich auch zur Modifizierung der Kristallisierung von anderen Nitroverbb., z. B. Pikrinsäure u. Tetranitroanilin anwenden. (A. PP. 2 395 856 vom 30/10. 1941, 2 395 857 vom 5/11. 1943, 2 395 858 vom 5/11. 1943, 2 395 859 vom 5/11. 1943 u. 2 395 860 vom 5/11. 1943, alle ausg. 5/3. 1946.)  
KALIX. H 880

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Primäre aliphatische, araliphatische oder cycloaliphatische Amine*. Man läßt H<sub>2</sub>S auf die aus NH<sub>4</sub>SCN u. Alkyl-, Aralkyl- oder Cycloalkylhalogeniden erhältlichen Senföle in alkal. Medium einwirken, spaltet das entstandene dithiocarbaminsäure Salz mit einer Säure, die stärker als Dithiocarbaminsäure ist, in das entsprechende Aminsalz u. CS<sub>2</sub>, benutzt letzteres zur Herst. von neuem NH<sub>4</sub>SCN, verwendet den entstandenen H<sub>2</sub>S wieder zur Einw. auf Senföle u. setzt die Amine aus den Salzen in Freiheit. Z. B. versetzt man eine aus 256 g Ca(OH)<sub>2</sub> u. 2,7 kg W. durch Einleiten von H<sub>2</sub>S erhaltene Lsg. von Ca(SH)<sub>2</sub> bei 35° unter Rühren mit 594 g Allylsenfö (entstanden durch Einw. von Allylchlorid auf eine Lsg. von NH<sub>4</sub>SCN u. [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>S, die aus 76 g CS<sub>2</sub> u. 68 g NH<sub>3</sub> [in Form einer 20%igen wss. Lsg.] bei 100—110° unter 4 at Druck hergestellt ist), kühlt auf 10° ab, fügt 3,3 kg 20%<sub>ig</sub>. HCl-Lsg. hinzu, trennt den CS<sub>2</sub> ab u. behandelt das gebildete Aminhydrochlorid mit konz. NaOH. Man erhält *Allylamin* in einer Ausbeute von über 90%. In ähnlicher Weise lassen sich *Butylamin* u. *Cyclohexylamin* herstellen. (F. P. 899 902 vom 19/11. 1943, ausg. 14/6. 1945. D. Prior. 20/9. 1940.)  
NOUVEL. H 910

\* **K. G. Misuch**, *Tertiäre Amine der Zusammensetzung R·NCH<sub>2</sub>R'*, worin R einen bivalenten Rest u. R' Alkyl oder Aryl bedeutet, erhält man durch die Einw. von Methylolaminestern von Carbonsäuren auf Organomagnesium-Verbb. (Russ. P. 64 449, ausg. 28/2. 1945.)  
ROICK. H 910

**Standard Oil Co.**, Chicago, Ill., übert. von: **Don R. Carmody**, Hammond, Ind., und **Harold E. Huber**, Chicago, Ill., V. St. A., *Herstellung von Isopropylbenzol*. Man erhitzt

eine Mischung von Bzl. u. KW-stoffen mit Propylen in Ggw. eines  $H_3PO_4$ -Katalysators auf Temp. unterhalb  $450^\circ F$ . Es entsteht ein Gemisch von *Isopropylbenzol* u. *Polyisopropylbenzolen*. Dieses wird in Ggw. eines  $H_3PO_4$ -Katalysators bei Temp. oberhalb  $450^\circ F$  mit weiteren Mengen Bzl. in einer zweiten Reaktionszone in Berührung gebracht. Dabei entstehen weitere Mengen *Isopropylbenzol*. — Zeichnung. (A. P. 2 396 683 vom 26/2. 1943, ausg. 19/3. 1946.)

A. N. Schesstow, A. F. Smirnowa und W. Je. Rainstein, UdSSR, *Verfahren zur Gewinnung von Resorcin* (I). Als Ausgangsstoff zur Gewinnung von I wird der Destillationsrückstand von synthet. Phenol (sek. Phenolharz) verwendet. So wird z. B. ein sek. Phenolharz mit 5% u. mehr I zur Entfernung des Phenols mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand wird mit W. bis auf einen Geh. von 2,5—2,7% I verd. u. mit HCl angesäuert. Nach Abtrennung der ausgeschiedenen harzigen Bestandteile wird die Lsg. mit Butylalkohol extrahiert, der Extrakt gegebenenfalls unter Zusatz von Soda gewaschen u. destilliert. Nach Abdestillieren des Butylalkohols geht eine Zwischenfraktion u. bei  $165$  bis  $170^\circ$  die Hauptfraktion über. Das erhaltene I hat F.  $99,0$ — $101,5^\circ$ ; Ausbeute 83—87%. (Russ. P. 65 564 vom 17/7. 1944, ausg. 31/12. 1945.)

R. RICHTER. H 1060

G. J. Bras und A. A. Tschemerisskaja, UdSSR, *Verfahren zur Darstellung von Sulfanilamid. Carbanilid-4,4'-disulfamid* (I) wird unter Druck mit wss.  $NH_3$  erhitzt u. das Reaktionsprod. in üblicher Weise abgeschieden u. gereinigt. So werden z. B. 11,1 (Teile) techn. I mit 75 4,5%ig. wss.  $NH_4OH$ -Lsg. versetzt u. unter Rühren 7 Std. im Autoklaven auf  $140$ — $145^\circ$  erhitzt. Das ausgeschiedene Reaktionsprod. wird abgenutscht u. aus W. umkristallisiert. F.  $164$ — $166^\circ$ . Ausbeute 60%. An Stelle von I kann auch das 4,4'-Disulfochlorid des Diphenylharnstoffs in Ggw. von  $NH_3$  verwendet werden. (Russ. P. 65 405 vom 8/4. 1944, ausg. 31/10. 1945.)

R. RICHTER. H 1090

C. F. Boehringer & Soehne G. m. b. H., Deutschland, *Gewinnung von Vanillin* (I). Man unterwirft die bei der alkal. Druckbehandlung von ligninhaltigem Material neben I sich bildenden, vorwiegend harzartigen Prodd. noch einmal oder auch mehrmals einer alkal. Zers. unter Druck, wobei man Oxydations- u./oder Spaltungsmittel, wie metall. Cu, Nitrobenzol,  $SeO_2$ , Luft,  $O_2$  u. hauptsächlich  $Na_2SO_3$ , zusetzt. Die ursprüngliche Ausbeute an I wird dadurch um 20—30% erhöht. — Beispiel. (F. P. 901 464 vom 22/1. 1944, ausg. 27/7. 1945. D. Prior. 23/1. 1943.)

DONLE. H 1140

Lummus Co., übert. von: Ward J. Bloomer, *Azeotrope Styroldestillation*. Styrol wird von Äthylbenzol u. Xylenolen dadurch befreit, daß man die arom. Verb. mit einem niederen Äther des Glykols azeotrop abdestilliert. Aus dem Destillat wird der Glykoläther mit W. ausgewaschen, in wasserhaltigem Zustande zu einer zweiten u. dritten azeotropen Dest. verwendet u. dann vom W. getrennt u. wiederverwendet. — 1 Zeichnung. (A. P. 2 398 689 vom 17/8. 1942, ausg. 16/4. 1946.)

ROICK. H 1410

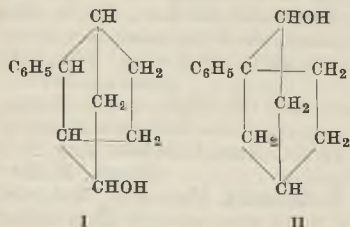
\* A. G. Bulawski, *Trennen von Styrol und Äthylbenzol*. Ein Gemisch von  $C_6H_5C_2H_5$  u. Styrol, wie es bei der katalyt. Dehydrierung von  $C_6H_5C_2H_5$  erhalten wird, rektifiziert man im Vakuum in Ggw. eines Polymerisationsinhibitors, wie Hydrochinon, bei Temp. über  $80^\circ$ . (Russ. P. 64 313, ausg. 28/2. 1945.)

ROICK. H 1410

Dow Chemical Co., übert. von: Robert R. Dreisbach, Midland, Mich., V. S. A., *Divinylbenzolverbindungen*. Man mischt  $C_6H_4(C_2H_5)_2$ -Dampf u. überhitzten Wasserdampf ( $800^\circ$ ) in solch einem Verhältnis, daß die Temp. dann  $700^\circ$  beträgt, schießt das Gemisch mit einer Kontaktzeit von 0,025 Sek. durch eine Schicht von Aktivkohle u. kühlt das erhaltene Prod. sofort ab. Man erhält weniger als 1 (%) Bzl., 3 Styrol, 3,5 Divinylbenzol, 36 unverändertes  $C_6H_4(C_2H_5)_2$  u. 48,4 Äthylvinylbenzol (I). Durch fraktionierte Dest. erhält man eine Fraktion, die in der Hauptsache aus I besteht. Diese Fraktion wird bei  $725^\circ$  pyrolysiert u. ergibt ein Gemisch, das sich aus 2,8 (%)  $C_6H_5C_2H_5$ , 6,4  $C_6H_4(C_2H_5)_2$ , 6,7 Styrol, 41,7 I u. 38,8 Divinylbenzol zusammensetzt. Die Rk. kann auch auf Verb. wie  $C_6H_3(C_2H_5)_3$ ,  $(C_2H_5)_2C_6H_3CH_3$ ,  $(C_2H_5)_2C_6H_3Cl$ ,  $(C_2H_5)_2C_6H_3Br$ ,  $(C_2H_5)_2C_6H_2Cl_2$  u. dgl. ausgedehnt werden. (A. P. 2 385 696 vom 10/9. 1941, ausg. 25/9. 1945.)

M. F. MÜLLER. H 1410

Resinous Products & Chemical Co., Philadelphia, Pa., übert. von: Herman A. Bruson, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Phenylendoäthylencyclopentanol* der Zus. I oder II, Kp.<sub>2</sub>  $140$ — $145^\circ$ , Kp.<sub>1</sub>  $128$ — $130^\circ$ , verwendbar als Zwischenprod. für die Herst. von Arzneimitteln, Plastifizierungs- u. Schädlingsbekämpfungsmitteln sowie kapillaraktiven Stoffen, erhält man dadurch, daß man 51 g 2,5-Endomethylen-1,2,5,6-tetrahydrobiphenyl unter Rühren mit 120 g 25—30%ig.  $H_2SO_4$  4,5 Std. lang,

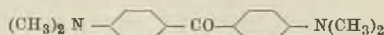


unter Rückfluß erhitzt, die Ölschicht abtrennt, mit verd. NaOH u. H<sub>2</sub>O wäscht u. destilliert. (A. P. 2 385 790 vom 26/1. 1944, ausg. 2/10. 1945.)

M. F. MÜLLER. H 1860

Heyden Chemical Corp., New York, übert. von: Philip D. Hammond, Metuchen, und Robert W. Harris, Raritan, Township, Middlesex County, V. St. A., Herstellung von Michlers

Keton von der nebenstehenden Formel aus *Dimethylamin* (I) u. 4,4'-Dichlorbenzophenon (II) in Ggw. von Cu oder Cu-Verbb. als Katalysatoren bei Temp. zwischen 150 u. 300°. — 150 (g) II werden in einen mit Kupfer ausgekleideten Autoklaven, der mit Cu-Platten gefüllt ist, eingetragen. Dazu werden 10 (g) CuCl, 10 CuO u. 1200 cm<sup>3</sup> einer 25%ig. wss. Lsg. von I gegeben. Danach wird 27 Std. auf 230° erhitzt. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wird die obere Lsg. von I von dem festen Prod. abgetrennt. Das feste Prod. wird in HCl gelöst, filtriert u. mit wss. NH<sub>3</sub>-Lsg. neutralisiert. Dabei scheidet sich ein schwach braunes Prod. ab, welches mit W. gewaschen u. bei 105° getrocknet wird. Das erhaltene Keton schm. bei 171—173°. (A. P. 2 231 067 vom 28/4. 1939, ausg. 11/2. 1941.) M. F. MÜLLER. H 2510



\* G. I. Osstroschinskaja, 2-Methyl-1,4-dioxy-5,8-dihydronaphthalin wird gewöhnlich durch Einw. von HCl auf eine alkoh. Lsg. von 2-Methyl-5,8,9,10-tetrahydro-1,4-naphthochinon (I) erhalten. I ist das Kondensationsprod. von Toluchinon (II) u. 1,3-Butadien (III) in Benzol. Es wird nun vorgeschlagen, die Herst. von I zu umgehen, indem man die Kondensation von II u. III entweder in C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> oder CH<sub>3</sub>COOH durchführt. (Russ. P. 64 431, ausg. 28/2. 1945.)

ROICK. H 2700

## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

Julien de Blicquy, Belgien, *Färben von Textilgut*. Fäden aus gekämmter Wolle, Baumwolle, Leinen u. Zellwolle, auch Nylonfasern, können gleichmäßig gefärbt werden, wenn der Faden in einem um eine lotrechte Achse langsam umlaufenden, zylindr. Färbbehälter auf zur Umlaufachse außermittigen, entgegengesetzt dem Drehsinn verlaufenden Kreisbahnen zu einem lockeren, die ganze Behälteroberfläche ausfüllenden Paket zusammengelegt wird. Von diesem Paket läßt sich der Faden nach Färbung ohne Knotenbildg. oder Verdrillung zum Waschen u. Trocknen wieder aufnehmen. — 3 Zeichnungen. (F. P. 906 014 vom 21/7. 1944, ausg. 20/12. 1945.)

B. SCHMIDT. 7021

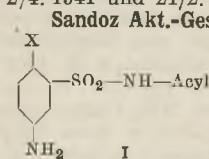
Standard Bleachery and Printing Co., V. St. A. (Erfinder: Carl Hess Brubaker), *Färben mit Küpenfarbstoffen*. Zum Färben von Fasern, Fäden, Geweben u. ähnlichem durchtränkt man diese im Färbbad, das mindestens einen Küpenfarbstoff, ein Reduktionsmittel, Ätzalkalien u. Dextrin (I) oder andere Verteilungsmittel in genügender Menge enthält, mit der wss. Lsg. der Leukoverb. des Farbstoffs u. führt die mit der Farbstoff-Lsg. durchtränkten Textilien bei einer Spannung von 6—120 V über 2 aus alkalifesteren Metallen bestehende, zweckmäßig zylindr. Elektroden, z. B. eine positive aus Fe u. eine negative aus Ni. Der zwischen den Elektroden entstehende Strom kann seinen Weg nur über das mit der Farbstoff-Lsg. durchtränkte Textilgut nehmen. Zwischen den Elektroden vervollständigt der elektr. Strom im feuchten Textilgut die Red. gewisser nicht red. Anteile des Küpenfarbstoffs zur lösl. Leukobase, beschleunigt in Ggw. überschüssigen Alkalis die Lsg. des red. Farbstoffs in der im Textilgut befindlichen Farbstoff-Lsg. u. gewährleistet dadurch ein schnelleres Eindringen u. eine gleichmäßigere Verteilung des Farbstoffs auf der Faser. Die Temp. des Färbebades beträgt zweckmäßig 145—160° F, u. in 400 cm<sup>3</sup> des wss. Färbebades können für ein vorteilhaftes Arbeiten 8 (g) Küpenfarbstoff, 4—16 Alkalihydroxyd, 1—4 Reduktionsmittel, wie Na-Hydrosulfit, u. 5—6 Verteilungsmittel, wie I, enthalten sein. — Nach dem Austritt aus der elektrolyt. Zone zwischen den beiden Elektroden wird dann das noch feuchte Textilgut in bekannter Weise der Reoxydation zum Farbstoff unterworfen u. wie üblich aufgearbeitet. — 4 Beispiele u. Zeichnungen. (F. P. 915 958 vom 17/10. 1945, ausg. 22/11. 1946. A. Prior. 6/1. 1942.)

ROICK. 7021

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Stark polymerisierte, farbstoffbildende Reste enthaltende Substanzen* erhält man durch Umsetzen von Polymeren, die OH-Gruppen oder Gruppen mit gleicher Wrkg. (z. B. Acetat) enthalten, in Ggw. von Säuren oder sauren Salzen mit Farbstoffzwischenprod., die Aldehydgruppen enthalten, z. B. Aldehyde, die an sich Farbstoffbildner sind, wie aromat. Oxyaldehyde mit freier o- oder p-Stellung zur Oxygruppe, oder Aldehyde, die eine prim. oder sek. NH<sub>2</sub>-Gruppe oder eine später in eine NH<sub>2</sub>-Gruppe umzuwandelnde NO<sub>2</sub>-Gruppe enthalten, u. deren NH<sub>2</sub>-Gruppen, vor oder nach der Umsetzung der Polymeren mit den Aldehyden, mit geeigneten Farbstoffbildnern, z. B. aromat. Carbon- oder Sulfonsäuren, in Rk. treten. Durch Acetalisierung verbindet sich die polymere Substanz mit dem Farbstoffzwischenprod. u.

ergibt Prodd., die, je nach der Zus. des in Rk. getretenen Zwischenprod. mit geeigneten Farbstoffkupplungskomponenten umgesetzt, zu z. B. mit Azofarbstoffen, Chinoniminen oder Küpenfarbstoffen gefärbten Polymeren führen. In diesen gefärbten polymeren Substanzen befinden sich der Farbstoff u. die polymere Substanz in fester homogener Bindung. Die gefärbten polymeren Substanzen können wie die entsprechenden ungefärbten Polymeren in üblicher Weise verarbeitet werden. — Man mischt 40 g Polyvinylalkohol mit 40 cm<sup>3</sup> Salicylaldehyd, versetzt mit 200 cm<sup>3</sup> Eisessig, erhitzt 1 Std. unter Rühren auf 100°, reinigt die entstandene durchsichtige gelatinartige M. durch Verreiben mit W., löst in verd. NaOH, fällt mit Aceton u. wiederholt diese Reinigungsmeth. verschied. Male. Man erhält ein weißes faseriges Prod., in W. farblos löslich. — 7 weitere Beispiele. (F. P. 891 001 vom 30/7. 1941, ausg. 24/2. 1944. D. Prior. 13/5. 1939.) ROICK. 7049

**Durand & Huguenin Soc. An.**, Schweiz, *Farbstoffpräparate zum Färben und Drucken von Textilien*. Man mischt Säureester mehrbas. Säuren der Enolderivv. von cycl. Polyketonen, wie Malon-, Phthal-, m-Sulfobenzoe-, Phosphor-, bes. aber Schwefelsäureester von Leukoderivv. von Küpenfarbstoffen, aber auch Enolester von Zwischenprodd., wie 2-Aminoanthrachinon oder seinen Substitutionsprodd., die durch saure Oxydation Farbstoffe ergeben, mit quaternären oder tern. „Onium“-Verbb., die mindestens eine wasserlösl. machende, nicht ionogen gebundene Gruppe oder innere Anhydride bildende Carbon- oder Sulfonsäuregruppen enthalten, gegebenenfalls in Ggw. von geeigneten fl. Verdünnungsmitteln. Die „Onium“-Verbb. können quaternäre Ammonium- oder Phosphoniumverbb. oder tern. Sulfoniumverbb. sein. — Durch geeignete Wahl der verschied. „Onium“-Verbb. u. der zur Verwendung kommenden Menge kann ein solch günstiger Verteilungsgrad der verschied. Enolester in einfacher Weise erreicht werden, daß bei den Färbungen u. Drucken ein Höchstmaß an Farbstärke u. Reinheit des Farbtons erzielt werden kann. In Form ihrer Alkalisalze schwer lösl. Leukoschwefelsäureester von Küpenfarbstoffen können so vorteilhaft Verwendung finden. — 40 (Gewichtsteile) des Na-Salzes des *Leukoschwefelsäureesters* von 2',2''-Diphenyl-bis-thiazolo-[5',4':1,2;5'',4'':5,6]-anthrachinon (**1a**) (50% Küpenfarbstoffgeh.) löst man unter Erwärmen in 210 W., 150 Methyltriäthanolammoniummethylsulfonat (**I**) u. 500 eines Traganthverdickungsmittels, versetzt in der Wärme unter Rühren mit 40 einer 50%ig. NH<sub>4</sub>SCN-Lsg. u. 50 einer 25%ig. Na-Chlorat-Lsg., kühlt den äußerst fein verteilten Nd. des Farbstoffes unter Rühren auf n. Temp. u. versetzt unter beständigem Rühren mit 10 einer 1%ig. Ammoniumvanadatlösung. Druckt man dieses Präp. auf Baumwollgewebe, trocknet, dämpft, seift wie üblich, spült u. trocknet, so erhält man einen lebhaften u. reinen kanariengelben Druck. An Stelle von 150 I können verwendet werden: 100 des Additionsprod. (**A**) von 2 Mol Dimethylsulfat (**II**) u. 1 Mol des Tetraoxypolyäthyläthers, den man durch Einw. von 8 Mol Äthylsulfoxid (**VIII**) auf 1 Mol Tetraäthanoläthylendiamin erhält; 100 des Oxyäthyläthers des Oxyäthylpyridiniumchlorids; 100 des Tetraäthanolammoniumchlorids oder 80 des **A** von 1 Mol **II** u. 1 Mol des N-Oxyäthyläthers von Morpholin. — In weiteren Beispielen ist die Herst. von Druckansätzen mit Leukoschwefelsäureestern von Küpenfarbstoffen (**1a**, 3,4;8,9-Dibenzpyrenchinon, 2,1-Naphththioindigo, Dibromanthron, Dibrom-3,4;8,9-dibenzpyrenchinon; Dichloranthron, 4-Methyl-6-chlor-6'-methoxythioindigo, Bz-2-, Bz-2'-Dimethoxydibenzanthron, 6,6'-Diäthoxythioindigo) beschrieben, wobei die folgenden „Onium“-Verbb. Verwendung finden: **A** von 1 Mol **II** u. 1 Mol Trioxyäthyläther (**III**) des Triäthanolamins (**IV**); **A** von 1 Mol Methylchlorid u. 1 Mol **III** des **IV**; **A** von 1 Mol **II** u. 1 Mol Trioxypolyäthyläther des **IV** (erhältlich durch Einw. von 18 Mol **VIII** auf 1 Mol **IV**); **A** von 1 Mol **II** u. 1 Mol Piperidin-N-oxytriäthyläther; Oxäthyläther des Oxäthylpyridiniumchlorids; **A** von 1 Mol **II** u. einem Gemisch von Oxäthyläthern des Diäthylaminoäthanol (erhältlich z. B. durch Einw. von 3 Mol **VIII** auf 1 Mol Diäthylaminoäthanol in methylalkoh. Lsg.); N-[β-γ-Dioxypropyl]-pyridinium- oder Oxyäthylpyridiniumchlorid; Triäthanolammoniumchlorid; Mono-Na-Salz des inneren Anhydrids (**V**) der Dimethylphenylbenzylammoniumdisulfonsäure (**VI**); **V** der Trimethylphenylammoniummonosulfonsäure (**VII**); Salz aus 1 Mol Diäthylamin u. 1 Mol des **V** der **VI**; Gemische eines **A** von 1 Mol **II** u. 1 Mol **III** des **IV** u. dem **V** der **VII**. (F. P. 891 021 vom 28/3. 1942, ausg. 24/2. 1944. Schw. Prior. 2/4. 1941 und 21/2. 1942.) ROICK. 7049



**Sandoz Akt.-Ges.**, Basel, Schweiz, *Gelbe Wollfarbstoffe* werden durch Kupplung von diazotierten Aminobenzolsulfonsäureacylamiden der allg. Formel I mit Arylpyrazolonsulfonsäuren erhalten. Hierbei bedeutet X ein H-Atom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe u. Acyl den Rest einer gesätt., ungesätt. oder OH-haltigen Fettsäure mit 11 C-Atomen. Wolle wird im sauren Bade reinigelt mit bester Walk-, Schweiß-, Alkali- u. Lichtechtheit gefärbt. Man diazotiert z. B. 43,8 (Gewichtsteile) *Metanilsäureoctadecanoylamid* (durch Rk. von Stearoylchlorid u. 1-Nitrobenzyl-3-sulfonsäureamid u. anschließende Red. erhalten) in Eisessig u. kuppelt mit



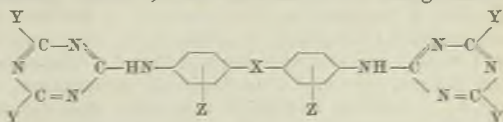
32,3 1-[2'.5'-Dichlor-4'-sulfophenyl]-3-methyl-5-pyrazolon. (Schwz. P. 240 994 vom 31/8. 1944, ausg. 1/6. 1946.) KALIX. 7053

Sandoz Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Gelbe Wollfarbstoffe* erhält man durch Kupplern von 4-Amino-1-methylbenzol-2-sulfonsäuredodecanoylamid (I) mit 1-[2'-Chlor-5'-sulfophenyl]-3-methyl-5-pyrazolon (II) oder von 4-Amino-1-methoxybenzol-2-sulfonsäureoctadecanoylamid mit 1-[2'.5'-Dichlor-4'-sulfophenyl]-3-methyl-5-pyrazolon. Sie färben Wolle in gelben Tönen von großer Walk-, Schweiß-, Alkali- u. Lichtechtheit. Man diazotiert z. B. 36,8 (Teile) I mit 7 NaNO<sub>2</sub> in HCl u. läßt die Suspension in eine Lsg. von 28,8 II + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> einfließen, worauf sofort Kupplung eintritt. (Schwz. PP. 243 004 vom 31/8. 1944, ausg. 1/11. 1946, u. 243 005 vom 31/8. 1944, ausg. 16/11. 1946, beide **Zusätze zu Schwz. P. 240 994.**) KALIX. 7053

Sandoz Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Wollfarbstoff*. Kupplung von Metanilsäurehexadecanoylamid (I) mit 1-[2'.5'-Dichlor-4'-sulfophenyl]-3-methyl-5-pyrazolon (II) gibt einen gelben pulverförmigen Farbstoff, der Wolle aus saurem Bade in grünstichig gelben, walk-, schweiß- u. lichteichten Tönen färbt. Man löst z. B. 41 (Teile) I in Eisessig, diazotiert u. läßt diese Lsg. in eine solche von 32,3 II + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> fließen. Der ausfallende Farbstoff wird mit NaCl-Lsg. gewaschen u. getrocknet. I kann durch Rk. zwischen Palmitinsäurechlorid u. 1-Nitrobenzol-3-sulfonsäureamid u. Red. des Reaktionsprod. gewonnen werden. (Schwz. P. 243 003 vom 31/8. 1944, ausg. 1/11. 1946. **Zusatz zu Schwz. P. 240 994.**) KALIX. 7053

Ciba Soc. An., Schweiz, *Weißer oder farbiger Ätzmuster auf kupferhaltigen Färbungen von Direktazofarbstoffen* erhält man, wenn man die mittels üblicher sulfoxylathaltiger Pasten geätzten Stellen nach dem Dämpfen u. gegebenenfalls Spülen mit wss. NH<sub>3</sub> (2—10 Vol.-Teile/Liter) oder bas. Aminen (Mono-, Di-, Triäthanolamin, Cyclohexylamin) zweckmäßig in der Kälte behandelt. Nach diesem Verf. können Färbungen der genannten Art auf Baumwolle, Leinen, Viscose- oder Kupferkunstseide, Zellwolle oder mattedem Textilgut geätzt werden. So kann man z. B. einen mit Coprantinblau GLL in üblicher Weise blaugefärbten Baumwollsatins I. mit einer Druckpaste aus 150 (Teilen) Ciba G-Scharlach Extra Paste (SCHULTZ Farbstofftabellen, 7. Aufl. Nr. 1356), 800 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Verdickung (bestehend aus 70 Stärke, 80 W., 100 Glycerin, 170 Tragantverdickung 6:100, 140 British Gum 170 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 270 W.), 200 Na-Formaldehydsulfoxylat(I)-Lsg. (1:1) u. 50 W. u. 2. mit einer Paste aus 150 I, 450 neutralem Verdickungsmittel, 70 Glycerin, 100 W., 100 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 100 Ciba W-Ätzsatz (DISERENS, „Die neuesten Fortschritte in der Anwendung der Farbstoffe, Basel [1941] 122) u. 30 einer 30%ig. Anthrachinonpaste bedrucken, trocknen, 8 Min. im Matherplatt dämpfen, 10 Min. in kaltem W. u. darauf 10 Min. in einer kalten wss. NH<sub>3</sub>-Lsg. (5 cm<sup>3</sup> 25%ig. NH<sub>3</sub>/Liter-Lsg.) spülen, abquetschen u. bei 75° seifen u. erhält scharlachrote u. weiße Ätzmuster auf weißem Grund. — Weitere Beispiele. (F. P. 915 639 vom 9/10. 1945, ausg. 13/11. 1946. Schwz. Priorr. 31/10. 1944 u. 12/7. 1945.) STARGABD. 7053

J. R. Geigy Akt.-Ges., Schweiz, *Herstellung von Direktfarbstoffen*. Man bereitet Verb. der Stilben- oder Dibenzylreihe, indem man Kondensationsprodd. der untenst. allg. Formel, der Stilben- oder Dibenzylreihe, indem man Kondensationsprodd. der untenst. allg. Formel, in der X für -CH=CH- oder -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, Y für Halogen u. Z für H, -COOH oder -SO<sub>2</sub>H steht, mit arom. Aminen derart umsetzt, daß mindestens ein Halogenatom gegen den Rest einer Aminoazoverb. oder eines zur Bldg. eines Azofarbstoffes fähigen Amins u. die restlichen Halogenatome gegen gleiche oder verschied. anorgan. u./oder organ. Reste ausgetauscht werden, die gleichfalls eine Azogruppe enthalten können. Die Kondensationskomponenten können so gewählt werden, daß mindestens eine von ihnen, gegebenenfalls nach Umwandlung in eine Azoverb., eine für die Metallisierung auf der Faser oder in Substanz geeignete Gruppe enthält. Unter den Komponenten kann sich mindestens eine befinden, die eine azofarbstoffbildende Gruppe oder eine in Azofarbstoffe umwandelbare Verb. bildende Gruppe aufweist; dann stellt man aus den Kondensationsprodd. die entsprechenden Azoverbb. durch Kupplung mit beliebigen Diazoverbb. oder durch Diazotierung u. Kupplung mit beliebigen Azokomponenten her, wobei die Bldg. des Farbstoffes auf der Faser erfolgen kann. — Die Farbstoffe ziehen direkt auf Cellulosefasern auf u. sind sehr wasser- u. waschecht. In den meisten Fällen kann ihre Echtheit noch durch Nachbehandlung mit etwas HCHO verbessert werden. Sie erzeugen meist gelbe, orangefarbene, rote, violette oder braune Färbungen. Für die Metallisierung eignen sich bes. Salze des drei- u. sechswertigen Cr u. des Cu. Die für die Nachbehandlung mit einem Cr-Salz oder mit HCHO geeigneten Farbstoffe färben tier. Fasern prakt. nicht u. sind daher in Verb. mit Woll-



farbstoffen, bes. mit chromierbaren Wollfarbstoffen, sehr wertvoll für die Färbung von Mischfasern u. -geweben aus Cellulose bzw. von tier. Herkunft. — Z. B. werden 37 (Teile) Cyanurchlorid (I) in wss. Suspension bei 0—4° mit 37 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure (II) umgesetzt, u. das diprim. Kondensationsprod. wird bei 40—42° mit einer neutralen Lsg. von 55,4 4-Amino-1.1'-azobenzol-3-sulfonsäure kondensiert. Durch Rk. mit überschüssigem Dimethylamin bei 85—95° stellt man dann das ditert. Kondensationsprod. her. Es wird mit NaCl gefällt u. getrocknet, löst sich in W. mit gelber Farbe u. färbt Cellulosefasern (A) in gelben, lichtechten Tönen. Nachbehandlung mit HCHO erhöht die Wasserechtheit. — I wird mit II kondensiert, das diprim. Prod. (III) mit dem Monoazofarbstoff aus diazotierter 2-Aminonaphthalin-4,8-disulfonsäure u. 1-Amino-3-acetaminobenzol (IV) umgesetzt. Durch Behandlung mit Anilinhydrochlorid u. Na-Acetat das ditert. Prod., das A rötlichgelb färbt. — III wird mit 4-Amino-3-methoxy-1.1'-azobenzol-3'-carbonsäure umgesetzt. Mit IV das ditert. Prod., gelb auf A. Verseift man die Acetylgruppen des Farbstoffes, so entsteht ein Prod., das man diazotieren u. entwickeln kann: z. B. gelbe Töne mit Phenylmethylpyrazolon (VIII). — III wird mit dem Monoazofarbstoff (V) aus 1-Diazo-8-[p-toluolsulfo]-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure u. 1-Amino-3-methyl-6-methoxybenzol (XV) kondensiert, u. die beiden restlichen Halogenatome werden mit Anilinhydrochlorid (VI) u. Na-Acetat umgesetzt. Dann verseift man die p-Toluolsulfonsäureestergruppe. Der Farbstoff erzeugt rote Töne auf A. — 21 (Teile) 4,4'-Diaminostilben u. 37 I werden kondensiert, das Prod. mit V, dann mit VI umgesetzt. Rote Färbung auf A. — Mit 2 Moll. 3-Aminoacetanilid wird das disk. Prod. aus 2 Moll. I, 1 Mol. II u. 2 Moll. IV umgesetzt. Nach Verseifung ein Farbstoff, rot auf A. Er kann diazotiert u. auf der Faser entwickelt werden: mit  $\beta$ -Naphthol stark gelbliches Rot. — Das Prod. aus 37 I u. 29,8 4,4'-Diaminostilben-3,3-dicarbonensäure wird mit 73,9 4-Amino-9-acetamino-1.1'-azobenzol-4'-chlor-3-sulfonsäure (VII), dann das disk. Prod. mit VI kondensiert. Rötlichgelb auf A. — III wird mit 73,9 VII, dann mit 28,5 1-Chlor-2,4-diaminobenzol kondensiert. Rötlichgelb auf A. Der Farbstoff kann auf der Faser diazotiert werden. Mit VIII betont rötlichgelbe Färbung. — III wird mit 4-Amino-1.1'-azobenzol-4'-oxy-3'-carbonsäure (XIV) u. das disk. Prod. mit VI umgesetzt. Grünlichgelb auf A. — III wird mit VII, das Prod. (IX) mit 1-Amino-4-oxybenzol-3-carbonsäure (X) kondensiert. Gelborange auf A. — IX gibt mit 1-[3'-Aminobenzoylamino]-4-oxy-3-carboxybenzol-5-sulfonsäure bzw. 1-[4'-Aminobenzoylamino]-2-oxy-3-carboxybenzol-5-sulfonsäure analoge Farbstoffe. — III wird mit 4-Amino-2-methoxy-2'-oxy-1.1'-azobenzol-5'-sulfonsäure, dann mit X kondensiert. Braungelb auf A, nach Kupferung rotbraun. — III wird mit 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure (XI), dann mit VI kondensiert. Klargraue Substanz (XIII), die mit diazotierter 1-Aminobenzol-2-carbonsäure einen A orange färbenden Farbstoff gibt. Nach Kupferung mit CuSO<sub>4</sub> rotbraun. Analoge Farbstoffe entstehen, wenn XI durch 2-Amino-2-oxy-naphthalin-6-sulfonsäure oder durch N-Aminobenzoylderiv. ersetzt wird. Die tert. Cl-Atome können auch gegen p-Aminosalicylsäure, Dimethylamin, 3-Aminoacetanilid usw. ausgetauscht werden. Die Prodd. kann man in üblicher Weise auf A aufziehen lassen oder mit diazotiertem p-Nitroanilin u. dgl. entwickeln. — III wird mit dem Disazofarbstoff aus diazotiertem 4-Amino-1.1'-azobenzol (XII) u. XI, dann mit Metanilsäure umgesetzt. Bläulichrot auf A. — Mit diazotiertem XII gibt XIII einen Farbstoff, der auf A bläulichrote Töne erzeugt. — III wird mit 4-Amino-2-methyl-6-methoxy-4'-acetamino-1.1'-azobenzol-5'-sulfonsäure, dann mit VI umgesetzt. Gelborange auf A. — 37 I werden bei neutraler Rk. mit 37,2 4,4'-Diaminodibenzyl-2,2'-disulfonsäure, das Prod. mit 4-Amino-4'-oxy-1.1'-azobenzol-3'-carbonsäure, dann mit VI umgesetzt. Gelbe Töne auf A. — Analoge Farbstoffe entstehen, wenn die letzten Cl-Atome nicht gegen den Rest von VI, sondern gegen NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-Gruppen oder den Rest von 1-Amino-4-oxybenzol-3-carbonsäure ausgetauscht werden. — III wird mit V, dann mit VI kondensiert. Roter Farbstoff. Ein entsprechendes Prod. durch Rk. von III mit VI, dann V u. schließlich Monomethylanilin. — III wird mit XIV u. 1-Amino-4-oxybenzol-3-carbonsäure u. dann mit VI umgesetzt. Grün gelb auf A. — III wird mit XIV, dann mit VII u. schließlich mit VI umgesetzt. Gelbe Töne auf A. — III wird mit XIV u. dann noch einmal mit XIV zum ditert. Prod. umgesetzt. Gelb auf A. — Mit 51,4 (Teilen) XIV werden 130 des disk. Prod. aus 2 Moll. I, 1 Mol. II u. 2 Moll. VII umgesetzt. Gelb auf A. — III wird mit dem Monoazofarbstoff aus diazotierter 1-[4'-Aminobenzoylamino]-4-oxy-3-carboxybenzol-5-sulfonsäure u. XV, dann mit VI kondensiert. Rötlichgelbe Töne auf A. Analoge Prodd., wenn der erwähnte Monoazofarbstoff durch die Monoazofarbstoffe aus 1-[3'-Aminobenzoylamino]-4-oxy-3-carboxybenzol-5-sulfonsäure (XVI) u. XV oder aus 1-[4'-Aminobenzoylamino]-4-oxybenzol-3-carbonsäure u. XV ersetzt wird. — III wird mit dem Monoazofarbstoff aus 2-Naphthylamino-4,8-disulfonsäure u. m-Toluidin, dann mit VI umgesetzt. Gelbe Färbung auf A. — III wird mit dem Monoazofarbstoff aus XV u.

XVI, dann mit X kondensiert. Gelb auf A. — III wird mit 2-[3'-Aminobenzoylamino]-5-naphthol-7-sulfonsäure (XVIII), dann mit 1,3-Diamino-4-chlorbenzol (XIX) umgesetzt. Durch Kupplung mit diazotierter 4-Amino-1,1'-azobenzol-4'-sulfonsäure (XVII) erhält man einen roten Farbstoff, der nach Diazotierung auf der Faser u. Behandlung mit  $\beta$ -Naphthol dunkelrote Töne liefert. Der gleiche Farbstoff entsteht, wenn man an zweiter Stelle mit dem aus XVII u. XVIII bereiteten Disazofarbstoff kondensiert u. dann XIX einwirken läßt. — Tabellar. Zusammenstellung weiterer Kombinationsmöglichkeiten u. Farbstoffe. (F. P. 906 873 vom 31/8. 1944, ausg. 22/2. 1946. Schwz. Prior. 1/9. 1943.)

DONLE. 7053

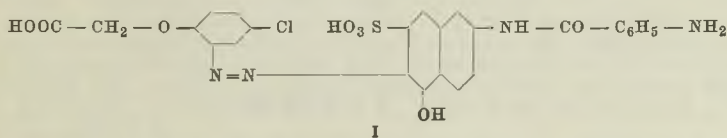
J. R. Geigy Akt.-Ges., Schweiz, *Herstellung von Monoazofarbstoffen*. Diazotierte Amino-verb., die durch Kondensation von *o*-Oxycarbonsäuren (I) der Benzolreihe, die  $NH_2$ -Gruppen enthalten, mit gegebenenfalls substituierten 4-Halogen-3-nitrobenzoylchloriden u. durch Red. der entstehenden Prodd. zu *o*-Oxycarboxyaryliden von 3-Amino-4-halogenbenzoesäuren, oder durch Austausch des in 4-Stellung befindlichen Halogens gegen eine Sulfonsäuregruppe mittels  $Na_2SO_3$  der gegen den Arylsulfonsäurerest mittels arylsulfinsauren Salzen u. dann Red. zu *n*-Oxycarboxyaryliden von 3-Amino-4-sulfobenzoesäuren bzw. -4-arylsulfobenzoesäuren erhalten werden, werden in saurem Medium mit speziellen Aminoxy-naphthalinsulfonsäuren gekuppelt. — 61,3 (Teile) 5-[4'-Chlor-3'-aminobenzoyl]-amino-2-oxycbenzoesäure (II) werden mit  $Na_2CO_3$  in 700 W. zu einer neutralen Lsg. gelöst u. diazotiert. Dann gibt man bei 20—25° 45 Na-Salz von 2-Naphthalinsulfonsäure in 300 W. u. eine schwach lackmussaure Lsg. von 50,6 2-Methylamino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure (III) in 500 W. zu. Der Farbstoff färbt Wolle aus saurem Bad in leuchtend roten Tönen, die bei der Chromierung etwas mehr blau werden. II kann durch 5-[4'-Chlor-3'-aminobenzoyl]-amino-3-sulfon-2-oxycbenzoesäure, 3-[4'-Chlor-3'-aminobenzoyl]-amino-5-methyl-2-oxycbenzoesäure, 5-[2',4'-Dichlor-3'-aminobenzoyl]-amino-2-oxycbenzoesäure u. die entsprechenden Bromderiv., III kann durch 2-Äthylamino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure ersetzt werden. — 3-[3'-Amino-4'-sulfobenzoyl]-amino-2-oxycbenzoesäure (IV)  $\rightarrow$  2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure. Roter Wollfarbstoff (bläulich nach Chromierung). Weitere Beispiele. (F. P. 913 353 vom 13/8. 1945, ausg. 5/9. 1946. Schwz. Prior. 23/11. 1943.)

DONLE. 7053

J. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Disazofarbstoffe*. Tetrazotierter 4,4'-Diamino-2,2'.5,5'-tetramethoxydiphenylharbstoff oder 4,4'-Diamino-2,2'.5,5'-tetraäthoxydiphenylharbstoff (I) wird mit 1 Mol 1-Amino-8-oxynaphthalin-2,4-disulfonsäure (II) u. 1 Mol 1-Amino-8-oxynaphthalin-2-sulfonsäure (III) oder 1 Mol 2-Phenylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure gekuppelt. Es entstehen dunkle, bronzierende Farbstoffpulver, die sich in W. blau, in konz.  $H_2SO_4$  grünlichblau lösen u. auf Cellulosefasern blaue Töne geben, die durch Nachkupfern licht- u. naßechter werden. — Beispiel: 48,8 (Teile) I werden mit 13,8  $NaNO_2 + HCl$  diazotiert, der überschüssige HCl mit  $Na_2CO_3$  abgestumpft u. in Ggw. von 15  $NaHCO_3$  31,9 II zugegeben. Nach Bldg. des Zwischenprod. läßt man eine wss. Lsg. von 23,9 III, 20  $Na_2CO_3$  u. 150 Pyridin zufließen u. rührt mehrere Std. bei n. Temperatur. Nach beendeter Kupplung wird der Farbstoff mit NaCl ausgefällt. (Schwz. PP. 243 001 u. 243 002, beide vom 21/4. 1944, ausg. 1/11. 1946. Zusätze zu Schwz. P. 240 993.)

KALIX. 7055

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Disazofarbstoff*. Durch Kupplung der Verb. I



mit 8-Oxychinolin-7-sulfonsäure (II) erhält man einen rotbraunen Farbstoff, der Cellulosefasern gelbrot färbt; durch Nachkupfern wird die Färbung licht- u. waschechter. I wird durch Kupplung von diazotierter 4-Chlor-2-amino-1-phenoxyessigsäure mit 2-[4'-Aminobenzoyl]-amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure erhalten. (Schwz. P. 240 364 vom 24/6. 1943, ausg. 16/5. 1946. Zusatz zu Schwz. P. 237 186.)

KALIX. 7055

J. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Trisazofarbstoffe*. Tetrazotiertes 4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxydiphenyl (I) wird zunächst mit 1 Mol des durch saure Kupplung von diazotierter 2-Amino-5-nitrobenzoesäure (II) mit 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure (III) entstehenden Farbstoffs u. dann mit 1 Mol 2-Oxynaphthalin-6-sulfonsäure (IV) oder mit 1 Mol 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure (V) gekuppelt. Es entstehen dunkle bronzierende Pulver, die sich in W. blau, in konz.  $H_2SO_4$  grünlichblau lösen u. Cellulosefasern marineblau färben, wobei die Naßechtheit durch Nachkupfern verbessert werden

kann. Die Kupplung zwischen I u. (II + III) wird in sodaalkal. Lsg. ausgeführt, die von (I + II + III) mit IV oder V in sodaalkal. Lsg. + Pyridin bei n. Temp.; sie dauert einige Stunden. Die Farbstoffe werden mit NaCl ausgefällt u. bei 40° getrocknet. (Schwz. PP. 242 500 u. 242 502, beide vom 14/10. 1943, ausg. 1/10. 1946. **Zusätze zu Schwz P. 236 584.**)  
KALIX. 7055

### XIa. Farben. Anstriche. Lacke. Naturharze.

**G. Champetier und J. Petit**, *Die thermische Polymerisation der Äthylester der Leinölsäuren*. Die therm. Polymerisation der durch Äthanolyse des natürlichen Leinöls gewonnenen Äthylester führt zu denselben Stoffen wie die Äthanolyse der Leinöle, die einer therm. Vorbehandlung unterworfen worden sind. Außer einer gewissen Zers. erstreckt sich die Polymerisation nur auf die Äthylester der Polyäthylensäuren. Sie besteht allein in einer Dimerisation der Linoleate u. Äthyllinoleate als Folge einer Isomerisation, die die Äthylensbindungen in konjugierte Stellungen überführt, u. einer Diensynthese. Ein 3-dimensionales makromol. Gitter kann nur mit Estern mehrwertiger Alkohole, bes. mit Triglyceriden, erhalten werden, was die bemerkenswerten techn. Eigg. der Standard-Leinöle erklärt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 689—91. Juli/Sept. 1945. Paris, Inst. de Chimie, Labor. de Recherches sur les Peintures et Vernis.) WESLY. 7096

**G. M. Ajmani und S. K. K. Jatkar**, *Die Wirksamkeit von Sikkativen für Leinöl bei höheren Temperaturen*. Als weiterer Beitrag zur Aufklärung des Trockenprozesses von Leinöl werden unter Variierung der Trockentemp. (100, 150 u. 200°) Verss. mit wechselnden Zusätzen der Linoleate von Co, Mn u. Pb ausgeführt. Ermittlung der Trockenzeit approximativ durch die Fingerdruckprobe. In absteigender Reihe geordnet, ergibt sich im Einklang mit der Literatur analog wie bei Zimmertemp. folgende Rangfolge: Co, Mn Pb. Die Trockenzeit ist für jedes Siccativ seiner Konz. angenähert proportional; es besteht aber eine Konz., oberhalb derselben eine wesentliche Beschleunigung des Trocknens nicht mehr eintritt. Aus den Ergebnissen wird auf eine komplexe Natur des Trockenvorganges geschlossen. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 2. 207—12. 1939. Bangalore, Indian Inst. of Science, General Chem. Section.)  
TÄUFEL. 7096

**Herman B. Kipper**, Accord, Mass., V. St. A., *Dehydrierung von gasförmigen und flüssigen Petroleumkohlenwasserstoffen in Ggw. von Metallen u. Metalloxyden von Cu, Fe, Ni, Co, Ag, Sn, Bi, Sb, Cd, Cr, Mn, Pb, Hg, Mo, W u. V.* — Z. B. verwendet man ein Gemisch aus 150 (g) Cu-Pulver, 50 CuO u. 35 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, welches auf 200 g Asbestfaser mittels wss. koll. Al(OH)<sub>3</sub> aufgetragen wird. Die Dehydrierung wird in einem Cr-Ni-Stahlrohr ausgeführt, welches elektr. beheizt wird. — Weitere Katalysatoren enthalten z. B. 70 (g) Ni-Pulver u. 30 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, welche auf 150 Asbestfasern aufgebracht werden, — weiterhin 70 (g) Sn-Pulver u. 30 WO<sub>3</sub> auf 180 Asbest — 200 (g) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 100 Ag-Vanadat, 100 MoO<sub>3</sub> u. 100 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sowie 2500 Cu (gekörnt) u. 500 Ni (gekörnt). — 70 (g) Sb-Metall, 30 Cu u. 15 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> geben einen Katalysator, welcher z. B. *Butan* in *Butylen* überführt. — Die erhaltenen ungesätt. dehydrierten Petroleum-KW-stoffe geben im Gemisch mit Harzestern von Leinsaat-, Tung- oder Sojaöl ein *trocknendes Öl* mit guten Eigenschaften. Z. B. werden 85 (Gewichtsteile) eines dehydrierten Öles (D. 0,87<sup>0</sup>) mit 10 eines Kondensationsprod. aus 2 Teilen Leinöl u. 1 Teil Kolophonium u. mit 5 eines Kondensationsprod. aus 2 Teilen Sojaöl u. 1 Teil Kolophonium gemischt. — Man kann die pflanzlichen Öle auch mit einem Phenol-Formaldehydharz oder mit einem Phenol-Furfurolharz kondensieren u. danach mit den dehydrierten KW-stoffölen vereinigen. Man erhält dabei ein *trocknendes Öl*. — Gegebenenfalls werden dem Gemisch noch einige Prozente an Glycerin oder Äthylenglykol zugesetzt u. damit auf 150—200° erhitzt. (A. P. 2 360 689 vom 4/11. 1942, ausg. 17/10. 1944.)  
M. F. MÜLLER. 7097

**United States Gypsum Co.**, Chicago, übert. von: **Herman A. Scholz**, Evanston, Ill., V. St. A., *Pulverförmige Wasserfarbenmischung*. Eine Mischung, bestehend aus 3—10, bes. 6,5 (St.) Glimmer, 0,2—2 (1,2) wasserlös. Phosphat, bes. Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 1—5 (3) wasserunlös. Fettseife, bes. Ca-Stearat, 0,05—0,5 (0,3) Benetzungsmittel, bes. Na-Laurylsulfat, 6—15 (10,5) protein. Bindemittel (I), bes. Casein, 0—1 (0,5) Irischem Moos (zur Erhöhung der Konsistenz der Anstrichfarbe), 1—3 (2) Lösungsm. für I, bes. Borax, 10—50 (30) Pigment, z. B. CaCO<sub>3</sub>, u. 10—50 (46) Füllmittel, bes. Portlandzement, wird zur Herst. von Wasserfarben verwendet. Man stellt aus 100 (Teilen) der Mischung u. 60 W. eine Paste her, verarbeitet diese nach ca. 30 Min. langem Stehen mit weiteren 60—100 W. u. erhält ein *Grundier-* oder *Anstrichmittel* für poröse Flächen aus Zement, Gips oder Stein. (A. P. 2 257 281 vom 29/12. 1937, ausg. 30/9. 1941.)  
ASMUS. 7107

\* **Istvan Ligetfalvi**, *Anstrichfarbe*. 42 (Teile) Stärke, 42 Dextrose u. 16 Gummi arabicum werden mit der 8fachen Menge W. gekocht, dann werden 5% dieser Wassermenge mit

30 Bienenwachs, 25 Terpentinöl, 7 techn. Glycerin, 30  $K_2CO_3$  u. 8 A. gekocht u. mit der 1. Mischung vereinigt. Zum Schluß werden noch 10% Dextrin u. die Pigmente zugesetzt. (Ung. P. 131 198, ausg. 15/2. 1943.)

KALIX. 7107

\* Paraffine Companies Inc., San Francisco, Calif., übert. von: Samuel A. Cohen, Charles D. Thurmond und Lee S. Read, Calif., V. St. A., *Fußbodenfarben*. Man erhitzt 576 (Teile) Sojabohnenöl, 180 Harz, 40 Maleinsäureanhydrid u. 174 Monoglycerid (erhältlich durch  $2\frac{1}{2}$ std. Erhitzen von 81 Sojabohnenöl mit 19 Glycerin auf 270°) in Ggw. von 0,1—0,2% Na-Acetat allmählich auf 260—300°, kühlt auf 205° ab, verd. mit 450 A. u. versetzt mit 86%ig. Mn-Naphtenat. Die üblichen Pigmente (Lithopone), Füllstoffe (CaO) u. Öle (Leinöl) sowie PbO können der M. einverleibt werden. Es entsteht eine wenig viscose Farbe für Fußböden. (A. P. 2381 486 vom 3/3. 1942, ausg. 7/8. 1945.) M. F. MÜLLER. 7107

Koppers Co., übert. von: Wm. F. Fair jr., Pittsburgh, Pa., *Anstrichfarbe auf Bitumen-grundlage*. In einem Schweröl, das durch Dest. von Wassergasteer bei Temp. von 250 bis 450°, vorzugsweise bei 300° übergeht, wird bituminöse Kohle dispergiert. Hierbei entsteht ein Prod., das bei 75° erweicht, es wird mit einem unter 280° sd. aromat. KW-stoff bis zur Streichfähigkeit verdünnt. Der Geh. an C soll 10—30%, der an Schweröl 15 bis 40 Gew.-% betragen. Das Gemisch gibt eine gutfließende Farbe, die raue Oberflächen glättet u. einen zusammenhängenden Film bildet, der im Freien nicht rissig wird u. nicht abblättert. (A. P. 2 395 853 vom 18/5. 1943, ausg. 5/3. 1946.)

KALIX. 7107

Minnesota Mining & Manufacturing Co., St. Paul, übert. von: Clifford L. Jewett, Minneapolis, Minn., V. St. A., *Herstellung wetterbeständiger Farbüberzüge auf körnigen Mineralstoffen für Dachdeckungszwecke*. Körnige Mineralien (Quarz, Schiefer, u. dgl.), welche Fe u. Mn als Verunreinigungen enthalten können, werden mit einer 30—38%ig. Na-Silicat-Lsg. überzogen, der neben Pigmentfarben noch Ton u./oder ein Fluorid, wie Kryolith, u. gegebenenfalls noch ein Alkalialuminat, -chromat oder -dichromat beigemischt sind. Das Ganze wird unter dem F. der Überzugsmasse erhitzt, welche durch Rk. in eine in W. unlösl. Verb. übergeht. Das Na-Silicat soll auf 1 Mol  $Na_2O$  3,25 Mol  $SiO_2$  enthalten. Ton oder Fluorid wird in solchen Mengen angewendet, daß theoret. das Silicat neutralisiert wird. — Beispiel: Zum Überziehen von 2000 (Gewichtsteilen) Quarzkörnern wird ein Gemisch aus 20 Kryolith, 28 rotem Eisenoxid, 52 Na-Silicat-Lsg. (D. 1,3) u. 20 W. benutzt. (A. P. 2 378 927 vom 4/10. 1938, ausg. 26/6. 1945.)

HANS HOFFMANN. 7107

D. I. Schpigelglus und Ja. L. Rasskin, UdSSR, *Herstellung von Öllacken*. Asphalt (aus dem Sadki-Revier) wird bei 160—180° unter Zusatz von geringen Mengen (5—12%) Mineralöl geschmolzen u. darauf zum Abtreiben der flüchtigen Bestandteile auf 200—220° erhitzt. Die erhaltene Schmelze wird mit pflanzlichen Ölen versetzt u. in üblicher Weise auf Lack verkocht. (Russ. P. 65 384 vom 11/1. 1941, ausg. 31/10. 1945.) R. RICHTER. 7101

Patent-Verwertungsgesellschaft m. b. H. Hermes, Deutschland, *Herstellung von Emailacken*. Man erhält bei 250—300° trocknende Lacke von bes. guter Elastizität durch Mischen von Butadienpolymeren von niedrigem Mol.-Gew. mit gesätt., zweckmäßig oberhalb 160° (700 mm Hg) siedenden KW-stoffen von niedrigem Mol.-Gew. oder deren Polymerisationsprod. oder Mischungen dieser mit oder ohne Zusatz von Lösungsmitteln. Geeignete KW-stoffe sind z. B. Hexadecen, Hexahydronaphthalin, Limonen, Oktahydronaphthalin, Pinen, Dicyclopentadien, Dimethylfulven, Hexylfulven, Pentamethylfulven, Methylonyfulven, ferner KW-stoffe, die durch trockene Dest. von Mischpolymerisaten von Butadien u. Styrol oder Kautschukabfällen erhalten werden. Will man unterhalb 160° siedende KW-stoffe verwenden, unterwirft man diese zweckmäßig vorher einer Polymerisation mittels aktivierten Al- oder Mg-Silicats. Ferner ist es vorteilhaft, die Lacke vor ihrer Verwendung zwecks Erhöhung der Viscosität in einer  $CO_2$ -Atmosphäre auf 220—300° zu erhitzen. Um den Lack bei der Verarbeitung, z. B. Herst. von Emaildraht, weniger temperaturempfindlich zu machen, kann man noch 2—3% eines die Alterung des Kautschuks verhindernden Stoffes, wie Aldol- $\alpha$ -naphthylamin, zusetzen, oder man ersetzt einen Teil, z. B. die Hälfte des Butadienpolymeren durch ein teilweise hydratisiertes Polymeres des Butadiens. — Beispiel: 40 (Teile) eines im Handel unter dem Namen „Buna K 32“ erhältlichen Butadienpolymeren von niedrigem Mol.-Gew. werden mit 60 eines der oben genannten KW-stoffe u. 80 *Solventnaphtha* gemischt. Dieser Lack gibt,  $1\frac{1}{2}$ —2 Min. auf 280—300° erhitzt, einen durchsichtigen, harten u. elast. Film. (F. P. 52 879 vom 21/5. 1943, ausg. 13/8. 1945. D. Prior. 26/8. 1942. Zusatz zu F. P. 881 147; C. 1944. I. 604.)

BEIERSDORF. 7107

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Frankreich (Seine), *Korrosionsfeste Überzüge auf Blechen und Blechemballagen*. Zur Herst. solcher eignen sich Lacke auf Basis von Polyvinylacetat (I) u. in der Wärme härtbaren Phenolformaldehyd- oder Harnstoffformaldehydharzen, wobei der Gehalt an letzteren 15—50% betragen soll. Durch Einhaltung dieses Prozentgeh. an Kondensationsharzen erhält man Lackfilme, die auch

starke Biegungen des lackierten Bleches ohne Schädigung aushalten. Beispiel: Zu 100 (Teilen) einer 25%ig. alkoh. Lsg. von hochviscossem I setzt man 10 eines in organ. Lösungsm. noch lösl. Primärkondensationsprod. aus Resorcin u. HCHO u. 5 Trikrätylphosphat zu. Nach Auftragen des Lackes auf das Blech erhitzt man dieses zwecks Vertreibung des Alkohols zunächst 5 Min. auf 100° u. steigert die Temp. dann während 20 Min. auf 200°. Man erhält einen sehr festen u. dabei geschmeidigen, in organ. Lösungsmitteln unlösl. Überzug, der gegen kochendes W. u. schwach saure oder alk. Fl. widerstandsfähig ist. (F. P. 913 159 vom 22/4. 1944, ausg. 30/8. 1946.) BEIERSDORF. 7107

**Chemische Werke Schollene, G. m. b. H.**, Deutschland, *Reinigung von Rohkopal*. Der Kopal wird vor der üblichen Schmelze durch Auflösen u. Filtrieren der Lsg. von der Hauptmenge seiner Verunreinigungen befreit, wodurch die Schmelztemp. von 350—400° auf 250—270° u. die Schmelzzeit von 3—4 auf 1 Std. herabgesetzt werden kann. Dadurch wird der Kopal weniger abgebaut u. weniger braun gefärbt. Man löst z. B. 100 kg Rohkopal in 300 kg *Butanon*, filtriert, verdampft das Lösungsm. u. schmilzt das verbleibende Harz bei 260°. (F. P. 905 368 vom 24/6. 1944, ausg. 3/12. 1945. D. Prior. 20/4. 1943.) KALIX. 7141

**Chemische Werke Schollene, G. m. b. H.**, Deutschland, *Löslichmachen von fossilen Harzen*. Die Harze, z. B. *Kopal*, werden in Ggw. von W. mit Verb. behandelt, die leicht O<sub>2</sub> abgeben, wobei auch Katalysatoren, wie AlCl<sub>3</sub>, angewandt werden können. Die Harze quellen dadurch stark auf u. werden leichter löslich. Man läßt z. B. 10 kg feingemahlene Kongokopal mit 1 Liter W. u. 2 kg *Percarbonat* 6 Std. unter geringer Erwärmung stehen, wodurch das Harz in *Butanol* lösl. wird. (F. P. 905 367 vom 24/6. 1944, ausg. 3/12. 1945. D. Prior. 5/4. 1943.) KALIX. 7141

### XIb. Plaste (Kunstharze. Plastische Massen).

**H. K. Sen**, *Kunststoffe*. Allg. Überblick über Herst. u. Eigg. der wichtigsten thermoplast. u. härtenden Kunststoffe. (J. Indian chem. Soc. 18. 47—70. Febr. 1941.) SCHNELL. 7170

**K. Veselý**, *Phenol-Formaldehydharze*. Die Geschwindigkeit der Rk. zwischen *Phenol* (I) u. *Formaldehyd* (II) hängt von der Dehydratationsgeschwindigkeit von II ab; in ähnlicher Weise ist die Elektrod. von II von der alkalisch-sauren katalyt. Geschwindigkeit der Dehydratation abhängig (nur das wasserfreie Monomere ist reduzierbar). Im alkal. Bereich wird die Dissoziation von II erleichtert, so daß das optimale p<sub>H</sub> für diese Rk. 13,15 beträgt, ähnlich wie bei der Elektroreduktion. Der Unterschied zwischen den alkal. u. sauren Primärprodd. liegt darin, daß im alkal. Bereich *Saligenin* weiteres II leichter addiert als das ursprüngl. I. Im sauren Bereich verläuft dagegen die Rk. tatsächlich bimolekular. (Chem. Listy Vědu Průmysl 40. 263—66. 10/11. 1946.) STEINER. 7176

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Polymerisation von Äthylen* erfolgt in einer Lsg. geringer Mengen (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> als Polymerisationskatalysator in CH<sub>3</sub>OH mit 10—50% Wassergeh., der zweckmäßig NH<sub>3</sub> in solcher Menge zugesetzt ist, daß die beim Zerfall des (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> entstehende Säure gebunden wird. (Schw. P. 237 402 vom 11/11. 1943, ausg. 16/8. 1945. D. Prior. 21/8. 1942.) BRÄUNINGER. 7173

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, England, *Herstellung von polymerem Nitroäthylen*. Man läßt auf 1,2-Dinitroäthan, das in einem organ. Lösungsm., z. B. *Dioxan*, *Aceton* oder *Methanol* gelöst ist, Carbonate oder Hydrate eines Alkali- oder Erdalkalimetalls oder von NH<sub>4</sub> in Ggw. von W. einwirken, wobei man zweckmäßig schaumverhindernde Mittel zusetzt, bevor man das überschüssige alkal. Mittel, z. B. CaCO<sub>3</sub>, durch Zusatz von Säure zersetzt. Das entstandene Polynitroäthylen wird als fester Nd. aus der Lsg. abfiltriert. (F. P. 917 219 vom 12/11. 1945, ausg. 30/12. 1946. E. Prior. 20/4. 1942, 3/3. u. 16/4. 1943.) DERSIN. 7173

**Lonza Elektrizitätswerke u. Chemische Fabriken Akt.-Ges.**, Gampel, Basel, Schweiz, *Herstellung wässriger Polyvinylchloridemulsionen*, gek. durch Polymerisation von monomeren Vinylchlorid (I) in alkal. Medium in Ggw. von Katalysatoren (z. B. *Persulfaten*) u. Emulgatoren (z. B. 1% Alkali- oder NH<sub>4</sub>-Palmitat oder -Stearat), wobei dafür gesorgt wird, daß die Emulsion auch nach beendeter Rk. noch alkal. reagiert. Die Polymerisation ist bei 40—45° in wenigen Std. beendet. Der Polymerisationsgrad wird durch die Temp. geregelt. Die Emulsionen sind dünnfl. bis sahnartig u. man erhält aus ihnen, z. B. durch Säurezusatz, *Polyvinylchlorid* (II). Z. B. werden 200 Teile W., welche 0,06% K-Stearat, 0,06 SiO<sub>2</sub> u. 0,02% NaOH (in Form von Wasserglas) u. 0,7% K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> enthalten, mit 50 I in einem Al-Gefäß 2 Std. bei 45—48° kräftig geschüttelt oder gerührt. Beim Entspannen entweicht 1 I, weitere 2 I werden im Vakuum oder durch Ausblasen mit N<sub>2</sub> oder Wasserdampf entfernt. Die dünnfl. Emulsion ist gegen Phenolphthalein alkal. u. wird durch Ein-

gießen in ca. 110 10<sup>0</sup>/ig. MgSO<sub>4</sub>-Lsg. koaguliert, abgesaugt, gewaschen u. getrocknet. Das weiße, mehlfine II ist bei Raumtemp. unlösl., in der Wärme lösl. in Chlorbz., Aceton-Bzl., Cyclohexanon u. den üblichen Weichmachern. Herst. von elast. *Filmen* mit guter Wärmebeständigkeit, die sich auch über 100° u. bei hohem Weichmacherzusatz ohne Kleben verarbeiten lassen. Neigung zu HCl-Abspaltung in Licht oder Wärme ist so gering, daß auf Zusatz von Stabilisatoren verzichtet werden kann. Die Emulsion dient zum Bestreichen von Stoffen, Herst. von *Lacken, Schallplatten, Kunstleder* u. dgl. (Schwz. P. 239 764 vom 27/6. 1942, ausg. 18/2. 1946.)  
MÜLLER-MEININGEN, 7173

**Lonza Elektrizitätswerke u. Chemische Fabriken Akt.-Ges.**, Gampel, Basel, Schweiz, *Emulsionspolymerisation von Vinylverbindungen* (I). bei der sich die Konz. an I im Reaktionsraum dem Reaktionsverlauf leicht anpassen u. messen läßt, so daß Druck u. Temp. im gewünschten Bereich gehalten werden können, dad. gek., daß man in der Nähe des Drucks arbeitet, der dem Sättigungsdruck von I bei der gewünschten Temp. entspricht u. daß man die I-Konz. im Reaktionsraum derart einstellt, daß bei der Polymerisation einer relativ kleinen Menge I der Sättigungsdruck unterschritten wird, wobei der Druckabfall als Anzeige für die Zugabe weiterer I dient, daß man nun sofort I zuführt u. die Zufuhr unterbricht, sobald sich der Arbeitsdruck (= Sättigungsdruck) wieder eingestellt hat. Bei Mischpolymerisation arbeitet man beim Sättigungsdruck der niedrigst sd. polymerisierbaren Verbindung. Die I-Zugabe erfolgt durch eine Dosiervorr., welche durch die auftretenden Druckunterschiede automat. gesteuert wird. — Ein Rührautoklav, der 1000 (Teile) W., 2 Na-Stearat, 1 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. 5 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> enthält, ist durch ein Rohr, das in fl. Vinylchlorid (II) taucht, mit einer Vorlage verbunden, in der bei Raumtemp. ein Druck von 3 at herrscht. Der Autoklaveneinhalt wird automat. auf 45 ± 1° gehalten u. unter schnellem Rühren mittels einer Pumpe in die Verbindungsleitung 50 II eingespritzt, wobei sich im Autoklaven 6,5 at einstellen u. 20 Min. konstant bleiben, ohne daß II zugeführt wird. Wenn Druckfall einsetzt, wird wieder II eingepumpt, um den Druck auf 6,5 at zu halten. Nach 2 Std. sind 280 II aufgenommen, die II-Zufuhr wird eingestellt u. die M. noch 30 Min. auf 45° gehalten, wobei der Druck auf ca. 5 at fällt, der II-Überschuß abgelassen u. 250 *Polyvinylchlorid* enthaltender *milchiger Latex* erhalten. Verf. läßt sich kontinuierlich durchführen. (Schwz. P. 239 765 vom 28/5. 1943, ausg. 18/2. 1946.)  
MÜLLER-MEININGEN, 7173

**Consortium für Elektrochemische Industrie G. m. b. H.**, Deutschland, *Herstellung eines gut löslichen Polyvinylchlorids*. Man polymerisiert monomeres Vinylchlorid (I) in Ggw. von Halogenderiv. des Äthylens, wobei letztere weniger als 1 Mol je Mol I betragen sollen. Geeignete Zusätze sind Trichloräthylen, Tetrachloräthylen, cis- u. trans-Dichloräthylen, Allylbromid u. Äthyltrichloracrylat. Man erhält bei der Polymerisation im Block oder als Emulsion mit Benzoylperoxyd als Katalysator Polymerisate, die in Äthylacetat, Butylacetat, Amylacetat, Aceton oder Trichloräthylen lösl. sind. (F. P. 897 009 vom 5/3. 1943, ausg. 9/3. 1945. D. Prior. 1/9. 1942.)  
DERSIN, 7173

**N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.**, Holland, *Herstellung von Polymerisationsprodukten des Vinylchlorids* (I). Man verwendet ein I, das durch Pyrolyse von reinem 1,2-Dichloräthan (II) unterhalb ca. 540° gewonnen u., zweckmäßig kurz vor der Polymerisation, durch Dest. gereinigt wird. Das verwendete II soll in seinem Kp. um weniger als 0,1% von reinem II abweichen u. einen Brechungsindex von 1,4449—1,4452 haben. Die Dest. von I wird so durchgeführt, daß höchstens 0,3% oberhalb reinem I sieden. Wesentliche Herabsetzung der Polymerisationsdauer. — Beispiele. (F. P. 901 723 vom 2/2. 1944, ausg. 3/8. 1945. Holl. Prior. 1/3. 1943.)  
DONLE, 7173

**Gummi-Werke Richterswill AG.**, Richterswill, Schweiz, *Hochelastische geformte Gebilde aus Polyvinylchlorid* (I) erhält man aus Mischungen von I mit Weichmachern (II), wenn man die gespritzten oder gepreßten Gebilde, wie Fäden, Bänder, Schläuche, in warmem Zustand streckt. Das Strecken kann beim Verlassen der Düse oder später als Sonderbehandlung durchgeführt werden, an der Luft oder in einem fl. Bad erfolgen. Die Badfl. soll eine geringe Quellung von I hervorrufen; geeignet sind z. B. Nitrobenzol, Chinolin, Kresol, Tetralin. An Stelle von oder in Mischung mit I können auch Mischpolymerisate Anwendung finden. (Schwz. P. 239 014 vom 8/12. 1943, ausg. 3/12. 1945.)  
G. KÖNIG, 7173

**Uto-Chemie-Aktiengesellschaft**, Zürich, Schweiz, *Schwamm- oder moosartige Gebilde* aus Polyvinylchlorid (I) erhält man durch Vermischen einer lösl., pulverförmigen Substanz (II) mit I. Je nach der Korngröße von II erhält man Prodd. von verschied. Porengröße. Nach dem innigen Vermischen wird I gelatinert u. anschließend II aus der M. herausgelöst. Als II kommen z. B. in Betracht: NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Man kann als Lösungsm. für II auch andere Stoffe als W. anwenden, jedoch müssen diese gegenüber I inert sein. Man kann als II auch solche Stoffe anwenden, die in der Wärme sich zu Gasen zersetzen

u. deren Zersetzungspunkt oberhalb der Gelatinierungstemp. liegt. I kann man auch Weichmacher zusetzen. (Schwz. P. 244 058 vom 30/10. 1945, ausg. 16/12. 1946.)

G. KÖNIG. 7173

**Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für elektrochemische Industrie GmbH., München, Herstellung eines Mischpolymerisats von Vinylestern** durch Mischpolymerisation von Vinylacetat (I) mit Bernsteinsäuredivinylester (II). Z. B. werden 97 (Teile) I mit 3 II u. 2% Benzoylperoxyd bei 50—60° polymerisiert. Die Prodd. sind blasenfrei, glasklar, sehr zäh, u. für opt. Zwecke verwendbar. (Schwz. P. 239 216 vom 13/5. 1944, ausg. 17/12. 1945. D. Prior. 28/5. 1943.)

BRÄUNINGER. 7173

**Röhm & Haas G. m. b. H., Deutschland, Herstellung von polymeren Acrylsäurederivaten.** Man polymerisiert 40—80% Acrylsäurenitril mit 60—20% Methacrylsäureester einfacher Alkohole u. bis zu 15% Methacrylsäureamid oder N-Methylmethacrylsäure-

R<sub>1</sub>

amid oder von Verbb. der allg. Formel  $\text{CH}_2 = \text{C} - \text{CoNHR}_2$ , in der R<sub>1</sub> = H, Alkyl, Aryl oder Aralkyl u. R<sub>2</sub> = Alkyl, Aralkyl, CO·NH·R oder CH<sub>2</sub>·NH·COR sein kann. Man löst z. B. (5 Teile) Acrylsäureamid in Bzl., fügt 5 eines Gemisches von 30% Methacrylsäuremethylester u. 70% Acrylsäurenitril hinzu u. polymerisiert durch Zugabe von 0,04 Dibenzoylperoxyd zu einem farblosen Glas. In analoger Weise verwendet man Methylen-dimethacrylsäureamid, N-Methylmethacrylsäureamid, N-Phenylmethacrylsäureamid oder Methacrylharnstoff. (F. P. 905 059 vom 14/6. 1944, ausg. 23/11. 1945. D. Prior. 16/3. 1943.)

DERSEN. 7173

**G. S. Petrow und N. W. Andrianowa, UdSSR, Darstellung thermoplastischer Phenolformaldehydharze.** Phenol oder Kresole werden in Ggw. starker Mineralsäuren mit mehr als 1 Mol Formaldehyd (I) kondensiert, worauf das erhaltene Kondensationsprod. ohne Zusatz von weiterem I durch bas. Katalysatoren, z. B. Hydroxyde oder NH<sub>3</sub>, in die Resolharze übergeführt wird. So werden z. B. 100 (Teile) Phenol u. 200 30%ig. I (paraldehydfrei) unter Zusatz von 15 HCl (D. 1,19) bei nicht über 15° oder von 15% HCl unter Erwärmen am Rückflußkühler kondensiert. Die erhaltene wss. Emulsion oder das entwässerte Prod. wird nach Zusatz von bas. Katalysatoren weiterkondensiert. Die Harze werden zur Herst. gegossener oder gepreßter Phenoplaste u. von Schutzschichten, sowie als Klebstoff verwendet. (Russ. P. 65 357 vom 6/3. 1944, ausg. 31/10. 1945.)

R. RICHTER. 7177

**Dr. F. Raschig GmbH., Ludwigshafen a. Rh., Harzartige Kondensationsprodukte (I),** die nicht auskristallisierende saure, wss. Lsgg. ergeben, erhält man durch Kondensation von Sulfanilsäure u. Crotonaldehyd. Das bei 80—100° in Ggw. von W. in 10 Std. am Rückfluß kondensierte Prod. stellt ein bei n. Temp. zähfl. Harz dar, das durch Dest. im Vakuum weiter eingedampft werden kann. Der Reaktionsmischung kann man noch andere natürliche oder synthet., neutrale hochmol. Verbb., wie Celluloseäther, als Verdickungsmittel, ferner Farbstoffe, Weichmacher u. Lösungsm. zumischen. Die wss. Lsgg. besitzen die Fähigkeit, natürliche oder synthet., makromol. Verbb., die in Form von Lsgg. oder Dispersionen vorliegen, wie z. B. Harzeifen-Lsgg., wss. alkal. Phenol-Formaldehyd-Kondensationsharzlösungen oder Polyvinylacetatdispersionen, auszufällen, u. sind daher wichtig bei der Stoffleimung. I erhärten nicht vollständig u. üben daher eine plastifizierende Wrkg. in Mischungen aus. (Schwz. P. 234 793 vom 19/10. 1942, ausg. 16/2. 1945. D. Prior. 22/10. 1941.)

G. KÖNIG. 7177

**Bata Akt.-Ges., Zlin, Tschechoslowakei, Harzartige Kondensationsprodukte,** bes. geeignet für Lacke u. trocknende Überzüge, erhält man durch folgende Rkk.: Harnstoff u. HCHO werden bei Temp. von höchstens 50° im Verhältnis von 1:2,5—4 kondensiert u. das erhaltene Reaktionsprod., bestehend aus vorwiegend Dimethylolharnstoff u. gegebenenfalls aus Dimethylolderivv., wird nun mit Chlorcrotylharz u. Polyesterharz, erhalten aus Pentaerythrit u. Phthalsäureanhydrid, bei höchstens 100° umgesetzt u. anschließend bei Temp. bis 150° mit niedrigmol. p-Kresol-Formaldehydresol zu einem klaren, schwach gelblichen Harz kondensiert, das in den üblichen Lösungsm. lösl. ist. Das erhaltene Prod. ergibt härtbare Filme, die gegenüber W., Alkalien u. Säuren beständig sind u. sich bes. für Elektroisolationlacke eignen. Die Kondensation mit dem Resol soll höchstens 30 Min. dauern. Zur Kondensation von Harnstoff mit HCHO verwendet man vorteilhaft einen mit Mg-Zn-Legierung von Ameisensäure befreites HCHO. Das Endprod. befreit man im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen. (Schwz. P. 241 419 vom 15/12. 1941, ausg. 16/7. 1946.)

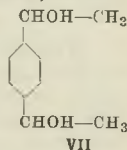
G. KÖNIG. 7181

**Phrix-Arbeitsgemeinschaft, Hamburg, Herstellung von Polykondensationsprodukten.** Man erhitzt Aminocarbonsäuren, bes. ε-Aminocapronsäure, in Ggw. von Elementen der 2. u. 3. Gruppe des period. Syst., bes. Al u. seinen Legierungen, vorzugsweise unter Anwendung von Verdünnungsmitteln u. bei Temp., die 10—40° über dem F. des entstan-



denen Kondensats liegen. (Schwz. P. 234 796 vom 21/4. 1943, ausg. 16/2. 1945. D. Prior. 23/5. 1942.)

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Polykondensationsprodukten.** Man erhitzt polyamidbildende Stoffe oder ihre Kondensate bzw. Gemische der beiden mit bifunktionellen Verbb. (I), die reaktionsfähige H-Atome tragen, u. mit mindestens der ihnen äquivalenten Menge Diisocyanat. Geeignete Verbb. I sind Glykole, wie 1.4-Butan-, 1.6-Hexandiol, 1.6-Methylhexandiol (II), 1.10-Decandiol, Di-, Triäthylenglykol; Dimercapthane; Aminoalkohole, wie 1.4-Aminobutanol; Diamine; Dicarbonsäuren. Die Kondensation kann man in Ggw. von indifferenten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln sowie von Erweichungsmitteln (p-Toluolsulfonsäure-, Benzolsulfonsäureäthylamid usw.), bei erhöhtem Druck u. bei Temp. von 100—300° durchführen; die Ggw. von O<sub>2</sub> ist oft unvorteilhaft. Katalysatoren u. Stabilisierungsmittel können zugegen sein. — Z. B. rührt man in eine Schmelze von 1000 (Teilen) *ε*-Caprolactam (IV), 300 Butandiol-(1.4) (VI) u. 407 II bei 170° 1120 Hexamethylendiisocyanat (III) ein, gibt 1 Na zu, rührt 20—25 Std. bei 170—180°, bis sich eine kompakte, sehr viscose, M. gebildet hat. Das Prod. ist nach dem Abkühlen fest, nicht klebend, leicht lösl. in warmem Methanol u. gibt aus der Lsg. feste, durchscheinende Filme. Seine Wasserbeständigkeit kann durch Nachbehandlung mit geringen Mengen Polyisocyanat verbessert werden. — Weitere Beispiele, u. a. für die Kondensation von 336 (Teilchen) III, 61 oder 99 Diisocyanatodixylylmethan, 70 Mischpolyamid aus adipinsäurem Hexamethyldiamin (V) u. IV (Mischverhältnis 7:3), 500 Mischpolyamid aus V u. IV (Mischverhältnis 6:4), 500 Benzolsulfonsäuremonomethylamid, 90 VI, 132 II u. 33 Dioxoäthylbenzol (VII). — Die Prodd. können auf Filme, Folien usw. verarbeitet werden; die niedrigermol. Erzeugnisse werden als *Appretierungsmittel* für Textilien u. als *Ausgangsstoffe der Lackfabrikation* verwendet. (F. P. 905 823 vom 13/7. 1944, ausg. 14/12. 1945. D. Prior. 20/2. 1943.)



DONLR. 7181

VII

**Deutsche Celluloid-Fabrik Akt.-Ges., Eilenburg, Weichmachungsmittel für Polyamide und Polyurethane.** Man verwendet Chloralalkanamidsäureester der allg. Formel  $\text{CCl}_3-\text{HC}(\text{OH})-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-(\text{CO})_m-\text{OR}$ . In dieser ist  $m = 0$  oder 1, wenn  $n = 0$  ist, u.  $m = 1$ , wenn  $n > 1$  ist. R ist ein beliebiger Alkoholrest. — Beispiele: Chloralurethan, Chloralmentholurethan, Chloraloxamidsäureäthylester, Chloralmalonamidsäureester. (Schwz. P. 237 002 vom 20/6. 1942, ausg. 16/7. 1945. D. Prior. 19/7. 1941.)

FABEL. 7181

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

**George Goldfinger, Der Mechanismus der Kautschukverstärkung.** 2. Mitt. (1. vgl. Rubber Chem. Technol. 18. [1945.] 286.) Vf. führte weitere Verss. durch, die zeigen, daß bestimmte GR-S-Fractionen durch Ruß (STERLING R-Ofenruß) bevorzugt adsorbiert werden, wenn verd. GR-S-Lsgg. (in Xylol) mit Ruß gemischt werden. Der Ruß u. die adsorbierte GR-S-Fraktion wurden durch Zentrifugieren entfernt u. der restliche GR-S durch Fällung mit CH<sub>3</sub>OH aus der Lsg. wiedergewonnen. Die daraus hergestellten Weichgummivulkanisate zeigen eine Zunahme des Moduls, wenn steigende Mengen Ruß zu den Adsorptionsverss. verwendet wurden. Wenn der so vorbehandelte GR-S aber mit Ruß vulkanisiert wird, ist ein entgegengesetzter Effekt festzustellen. Je mehr Ruß bei der Vorbehandlung verwendet wurde u. je größer der Modul der Weichgummimischung war, desto niedriger ist der Modul des mit Ruß gefüllten Vulkanisats. (J. Polymer. Sci. 1. 58—62. Jan. 1946. Boston, Mass., Godfrey L. Cabot, Inc.)

SCHÄFF. 7226

**C. O. Willits, M. L. Swain und C. L. Ogg, Bestimmung von Kautschukkohlenwasserstoffen nach einer gravimetrischen Kautschukbromidmethode.** Die gravimetr. Best. der Kautschuk-KW-stoffe durch Bromierung benzol. Lsgg. u. Ausfällung mit absol. A. wird ausgedehnt auf Pflanzengewebe, Rohkautschuk, Latex u. kautschukarme wss. Lsgg. bei Ausgangsmaterialien mit hohem Geh. an unbekanntem Nichtkautschukbestandteilen wie Guayule, Kok-Saghyz u. Cryptostegia. Nach Feststellung der Abhängigkeit von äußeren Bedingungen werden spezif. Verff. für die einzelnen Arten von Prodd. angegeben u. die je nach der Pflanzenart etwas verschied. Umrechnungsfaktoren KW-stoff: Kautschuk-tetrabromid mitgeteilt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 439—42. 23/7. 1946.)

METZNER. 7248

**J. E. McCready und H. H. Thompson, Bestimmung des freien Kohlenstoffs in Butylkautschukregenerat nach abgeändertem A. S. T. M.-Verfahren.** Die Analyse des regenerierten GR-I (Butylkautschuk), dessen Hauptrohmaterial der Abfall von Luftschläuchen ist, nach dem Verf. der Amer. Soc. Testing Materials (Standards on Rubber Products, Committee D-11, D-297-43 T; 1944) machte infolge der schweren Angreifbarkeit durch HNO<sub>3</sub> Schwierigkeiten beim Filtrieren u. Waschen. Diese werden dadurch behoben, daß man das Material vor jeder anderen Behandlung mit einem Öl („mineral seal oil“) 12 Std.

lang bei 150° digeriert. Auch einige Abänderungen gegenüber dem ursprünglichen Verf. beim Waschen mit Lösungsm. u. Säuren zur Entfernung der Füllsubstanzen werden vorgeschlagen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 522. 16/8. 1946.) METZENER. 7250

E. J. Meehan, *Spektralphotometrische Bestimmung des Styrolgehalts von Butadien-Styrol-Mischpolymerisaten*. Auf Grund der Befunde von SMAKULA, daß das Absorptionsmaximum von Polystyrol bei 262  $\mu$  durch die Phenylreste im Polymerisat verursacht wird u. daß der spezif. Extinktionskoeff. konstant, d. h. unabhängig vom Mol.-Gew. des Polymerisats, u. somit die Extinktion der Phenylreste additiv ist, konnte Vf. den Styrolgeh. von Butadien-Styrol-Mischpolymerisaten (Typ GR-S) durch UV-Spektralphotometrie bestimmen. Die relative Genauigkeit der Bestimmungsmeth. beträgt ca. 1—3%. Die Meth. wird mit anderen analyt. Methoden verglichen. (J. Polymer Sci. 1. 175—82. Mai 1946. Minneapolis, Univ. of Minnesota, Dep. of Chem.) SCHÄFF. 7250

I. M. Kolthoff, T. S. Lee und C. W. Carr, *Bestimmung von Polystyrol im GR-S-Kautschuk*. Vf. geben ein Verf. zur Best. von Polystyrol (I) in GR-S an. Dabei wird GR-S mit tert.-Butylhydroperoxyd (II) in Ggw. von einer Spur OsO<sub>4</sub> abgebaut u. das dabei nicht zers. I durch Fällung mit CH<sub>3</sub>OH abgetrennt. — 0,5 g GR-S werden in 50 g geschmolzenem p-Dichlorbenzol gelöst, auf 90° gekühlt, 10 cm<sup>3</sup> II u. 1 cm<sup>3</sup> einer 0,003 mol. OsO<sub>4</sub>-Lsg. in Bzl. zugegeben u. die Temp. 10 Min. bei 110—115° gehalten. (J. Polymer Sci. 1. 429—33. Okt. 1946. Minneapolis, Minn., Univ.) SCHÄFF. 7250

Wingfoot Corp. und Claude Hamilton Smith, V. St. A., *Kontinuierliche Herstellung von Latex* durch Bereitung von Polymeren u. Copolymeren in Emulsion, z. B. aus Butadien, Isopren, Dimethyl-, Chlorbutadien, Acryl-, u. Methacrylsäureestern, Acrylsäurenitril,  $\alpha$ -Chlor-, Dichloracrylsäurenitril,  $\alpha$ -Chlor-, Dichloracrylsäureestern, Styrol u. seinen Homologen sowie Halogenierungsprodd. usw. Das Verf. besteht darin, daß sich in dem in verschied. Polymerisationsstadien reagierenden Gemisch 3 oder mehr Stoffe befinden; daß kontinuierlich ein bestimmter Anteil jedes dieser Stoffe abgezogen u. einem anderen der Stoffe zugefügt wird, in dem die Rk. nahe vor ihrem Abschluß ist. Es können 3, 6 oder 8 Stoffe (oder noch mehr) vorliegen, die sich an der Rk. beteiligen, in deren jedem sich die Polymerisation in einem anderen Grad der Vollendung befindet u. deren Zus. kontinuierlich durch Zuführung frischen Materials geändert wird, während gleichzeitig das fast durchpolymerisierte Material laufend entfernt wird. Eine geeignete Vorr. aus mindestens drei in Reihe geschalteten Reaktionsbehältern wird im einzelnen, auch durch Zeichnungen, erläutert. — Beispiel für die Zus. eines Reaktionsgemisches: 75 (Gewichtsteile) Butadien-(1,3), 25 Styrol, 160 W., 5 Seifenflocken, 0,3 K-Persulfat, 0,5 Laurylmercaptan. Wünscht man die Polymerisation nicht ganz zu Ende zu führen, sondern z. B. bei 75%ig. Umwandlung abzubrechen, so kann man einen Stabilisator zufügen. Der erhaltene Latex kann mit Essigsäure u. NaCl u. dgl. koaguliert werden. (F. P. 915 755 vom 11/10. 1945, ausg. 18/11. 1946. A. Prior. 15/7. 1942.) DONLE. 7225

Bata Akt.-Ges., Tschechoslowakei, *Herstellung von Füllmitteln für Kautschukmischungen*. Das Verf. des Hauptpatents, nach dem natürliche oder künstliche Silicate, die gegebenenfalls zunächst gesiebt oder gewaschen wurden, auf 500—1000° erhitzt, dann zerkleinert u. gegebenenfalls gesiebt werden, wird dahin geändert, daß die Silicate vor, während oder nach der Zerkleinerung mit Säuren (Mineralsäuren) gewaschen werden. Die Zerkleinerung erfolgt in Ggw. nichtnetzender Flüssigkeiten. — Ein natürliches Al-Silicat (Beispiel 1 des Hauptpatents) wird mit 5%ig. HCl gewaschen, nach Trocknung calciniert (1 Std. bei 600°), in einer Kugelmühle mit CCl<sub>4</sub> gemahlen, nach Verdampfung von CCl<sub>4</sub> mit 2,5%ig. HCl gewaschen, getrocknet u. durch ein Sieb von 10 000 Maschen getrieben. — 100 t smoked sheets, 3 t S, 5 t ZnO, 1 t Vulkanisationsbeschleuniger u. 40 t Silicatfüllmittel werden gemischt u. die Mischung 10 Min. bei 140° vulkanisiert. Zerreißfestigkeit: 220 kg/cm<sup>2</sup>, Dehnbarkeit: 600%. (F. P. 53 344 vom 25/2. 1944, ausg. 16/10. 1945. D. Prior. 19/1. 1943. Zusatz zu F. P. 891 277 C. 1946. I. 1489.) DONLE. 7227

### XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

José M. Adrián, *Untersuchungen über das Eichenmoos*. Übersicht über die wichtigsten parfümchem. Bestandteile des Eichenmoosextraktes, ihre Konst. u. Eigg. auf Grund der Literatur. Hervorgehoben wird die Beeinflussung des Aromas durch Einw. alkoh. oder anderer Lösungsm. bei der Extraktion. (Afinidad [3] 23. 516—19. Sept./Okt. 1946.) v. DECHEND. 7262

H. T. Islip und F. Major, *Citronenöle aus Palästina*. 6 untersuchte Citronenöle (I) aus Palästina zeigten größtenteils Übereinstimmung mit den von der brit. Pharmakopoe angegebenen physikal. u. chem. Daten. Nur die opt. Drehung war beträchtlich höher. Ver-

glichen mit I aus Sizilien war jedoch der Geh. an Citral geringer. Durch Oxydation (Aufbewahrung in nicht voll gefüllten Flaschen) traten geringe Erniedrigungen in den  $DD_2$ ,  $\alpha_D$ -Werten u. Citralgehh. ein, dagegen Erhöhung der nichtflüchtigen Anteile u.  $n_D$ -Werte. Die Änderungen waren bei den einzelnen Ölen nicht gleichmäßig. Der Geruch der I aus Palästina war nicht so fein wie der aus Sizilien. (Bull. Imp. Inst. 44. 5—8. Jan./März 1946. Imperial Inst.)

GRAU. 7262

D. J. Cosgrove und H. T. Islip, *Lemongrasöl von Trinidad*. Lemongrasöl von Trinidad entspricht in D.,  $[\alpha_D]$ ,  $n_D$ , Citralgeh. u. Löslichkeit einem guten Öl von Ostindien. (Bull. Imp. Inst. 44. 290—92. Okt./Dez. 1946.)

GRAU. 7262

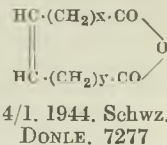
D. J. Cosgrove und H. T. Islip, *Zimtblätteröl von den Seychellen*. Zimtblätteröl (I) von den Seychellen ist wegen eines höheren Eugenol- u. niedrigeren Zimtaldehyd-Geh. nicht so mild wie das von Ceylon. Dest. in 10 Fraktionen ergab zwar in den ersten beiden Fraktionen eine beträchtliche Annäherung an I von Ceylon, war jedoch nicht geeignet, dem Ceylon-I gleichwertige Anteile zu geben. (Bull. Imp. Inst. 44. 287—90. Okt./Dez. 1946.)

GRAU. 7262

—, *Öl von Helichrysum Hochstetteri aus Kenya*. Das aus den Spitzen blühender Zweige der in Kenya heim. *H. Hochstetteri* durch Wasserdampfdest. in Mengen von 0,2% gewonnene äther. Öl (I) stellt ein klares, sehr schwach gelbliches Öl mit leicht campherähnlichem Geruch dar, dessen Prüfung folgende Werte ergab: D. <sup>15</sup> 0,8780,  $[\alpha_D]$  15—15,67°,  $n_D^{20}$  1,4786, SZ. 0,6, Esterzahl 2,1, Esterzahl nach Acetylierung 11,7, Phenole 2,0, Aldehyde 0, unlösl. in 70 vol.-%ig. A., lösl. in 90 vol.-%ig. A. 1:10. Nach der Zus. besteht I aus Terpenen u. wenig Alkoholen. Die Zus. der äther. Öle verschied. *Helichrysum*-Arten wird zum Vgl. angegeben. Die prakt. Prüfung ergab, daß I in der Parfümerie verwendet werden kann, aber nicht hochwertig ist. (Bull. Imp. Inst. 41. 165—67. Juli/Sept. 1943.)

GRAU. 7262

L. Givaudan & Cie, A. G., Schweiz, *Herstellung eines Produktes von Ambrettolidgeruch*. Man bereitet aus 5.15-Dioxympalmitinsäure (I) ein Gemisch von isomeren, ungesätt. Oxy-säureestern der allg. Formel  $HO \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_x \cdot CH \cdot CH \cdot (CH_2)_y \cdot COOH$ , in der  $x + y = 12$  sind, u. erhitzt es in Ggw. eines funktionelle Gruppen austauschenden Katalysators, so daß die Ester in Lactone umgewandelt werden. Der an der Esterbildg. beteiligte Alkohol sd. mindestens teilweise bei 2 mm Hg oberhalb 100°; die entstehenden Lactone werden laufend in Dampfform aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Der genannte Alkohol kann ein- oder mehrwertig sein u. z. B. aus Glycerin oder einem inneren Äther eines mehrwertigen Alkohols (Polyäthylenglykol) bestehen. Dem Reaktionsgemisch kann ein inerte, nicht in die Lactonbildg. eingreifender Bestandteil, z. B. der genannte Alkohol, zugefügt werden. Als Katalysatoren eignen sich die bekannten, den Austausch von Gruppen zwischen Estern oder zwischen Estern u. Alkoholen vermittelnden Stoffe, bes. alkal. Verbindungen. Bes. geeignet ist die Na-Verb. des an der Esterbildg. beteiligten Alkohols, z. B. diejenige von Glycerin. Es ist zweckmäßig, unter vermindertem Druck zu arbeiten. Die Temp. soll in keinem Fall 200° überschreiten. — Z. B. wird ein Estergemisch von Glycerin mit ungesätt., isomeren, aus I durch Wasserabspaltung gewonnenen Oxy-säuren hergestellt, indem das Gemisch der Na-Salze der Oxy-säuren mit 1-Chlorpropan-2.3-diol kondensiert wird. 17,8 g der Estermischung werden mit einer Lsg. von 0,3 g Na in 30 cm<sup>3</sup> Glycerin bei 3 mm Hg dest., bis die Temp. auf 200° steigt. Dann gibt man nach u. nach Glycerin zu, so daß diese Temp. erhalten bleibt u. dest. bei dem gleichen Druck weiter. Nach 10 Std. wird die Dest. abgebrochen, das Destillat mit Ae. aufgenommen, dekantiert, die äther. Lsg. mit W. gewaschen u. das Lösungsm. verjagt. Der Rückstand (10—11 g), ein farbloses Öl, wird durch Dest. gereinigt. Hierbei fallen 8 g einer Fl. an, die stark nach Ambrettolid riecht u. ein Gemisch isomerer, makrocycl., ungesätt. Lactone der nebenst. Formel ( $x + y = 12$ ) darstellt.  $Kp_{0,25}$  118—120°; D. <sup>20</sup> 0,960;  $n_D^{20}$  1,480, VZ. 220,4 (ber. 222). — Verwendung in der Parfümerie. (F. P. 889 212 vom 11/2. 1942, ausg. 4/1. 1944. Schwz. Prior. 2/5. 1941.)



DONLE. 7277

## XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

W. R. Woolrich, *Geschichte und Technik der Nahrungsmittelkonservierung*. Es werden die für Tier u. Pflanze wichtigen Elemente besprochen. Anschließend geht Vf. auf die verschied. Konservierungsmethoden von Nahrungsmitteln ein u. macht prakt. Vorschläge zu ihrer Verbesserung. (Science [New York] 99. 107—14. 11/2. 1944. Univ. of Texas.)

DOSSMANN. 7634

U. P. Basu, S. Sen-Gupta und A. L. Misra, *Nutzbarmachen von Erdnußmehl*. 3. Mitt. *Lebensmittelleiweiß*. Bes. Bestimmungen der Proteingeh. von Erdnußmehlen, die ver-

schied. Behandlung unterworfen waren. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 9. 53—6. 1946. Calcutta, Bengal Immunity Res. Labor.)  
LIEBNER, 7646

**J. B. Hutchinson und R. G. Booth**, *Die Trocknung von Weizen*. 4. Mitt. *Phosphataseaktivität als Maß der Hitzeschädigung von Getreide*. (Vgl. C. 1944. I. 610.) Die Backfähigkeit, Keimkraft u. Phosphataseaktivität eines Weizens wurden untersucht nach Hitzebehandlung bei Feuchtigkeitsgehh. von 5,5—35%. Es zeigte sich, daß die Inaktivierung der Phosphatase mit steigender Trocknungstemp. fortschreitet. Die Beziehung zwischen Phosphataseinaktivierung u. Schädigung der Keimkraft u. Backfähigkeit ist geringer als die zwischen Keimkraft u. Backfähigkeit in dem wichtigen Gebiet oberhalb 15% Wassergehalt. Zur feineren Erfassung der Beschädigung durch Hitze ist die Inaktivierung der Phosphatase nicht geeignet. (J. Soc. chem. Ind. 65. 235—37. Aug. 1946. St. Albans, Herts., Res. Ass. of Brit. Flour Millers.)  
HAEVECKER, 7664

**L. C. Baker, T. L. Parkinson und L. H. Lampitt**, *Der C-Vitamingehalt von auf gutem Boden gewachsenen Kartoffeln*. Zur Extraktion von Ascorbinsäure, Dehydroascorbinsäure u. Gesamt-Vitamin C werden 8—12 Kartoffelknollen geschnitzelt u. eine Durchschnittprobe von 50 g in einer Spezialmühle („Waring Blendor“) mit 50 cm<sup>3</sup> 50%ig. Trichloressigsäure u. 50 cm<sup>3</sup> 20%ig. Metaphosphorsäure u. 20—50 cm<sup>3</sup> W. 1 Min. lang kräftig gerührt, nach Abspritzen der Gefäßwände nochmals 1 Min. lang. Die entstandene Suspension wird durch Zentrifugieren geklärt, der Rückstand nach Abgießen der klaren Fl. nochmals mit W. verrührt u. abermals zentrifugiert. Die vereinigten Lsgg. werden nach dem Auffüllen auf 500 cm<sup>3</sup> filtriert. Diese Meth. gibt exaktere Werte als der Auszug durch Verreiben im Mörser. — Die Vitaminbestimmungen wurden an 9 verschiedenen Kartoffelsorten direkt nach der Ernte (Oktober) u. nach der Winterlagerung (März) durchgeführt, außerdem an verschied. gedüngten Proben bzw. an auf Böden verschiedener Güteklassen geernteten. Aus den in verschiedenen Tabellen niedergelegten Werten ergab sich, daß durch die Lagerung ein merklicher Vitaminabfall stattfindet (von ca. 0,19 mg/l g auf ca. 0,14 mg). Ein Einfl. der Bodenqualität bzw. der Düngung auf den Vitamingeh. konnte nicht festgestellt werden. (J. Soc. chem. Ind. 65. 428—30. Dez. 1946. London.)  
GRIMME, 7678

**R. G. Tomkins, L. W. Mapson und H. G. Wager**, *Das Trocknen von Gemüse*. 5. Mitt. *Die Wirkung des Brühens in Stärke- oder Sulfitlösungen auf den Verlust von Carotin und die Zerstörung der Kochqualität von getrockneten Karotten während der Lagerung*. (Vgl. C. 1945. II. 84.) Getrocknete Karotten — roh oder gekocht getrocknet — erleiden bei der Lagerung an Luft schnell erhebliche Carotinverluste u. bekommen schlechten Geschmack, während diese Veränderungen beim Lagern in N<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub> nicht eintreten. Eine Abkochung der Schnitzel mit 0,05%ig. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lsg. u. Trocknung auf 5% W. ergab eine merkliche Verbesserung der Carotinaltbarkeit u. des Geschmacks. Die Aufbewahrung erfolgte hierbei in verschlossenen Blechdosen. Die beste Haltbarkeitssteigerung wurde erreicht durch Abkochung in 2,5%ig. Stärkelösung. Die Trockenschnitzel waren nach 7—9monatiger Lagerung bei 15° an der Luft noch hochwertig. Eine Vorbehandlung mit 2,5%ig. Gelatinelsg. ergab geringe Besserung der Haltbarkeit, während eine solche von 0,5% Gelatine bzw. 0,5% oder 2,5% Pektin keinen Erfolg hatte. (J. Soc. chem. Ind. 65. 384—85. Dez. 1946. Cambridge.)  
GRIMME, 7690

**K. G. Bergner und K. W. Merz**, *Über die Stabilisierung von l-Ascorbinsäure bei der Trocknung von Gemüse und Kartoffeln*. Vorläufige Mitteilung. Vff. empfehlen eine 30 Sek. lang unter Durchmischung des Gutes durchgeführte SO<sub>2</sub>-Bogasung, 2 Min. langes Dämpfen u. Trocknen bei 60—65° während ca. 6 Std., wobei ein Wassergeh. von höchstens 10% eingehalten wird. Übersichten über das Verh. der l-Ascorbinsäure bei Blanchierverss. u. bei Dämpfverss. mit Kartoffeln u. Weißkohl sowie bei der Lagerung von Trockenkartoffeln in Scheiben. Die Best. der l-Ascorbinsäure erfolgt durch Titration mit 2,6-Dichlorphenolindophenol, wobei etwa vorhandenes SO<sub>2</sub> mit HCHO abgefangen wird. Die Titration verläuft bei p<sub>H</sub> 5,5—6 ohne Störung. (Z. Lebensmittel-Unters. u.-Forsch. 87. 210—12. Jan./März 1944. Königsberg i. Pr., Univ., Pharm.-Chem. Inst.)  
LIEBNER, 7690

**W. von Gonzenbach und H. Nilsen-Noe**, *Der Einfluß der verschiedenen Konservierungsmethoden von Gemüse und Obst auf deren Vitamingehalt*. Kurzer Übersichtsbericht über das Verh. des Vitamins C bei der Konservierung in der Kälte u. beim Dörren. (Gesundheit u. Wohlfahrt [Zürich] 23. 455—58. Okt. 1943.)  
SCHWABOLD, 7690

**E. B. Hughes und R. F. Smith**, *Der Nicotinsäuregehalt von Kaffee*. Bei den Unters. wurde der Geh. von rohem u. geröstetem Kaffee an Nicotinsäure (I) nach der bewährten Meth. von WANG u. KODRICEK (C. 1944. II. 127), der an Trigonellin nach der Meth. von SLOTTA u. NEISSER (C. 1938. II. 3432) bestimmt. In die Verss. einbezogen wurden die wichtigsten südamerikan. u. afrikan. Kaffeesorten. In Rohkaffee schwankt der Geh. an I zwischen 16 u. 44 µg/g, bei Röstkaffee zwischen 95 u. 263 µg/g. Die I entsteht durch Spaltung des Trigonellins, ihr Geh. steigt mit dem Grade der

Röstung. Er ist nicht abhängig von der Kaffeeart. Beim Aufbrühen geht die I fast vollständig in den Aufguß über. Pyridin ist ebenfalls ein Spaltungsprod. des Trigonellins. Instruktive Tabellen u. Kurven im Original. (J. Soc. chem. Ind. 65. 284—86. Okt. 1946. Hammersmith Road.)

GRIMME. 7720

**Torsten Storgårds**, *Chemische Probleme auf dem Gebiete der Butterherstellung*. Vortrag über Fragen der Zus., Struktur, Konsistenz u. des Aromas der Butter, sowie über Faktoren, die deren Qualität u. Haltbarkeit beeinflussen. (Suomen Kemistiseuran Tiedanantoja 55. 9—24. 1946.)

BECKMANN. 7758

**G. Gorbach**, *Anwendung von Mikromethoden in der Lebensmitteluntersuchung*. I. Mitt. Zur Mikrobestimmung der Ascorbinsäure. Vf. beschreibt Mikrobürette, Titrationsgefäße u. Filtrationseinrichtung zur Verfeinerung der Arbeitsweise u. Erzielung einer im Hinblick auf die Oxydationsempfindlichkeit der Ascorbinsäure (I) wesentlichen Schnelligkeit des Arbeitens. 0,05—0,5 g des zerkleinerten Materials werden mit Seesand u. 1 cm<sup>3</sup> 8%ig. Trichloressigsäure oder 2%ig. Metaphosphorsäure verrieben u. unter Nachwaschen mit 0,5 cm<sup>3</sup> der Säure in ein Spitzröhrchen übergeführt, dann zentrifugiert u. mittels Mikrobürette damit eine in Titrierspitzröhrchen eingemessene Menge von maximal 0,2 cm<sup>3</sup> einer Lsg. von 2,6-Dichlorphenolindophenol, von der 1 cm 0,02 mg I entspricht, titriert. Der Endpunkt der Titration von rot auf farblos ist im allg. gut erkennbar. Tabellen über Testbestimmungen mit „Cebion“ MERCK u. über I-Bestimmungen in Blattgemüsen. (Z. Lebensmittel-Unters. u.-Forsch. 87. 201—05. Jan./März 1944. Graz, TH, Inst. für Landw. Technol.)

LIEBNER. 7788

**N. I. Wolyнкин**, UdSSR, *Darstellung von aromatischen Sulfamiden*. Aromat. Sulfinsäuren, die z. B. zur Herst. von Süßstoffen dienen können, wie o-Toluolsulfinsäure (I) oder o-Carbomethoxybenzolsulfinsäure, werden in Ggw. von NH<sub>3</sub> mit Hypochloriten oxydiert. So werden z. B. 15,6 g I in eine Mischung von 10 cm<sup>3</sup> A. u. 30 cm<sup>3</sup> 25%ig. NH<sub>4</sub>OH gelöst u. nach Zusatz von 12 g Chlorkalk mit 30% akt. Cl u. 50 cm<sup>3</sup> W. auf 60° erwärmt. Nach Beendigung der Rk. wird mit HCl angesäuert u. abgekühlt, wobei sich das o-Toluolsulfamid kristallin. ausscheidet. (Russ. P. 65 469 vom 20/5. 1943, ausg. 31/12. 1945.)

R. RICHTER. 7713

**N. I. Wolyнкин**, UdSSR, *Herstellung von Saccharin* erfolgt durch elektrolyt. Oxydation von o-Toluolsulfamid (I) in schwefelsaurer Lsg. von Cr-Salzen, wobei ein Elektrolyseur verwendet wird, dessen Kathode in einem Gefäß mit feinen Öffnungen untergebracht ist, die das Eindringen der Kristalle des Saccharins u. des I in den Kathodenraum verhindern; das Verhältnis der Anoden- zur Kathodenfläche beträgt 20:1. So werden z. B. in den Elektrolyseur 10 kg I, 100 kg 60%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 20 kg Cr-Sulfat eingebracht. Bei einer Temp. von 20—85° wird ein Strom von 2,5—3 V in einer Menge von 6000 A/h geleitet. Die Aufarbeitung der Lsg. erfolgt in üblicher Weise. (Russ. P. 65 476 vom 7/3. 1944, ausg. 31/12. 1945.)

R. RICHTER. 7713

**Albert Stauffer**, Genf, Schweiz, *Kaffee-Extrakt*. Die Röstung des Kaffees (I) wird nach Ablauf von  $\frac{5}{8}$  der Röstzeit unterbrochen, ein Kohlenhydrat, wie Glucose (II), zugesetzt u. fertig geröstet, Anschließend wird der I gekühlt, vermahlen, mit heißem W. von ca. 80° extrahiert u. der Extrakt entweder zu einer Paste oder zu Pulver verarbeitet. Der Zusatz an II beträgt ca.  $\frac{1}{3}$  der Menge des I. (Schwz. P. 238 837 vom 29/12. 1944, ausg. 16/11. 1945.)

KRANZ. 7721

**Otto Forster**, Winterthur, Schweiz, *Coffeinfreier Kaffee*. In einer Extraktionsäule (I) werden die Kaffeebohnen mit Hilfe des Preßdrucks eines inerten Gases wie N<sub>2</sub>, im Umlauf durch ein seitliches Rohr kontinuierlich durch das Lösungsm. wie CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Bzn. oder Bzl. geleitet. Der Mantel der I ist beheizbar. — Vorrichtung. (Schwz. P. 239 206 vom 12/4. 1945, ausg. 17/12. 1945.)

KRANZ. 7721

**S. M. Barkan**, UdSSR, *Herstellung von wasserlöslichem Milchpulver*. Der bei der Selbstsäuerung erhaltene Quark wird bei 70—80° geschmolzen, bei dieser Temp. mit phosphorsauren Salzen, z. B. Na- oder K-Phosphat, u. gegebenenfalls mit Geschmacksstoffen versetzt u. die noch heiße M. bei einem Druck von 180—200 at homogenisiert. Das fertige Prod. kann bei 110—120° 15—20 Min. sterilisiert oder es können bei der Herst. Konservierungsmittel, z. B. Zucker, zugesetzt werden. (Russ. P. 65 473 vom 19/8. 1944, ausg. 31/12. 1945.)

R. RICHTER. 7757

## XVII. Fette. Seifen. Wasch- und Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw.

—, *Das Verderben der Fette und Öle*. Zusammenfassende Ausführungen über die Fettarbeiten des Baseler Kantonslaboratoriums. Behandelt werden das Sauer-, Seifig-, Talgig-, Ketonig-, Aldehydig-, Fischigwerden der Nahrungsfette. Krit. Betrachtungen zur Ermittlung der Peroxydzahl im Vgl. zum sinnesphysiol. Befund. Bei Peroxydwerten bis 3

wird ein Prod. als lagerfähig bezeichnet; bei Werten von 3—6 ist rascher Verbrauch zu empfehlen; bei Werten über 6 ist Raffination erforderlich. (Schweiz. Chemiker-Ztg. Techn.-Ind. 27. 257—59. Nov. 1944.)

TÄUFEL. 7878

**Edgar Page Painter**, *Fettsäurebildung während der Ölablagerung in Leinsaat*. Zur Unters. des Prozesses der Ölbldg. in reifender Leinsaat wurden während der Vegetationsperioden 1941 u. 1942 vom 9. bis 32. bzw. 40. Tag nach dem Blühen, womit die ganze Periode der Ölbldg. erfaßt ist, in regelmäßigen Abständen die Samenkapseln gesammelt, vorsichtig getrocknet u. die Samen abgetrennt. Das durch Extraktion gewonnene Öl (Ausbeute in % bzw. auf 1000 Samen bezogen) wird hinsichtlich SZ., JZ., Rhodanzahl, Unverseifbarem, Geh. an Öl-, Linol-, Linolensäure u. an gesätt. Fettsäuren analyt. gekennzeichnet. Freie Fettsäuren, Geh. an gesätt. Fettsäuren u. Unverseifbares (vor allem pflanzl. Pigmente) vermindern sich mit steigender Ölbildung. Der Ölbildungsprozeß verlief 1941 anders als 1942; die Änderungen in der Zus. der Fettsäuren u. in der JZ. sind 1941 klein, 1942 aber vor allem für Linolensäure (stark ansteigend) groß. Unter krit. Erörterung der Literatur wird festgestellt, daß jede konstituierende Fettsäure — abgesehen von einem leichten Abfall der Linolensäure — während der gesamten Periode der Ölbldg. (auf 1000 Samen bezogen) sich allmählich vermehrt. Neben der Möglichkeit der Bldg. von ungesätt. Fettsäuren durch schrittweise Desaturierung gesätt. Fettsäuren wird auch die der prim. Bldg. der ungesätt. Fettsäuren diskutiert. (Arch. Biochemistry 5. 337—48. Sept./Dez. 1944. Fargo, North Dakota Agricult. Coll. and Exp. Station, Dep. of Agricult. Chem.)

TÄUFEL. 7894

**Helen L. Wikoff, Joseph M. Kaplan und Alvin L. Berman**, *Vorkommen einiger bisher nicht erkannter Fettsäuren im Erdnußöl*. Unter Heranziehen von 9,5 (+ 15,5) kg Erdnußöl werden die Methyl ester der Fettsäuren fraktioniert, im Vakuum dest. u. die erhaltenen 37 Fraktionen nach den üblichen Untersuchungsverf. identifiziert (F. der Bleisalze u. der freien Säuren, Mol.-Gew., JZ., F. der Dioxystearinsäure u. der Tetrabromstearinsäure). An gesätt. Fettsäuren werden erkannt: *Capryl-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Arachin-, Behen- u. Lignocerin-säure*, an ungesätt. Öl- u. *Linol-säure*. Die aufgefundenen Ölsäure stellt die *9.10-Octadecensäure* dar. Andere ungesätt. Fettsäuren, bes. *Palmitoleinsäure*, sowie *Caprinsäure* sind nicht nachweisbar. *Capryl- u. Laurinsäure* sind erstmals im Erdnußöl erkannt worden. (J. biol. Chemistry 153. 227—35. April 1944. Columbus, Ohio State Univ., Dep. of Physiol. Chem.)

TÄUFEL. 7894

**Tuhin Kumar Roy, S. Mukherjee und M. Goswami**, *Ranzidität bei pflanzlichen Ölen*. I. Mitt. *Das Öl der Cocosnuß (Cocos nucifera)*. Im Hinblick auf die Sonderstellung des Cocosöles (niedrigste JZ. von allen pflanzl. Ölen) u. seine gute Haltbarkeit im Kern werden Vers. bei 15° u. bei 40° hinsichtlich der Lagerfestigkeit (bis 60 Tage) durchgeführt. Zur analyt. Charakterisierung der Veränderungen werden herangezogen die Best. von SZ., LEA-Zahl u. KREIS-Zahl. Es wird der Einfl. von reduzierenden Zuckerarten, wie sie sich im Cocosnußwasser vorfinden (Fructose, Lactose), von Hydrochinon, von Vanillin, von Albumin, von Wasserstoff, von Extrakten aus rohem Öl untersucht. Reduzierender Zucker u. Albumine dürften das Cocosöl im Kern vor Zers. schützen. Extraktion des frischen Öles mit Äthanol, Methanol u. Formaldehyd (40%ig.) beeinträchtigt die Haltbarkeit nicht. Hydrochinon entfaltet keinen erheblichen Effekt. Die Behandlung mit Wasserstoff hemmt deutlich die Fetthydrolyse, nicht aber das Ansteigen von LEA- u. KREIS-Zahl; theoret. Betrachtungen über den Mechanismus der Wasserstoffwirkung. (J. Ind. News Edit. Indian chem. Soc. 9. 129—34. 1946. Calcutta, Univ. Coll. of Science, Dep. of Applied Chemistry.)

TÄUFEL. 7894

—, *Oiticica-Öl*. Das aus den Samen von *Licania rigida Benth.* gewonnene Öl gehört nach dem Tungöl zu den besten härtenden Ölen zur Herst. von Firnissen. Heimat Brasilien. Das Öl muß bestimmten Anforderungen entsprechen: D.<sup>15°</sup> 0,978, n<sup>25</sup> 1,5100, JZ. 135, SZ. 8, Viscosität 18 Poises, Hitzetest 17 Min., in Chlf. Unlösliches 0,1%. Die Hauptmenge der Glyceride besteht aus  $\alpha$ -Licansäure (licanic acid). (Bull. Imp. Inst. 44. 15—16. Jan./März 1946.)

GRAU. 7894

—, *Acajounußschalenöl*. Das in dem weichen, honigwabentartigen Gewebe zwischen äußerer Schale u. Nußkern von *Anacardium occidentale* vorkommende Öl (I) wird nach verschied. Verf. gewonnen, von denen 2 näher beschrieben werden. I ist eine dunkelgefärbte, viscose Fl. von tox. Wrkg. auf die menschliche Haut. Es enthält ca. 10% *Cardol* u. ca. 90% *Anacardsäure* u. wird entweder nach Reinigung oder nach Spaltung durch Dampfdest. für sehr widerstandsfähige, gegen Säuren u. Alkali stabile Kunstharze verwendet. (Bull. Imp. Inst. 44. 17—20. Jan./März 1946.)

GRAU. 7894

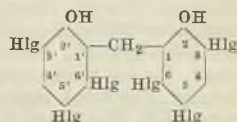
—, *Mexikanischer Mohnsamen (Argemone Mexicana) aus Nigeria*. Mexikan. Mohnsamen aus Nigeria zeigte im Vgl. mit solchem aus Südafrika in %: W. 9,2 (7,7), Öl 34,5 (36,5). Nach Extraktion mit Bzn. erhaltenes Öl: D.<sup>15°</sup> 0,9247 (0,9220), n<sup>20</sup> 1,4742 (1,466), SZ. 10,3 (21,6), VZ. 192,1 (192,7), JZ. (WIJS) 119,1 (123,7), Unverseifbares 1,6 (1,4).

Die schlechten trocknenden Eigg. lassen das Öl nur in Mischungen mit Leinöl verwertbar machen. Der Ölkuchen eignet sich nur als Düngemittel, nicht als Futtermittel. (Bull. Imp. Inst. 41. 227—28. Okt./Dez. 1943.)  
GRAU. 7894

**A. I. Skipin**, UdSSR, *Gewinnung von Ölen aus Ölfrüchten und -samen*. Nach Russ. P. 36 540 werden die zerkleinerten Ölfrüchte oder -samen in Vorbottichen vom abgeschiedenen Öl abgetrennt u. darauf nach dem Erwärmen hydraul. gepreßt oder extrahiert. Dieses Verf. wird dahin abgeändert, daß vor dem Pressen oder Extrahieren eine Behandlung in kontinuierlich wirkenden Schneckenvorpresen erfolgt. (Russ. P. 65 516 vom 3/2. 1944, ausg. 31/12. 1945. **Zusatz zu Russ. P. 36 540; G. 1935. II. 962.**)  
R. RICHTER. 7873

**Fernand Soccart**, Frankreich (Seine), *Seifenersatz*. Bei dem gemäß Hauptpatent hergestellten Prod. aus Mineralmehl, Schaummittel u. Polyvinylacetat als Plastifizierungsmittel kann letzteres durch Kunstwache ersetzt werden. Beispiel: 5—15(%) Paraffinwachs, 5—15 isopropyl-naphthalin-sulfonsaures Na u. 75—80 Kaolin. (F. P. 52 891 vom 2/6. 1943, ausg. 13/8. 1945. **Zus. zu F. P. 871 509; G. 1942. 1076.**)  
MÖLLERING. 7911

**L. Givaudan et Cie. (Soc. An.)**, Schweiz (Erfinder: Eric C. Kunz und William S. Gump), *Antiseptische Seife*, gek. durch den Zusatz von halogensubstituierten Dioxydiphenylmethanen (bzw. Alkalisalzen derselben), ist, im Gegensatz zu anderen derartigen, phenol. Ingredienzien enthaltenden Prodd., selbst in hoher Verdünnung gegenüber dem Eitererreger Staphylococcus aureus (I) noch wirksam. Die Halogendioxydiphenylmethane der allg. nebenst. Formel sind weiße, kristalline, prakt. geruch- u. geschmacklose Substanzen, die durch Kondensation von Halogenphenolen mit Formaldehyd in Ggw. eines sauren Kondensationsmittels gewonnen werden. Ihre Wirksamkeit nimmt mit der Anzahl der Halogensubstituenten zu, so daß z. B. 2,2'-Dioxy-5,5'-dichlordiphenylmethan in Verdünnungen von 1:333, das 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetrachlordiphenylmethan in solchen von 1:4000, das 2,2'-Dioxy-3,5,6,3',5',6'-hexachlordiphenylmethan sogar von 1:5000 I noch sicher abtötet. Das 2,2'-Dioxy-5,5'-dibromdiphenylmethan war in Verdünnungen von 1:2000, das 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetrabromdiphenylmethan von 1:3000 noch wirksam. (F. P. 893 900 vom 11/3. 1941, ausg. 8/11. 1944. A. Prior. 15/3. 1940.)  
SCHMAUSER. 7911



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

**Otto Jordan**, *Holzschutz mit Kunststoffüberzügen*. Vi. erörtert die Vorteile der Anwendung von Kunststoffen u. gibt ein Verzeichnis der für das Firnissen (auch als Weichmacher) in Frage kommenden Produkte. (Ion [Madrid] 3. 489—91. Aug. 1943.)  
R. K. MÜLLER. 7952

**C. B. Hollabaugh, Leland H. Burt und Anna Peterson Walsh**, *Carboxymethylcellulose und ihre Verwendung*. Die techn. Verwendung des unter den Namen Na-Celluloseglykolat, Carboxymethocel, Collocel u. CMC bekannten Na-Salzes des Einwirkungsprod. der Monochloressigsäure auf Alkalicellulose wird beschrieben. Die wss. hochviscosen Lsgg. werden in der Textil-, Papier-, Nahrungsmittel-, Keramik-, Leder-, Lack- u. Klebmittelindustrie, Filmherst. usw. benutzt. — Ausführliche Literatur- u. Patentübersicht. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 943—947. Okt. 1945.)  
KISTENMACHER. 7970

—, *Cellufix, ein neues Celluloseprodukt*. Das aus veredelter Cellulose, A., Cl<sub>2</sub> u. Alkali hergestellte Prod. wird als Ersatz für Tapetenkleister u. Bindemittel für Spachtel- u. Leimfarben verwendet. Es kann W. in großen Mengen binden, ohne daß die Lsg. dünnfl. wird, die Lsg. hat mit 2% Sirup-, mit 3% Butter-, mit 6% feste Geleekonsistenz. Ein in Geleeform geliefertes Prod. ist Cellugel. Die Anwendungsformen werden erläutert. (Byggnadsindustrin 13. 384—87. 25/8. 1943.)  
R. K. MÜLLER. 7970

**Joaquin Navarro Sagristá**, *Die Papierfärbung*. Überblick über die zur Papierfärbung verwendeten sauren, Resorcin-, Alizarin-, bas., Direkt-, Sirius- u. Pigment- (Indanthren-) Farbstoffe u. ihre Echtheitseigenschaften. (Afinidad [3] 21. 349—58. März/April 1944.)  
R. K. MÜLLER. 7980

**Yvan Krylof**, Frankreich (Seine-et-Oise), *Verarbeitung von Holz und Herstellung biegsamer oder gewölbter Gegenstände*. Elast. Deformierbarkeit u. mechan. Widerstandsfähigkeit des Holzes werden erhöht, wenn Ober- u. Unterseite von Brettern eingekerbt, befeuchtet, mit Holzrauch behandelt, mit Teerölen, Fetten o. dgl. imprägniert u. mit synthet. Harzen, gegebenenfalls unter Zusatz von Metallpulvern u. dgl., überzogen werden. Dem zur Befeuchtung des Holzes dienenden W. können noch geringe Mengen Erdalkalisalze, z. B. CaCl<sub>2</sub>, zwecks Konservierung zugesetzt werden. Das nach dem Verf. behan-

derte Holz ist bes. zur Herst. von Möbeln, Rollen, Rädern u. dgl. geeignet. (F. P. 893 647 vom 12/1. 1943, ausg. 8/8. 1944.)

KARST. 7953

**Phrix-Arbeitsgemeinschaft**, Hamburg, *Herstellung von Zellstoffen von hohem u. niedrigem Pentosan Gehalt*. Um zu vermeiden, daß die eigentliche Aufschlußblauge bei der Herst. von Zellstoff durch dem Material anhaftende Fl. aus der Vorhydrolyse zu sehr verd. wird, wird der vorhydrolysierte Rohstoff vor dem Zellstoffaufschluß durch Abpressen von überschüssiger Fl. befreit. Falls ein alkal. Aufschluß angewendet wird, wird der mit Säure vorbehandelte Rohstoff vor dem Abpressen durch Waschen mit W. von Säure befreit. Die Vorhydrolyse wird zweckmäßig unter erhöhtem Druck u. mit HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter 1% vorgekommen. — Beispiel. (Schwz. P. 237 790 vom 15/1. 1940, ausg. 1/9. 1945. D. Prior. 27/2. 1943.)

E. PETERSEN. 7957

**Leo Balmer-Ott**, Luzern, Schweiz, *Auflösung von cellulosehaltigem Material*. Cellulosehaltiges Material, z. B. Holz oder Torf, wird in zerkleinerter Form einem Mischbehälter zugeführt, in den außerdem NaOH eingetragen wird. Um die M. in einen pumpfähigen Zustand überzuführen, in dem sie in den eigentlichen Aufschlußapparat gebracht werden kann, wird sie statt mit W. mit „verflüssigtem“ Material aus dem Aufschlußbehälter unter Verwendung eines Wärmeaustauschers verdünnt. — Vorrichtung. (Schwz. P. 236 028 vom 29/11. 1941, ausg. 1/6. 1945.)

E. PETERSEN. 7959

**Lenzinger Zellwolle- & Papierfabrik Akt.-Ges. und Zellwolle- & Kunstseide-Ring G. m. b. H.**, Deutschland, *Gewinnung von Cellulose aus Holz usw. mit Hilfe von Bisulfitlösungen*. Für die Bereitung von Na-Bisulfit-Lsgg. benützt man die Hemicellulosen enthaltenden Natronlaugen, die bei der Fabrikation von Viscose abfallen. — Eine Dialyse- restlaug mit 3% Hemicellulose u. 4% NaOH wird mit SO<sub>2</sub>-Gas behandelt u. mit W. verd., bis der Gesamtgeh. an SO<sub>2</sub> 5%, der Geh. an freiem SO<sub>2</sub> 4,39% u. an Na<sub>2</sub>O 0,59% beträgt. Das Prod. eignet sich für den n. Bisulfitaufschluß von Buchenholz. (F. P. 902 709 vom 14/3. 1944, ausg. 11/9. 1945. D. Prior. 22/2. 1943.)

DONLE. 7963

**\*Port Ensuï Pulp Industrial Corp.**, Japan, *Aufarbeitung von Sulfitablaugen*. Die bei der Gewinnung von Cellulose aus Zuckerrohr nach dem MgSO<sub>3</sub>-Verf. anfallende Sulfitablaug wird mit 1,5% Oxalsäure versetzt u. so stark erhitzt, daß SO<sub>2</sub> restlos ausgetrieben wird. Dabei werden gleichzeitig Mg, Ca, Fe u. Al als Oxalate ausgefällt. (Jap. P. 163 146, ausg. 23/3. 1945.)

KALIX. 7963

**Zellstoffabrik Waldhof**, Mannheim-Waldhof, *Herstellung von Zellstoff aus nicht oder nur wenig verholztem cellulosehaltigem Material*. Das Material wird bei Raumtemp. oder bei Temp. bis 60° u. bei n. oder bei erhöhtem Druck mit einer Chloritlsg. behandelt; als Salze kommen vor allem das Na- u. das Ca-Salz in Betracht, wobei höchstens 40% des Na-Salzes oder eine äquivalente Menge eines anderen Salzes — bezogen auf das Ausgangsmaterial — benötigt werden. Die Lsg. kann sauer, neutral oder alkal. sein. Zur Zerkleinerung wird das Material vor oder nach dem Chloritaufschluß mit einer alkal. Lsg. geringer Konz. behandelt. Der Chloritaufschluß wird zweckmäßig bei einem pH-Wert von 2—3 in Gang gebracht. Dann wird die Lsg. mit puffernd wirkenden Substanzen wie Pyridin, Chinolin, Alkali- oder Erdalkaliacetaten oder -phosphaten auf einen pH-Wert von 5—7 gebracht. Das Chlorit kann sowohl auf einmal als auch absatzweise zugeben werden. (Schwz. P. 234 797 vom 25/8. 1942, ausg. 16/2. 1945. D. Prior. 6/9. 1941.)

E. PETERSEN. 7965

**Phrix-Arbeitsgemeinschaft**, Hamburg, *Xylose (I) erhält man aus den in Lsg. gegangenen Celluloseprodd., die bei der Vorhydrolyse cellulosehaltiger Rohstoffe (II) mittels anorgan. oder organ. Säuren bei einer Konz. von über 0,5% anfallen, indem man nach dem Abtrennen der II die Lsg. durch Zugabe von alkal. Stoffen (CaCO<sub>3</sub>) auf einen pH-Wert von höchstens 4 einstellt, von dem Nd. (CaSO<sub>4</sub>) abtrennt u. nach Zugabe von Aktivkohle die Lsg. auf eine Zuckerkonz. von ca. 60% eindampft, mit Kristallen von I impft u. unter Rühren die Kristallisation bewirkt*. Man kann auch die Abfallsäuren der Spinnbäder für die Vorhydrolyse benutzen; dadurch verwertet man die in diesen Fl. befindlichen Hemicellulosen. (Schwz. P. 234 782 vom 13/4. 1942, ausg. 16/2. 1945. D. Prior. 28/5. 1941.)

G. KÖNIG. 7967

**Marathon Corp.**, Wis., übert. von: **Carlyle Harmon**, Wausau, Wis., V. St. A., *Herstellung von Ligninsulfonsäureverbindungen, welche frei von Calciumverbb. u. nichtligninartigen organ. u. anorgan. Verunreinigungen sind, aus Sulfitablaugen durch Behandlung mit Ca(OH)<sub>2</sub> unter Bldg. von bas. ligninsulfonsaurem Calcium*. Diese Verb. wird in so viel wss. NaOH-Lsg. gelöst, wie etwa der halben Äquivalentmenge des Lignins entspricht. Die Lsg. wird  $\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$  Std. bei 160—175° erhitzt, um die Ligninverb. zu hydrolysieren u. um die Menge des organ. gebundenen Schwefels auf  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  herabzusetzen. Dadurch werden 35—50% der Ligninverb. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. von pH 3,5 unlösl., aber in wss. alkal. Lsg. sind sie noch dispergierbar. In diese Lsg., welche noch 20—28% Feststoffe enthält, wird CO<sub>2</sub> bei 65° eingeleitet, bis der pH-Wert 10,8 beträgt. Die filtrierte Lsg. wird mit 12%ig. HCl oder 35%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zu einem pH 3,5 angesäuert, wo die Ligninverb. aus-



gefällt wird. Die M. wird auf 95—98° erhitzt, dann filtriert u. gewaschen. Das erhaltene Ligninsulfonsäure Na ist eine dunkelbraune bis schwarze M., die in warmem W. mäßig lösl. ist. Es ist in den meisten organ. Lösungsm. löslich. Durch Änderung der Bedingungen der Alkalihydrolyse werden Prodd. mit einem mehr oder weniger hohen Schwefelgeh. gewonnen. Durch Zusatz von Säuren wird die freie Ligninsulfonsäure gewonnen. Durch Kationenaustausch werden die Ba-, Fe- u. Pb-Salze gewonnen. Das Prod. wird zusammen mit Phenol-Formaldehydharzen oder mit anderen synthet. Harzen als *Basenaustauscher* benutzt oder als Stoff für die Paste von Blei-Akkumulatorenplatten. Durch Umsetzung werden aus dem Ligninsulfonsäuren Na andere Ligninverb., z. B. Ester oder Äther, gewonnen. (A. P. 2 371 136 vom 12/7. 1943, ausg. 13/3. 1945.)

M. F. MÜLLER. 7967

**Böhme Fettchemie G. m. b. H.**, Deutschland, *Herstellung von wasserlöslichen Sulfonierungsprodukten des Tallöls* aus einem Tallöl, welches frei von Harzen ist oder nur geringe Mengen an harzartigen Stoffen enthält, durch Behandlung mit ClSO<sub>3</sub>H oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Ggw. von wasserbindenden Mitteln, z. B. von Essigsäureanhydrid. — Harzfreies Tallöl wird z. B. mit 100% ClSO<sub>3</sub>H oder mit einem Gemisch von 150 (Gew.-%) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 50 Essigsäureanhydrid sulfoniert. (F. P. 906 108 vom 27/7 1944, ausg. 24/12. 1945. D. Prior. 12/6. 1943.)

M. F. MÜLLER. 7967

**Sächsische Zellwolle Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von Oxycellulose*. Man läßt auf Cellulose O<sub>2</sub> in Ggw. von NO<sub>2</sub> als O<sub>2</sub>-Überträger einwirken, wobei die Menge NO<sub>2</sub> > 0,3, vorzugsweise 0,1 Teile je Teil Cellulose betragen soll. (F. P. 901 864 vom 9/2. 1944, ausg. 8/8. 1945. D. Prior. 12/4. 1943.)

DERSIN. 7971

**Sichel-Werke Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von Gelen* aus wasserlös. Verbindungen von Celluloseäthercarbonsäuren, z. B. Alkalisalzen von Carboxymethylcellulose (aus Alkalicellulose u. Monochloressigsäure), dad. gek., daß Lsgg. dieser Verb., die wenig oder keine ungelösten Fasern enthalten, derart angesäuert werden, daß das p<sub>H</sub> der Lsgg. zwischen 2 u. 6,5 zu liegen kommt. Zur Ansäuerung verwendet man mit Vorteil schwache Säuren, wie Phosphor-, Essig-, Weinsäure, von denen man große Mengen zusetzen kann, ohne daß sich eine Fällung von wasserunlös. Celluloseätherglykolsäure bildet. — Die Gele eignen sich für die Bereitung von Gelen in der Nahrungsmittel- oder kosmet. Industrie, als Dichtungsmittel für die Druckerei, als Ersatz für Agar-Agar, Traganth usw. u. können zusammen mit anderen Koll., wie Quellstärke, lösl. Stärke, Dextrin, verwendet werden. (F. P. 894 883 vom 24/5. 1943, ausg. 9/1. 1945. D. Prior. 7/2. 1942.)

DONLE. 7971

**Sichel-Werke Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung fester, wasserlöslicher Alkalisalze von Celluloseäthercarbonsäuren* durch Umsetzung von Monohalogenfettsäuren u. Alkalicellulose u. Trocknung, z. B. auf Trommeln, oberhalb 100°, dad. gek., daß das in bekannter Weise mit Säuren oder sauren Salzen gefällte Reaktionsprod. vor der Trocknung nur mit einer solchen Menge an Säuren oder sauren Salzen neutralisiert wird, daß es eine schwach saure oder kaum neutrale Rk. besitzt, worauf ein Überschuß eines flüchtigen, alkal. Stoffes, z. B. NH<sub>3</sub> u./oder NH<sub>4</sub>-Salz, zugesetzt wird. — Z. B. mischt man 100 kg einer 20%ig. Celluloseglykolsäurepaste mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bis p<sub>H</sub> 6,5, gibt 1,9 kg 25%ig. NH<sub>3</sub>-Lsg. u. 1,6 kg (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zu u. trocknet. Das Prod. liefert eine hochviscose Lsg. vom p<sub>H</sub> ca. 7. — Dickungs-, Binde-, Klebmittel usw. (F. P. 894 884 vom 24/5. 1943, ausg. 9/1. 1945. D. Prior. 25/7. 1942.)

DONLE. 7971

**Sichel-Werke Akt.-Ges.**, Hannover-Limmer, *Leimen von Papier*. Das an sich bekannte Verf., Papier mit einem Salz einer Celluloseglykolsäure zu leimen, wird dahin verbessert, daß auf 100 (Gewichtsteile) trockenen Zellstoff oder Holzschliff weniger als 0,5 eines solchen Salzes bei Ggw. von Harzleim u./oder einer Al-Verb. angewendet werden. Das Salz der Celluloseglykolsäure kann auch in trockener Form der Papiermasse zugesetzt werden, nachdem diese bereits mit Harzleim u. einer Al-Verb. versetzt ist. Benötigt man z. B. zur Voll-Leimung eines Papiers 5% Harzseife (auf trockenen Zellstoff bezogen), so kann man die gleiche Leimfestigkeit erzielen bei Verwendung von 2,5% Harzseife u. 0,4% eines Salzes einer Celluloseglykolsäure. Bes. gut geeignete Salze der Celluloseglykolsäure erhält man, wenn man bei ihrer Herst. auf 1 Mol Cellulose nicht mehr, besser weniger als 1 Mol Monohalogenfettsäure verwendet. (Schwz. P. 237 404 vom 25/5. 1943, ausg. 1/8. 1945.)

E. PETERSEN. 7979

**Comp. de Produits Chimiques et Électrométallurgiques Alais, Froges & Camargue**, Paris, und **Soc. d'Électrochimie d'Électrométallurgie et des Acéries Électriques d'Ugine, Ugine, Frankreich**. *Leimen von Papier*. Zum Leimen von Papier wird außer einem Harz u. Natriumaluminat wenigstens ein in W. lösl. Erdalkalisalz verwendet. Der p<sub>H</sub>-Wert wird auf 7,5—8,2 gehalten. Man läßt den Papierstoff  $\frac{1}{2}$ —6 Std. im Bad. Beispiel: Zu 100 kg Papierstoff von 57° SCAFFNER-RIEGLER in 5%ig. Suspension werden 0,75% Harz u. 1,5% Natriumaluminat (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · Na<sub>2</sub>O) in wss. Lsg. u. 5% CaCl<sub>2</sub> in wss. Lsg. gegeben. Der p<sub>H</sub>-

Wert liegt jetzt bei 8. Nach 1 Std. wird der Stoffbrei in die Papiermaschine gegeben. (Schwz. P. 242 624 vom 16/6. 1944, ausg. 16/10. 1946. F. Prior. 17/6. 1943.)

E. PETERSEN. 7979

**Emil Holtzmann**, Speyer a. Rh., Deutschland, *Herstellung von Registrierpapier*. Auf weißem Papier wird eine Schicht erzeugt, die Ruß u. ein schwer schmelzbares Bindemittel, z. B. Kollodium, Celluloseacetat, Chlorkautschuk oder eine Lsg. von Filmabfällen enthält. Der Schichtmasse kann bei der Herst. ein Weichmacher, z. B. Trikresylphosphat oder ein Deriv. des Methylcyclohexanols, zugesetzt werden. Beispiel: 2 (Teile) tiefschwarzer Gasruß werden mit 10 Äther u. 5 A. angerieben u. 15 4%ig. Kollodium hinzugefügt. Die erhaltene Suspension wird mittels Streichmaschine auf glattes weißes Papier aufgetragen. (Schwz. P. 234 798 vom 15/3. 1943, ausg. 1/3. 1945. D. Prior. 8/10. 1942.)

E. PETERSEN. 7987

**Emil Holtzmann**, Speyer a. Rh., *Herstellung von Registrierpapier*. Bei der Herst. eines Registrierpapiers mit weicher Deckschicht mit Hilfe von organ. Metallverb. werden zur Herst. der Deckschicht Metallsalze der im Montanwachs enthaltenen Säuren, bes. solche Metallsalze, die aus Montanwachs unter Entfernung der unverseifbaren Anteile hergestellt wurden, verwendet. (Schwz. P. 236 596 vom 8/3. 1943, ausg. 2/7. 1945. D. Prior. 20/3. 1942.)

E. PETERSEN. 7987

### XVIIIb. Textilfasern.

**M. B. Desai, B. K. Vaidia und K. Venkataraman**, *Verwendung emulgierter organischer Lösungsmittel bei der Kesselbäuche*. Vers. mit dem Zusatz stabiler Emulsionen von  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ , Solventnaphtha, Kiefernöl, Tetra- u. Dekahydronaphthalin zu der NaOH-Lauge bei der Bäuche roher Gewebe. Die gebäuchten- und gegebenenfalls gebleichten Gewebe wurden auf Wachsgeh., Weiße, Benetzbarkeit u. Reißfestigkeit geprüft. Es zeigte sich, daß der Zusatz der Lösungsmittel-Emulsionen zwecklos war. Weiße und Festigkeit wurden nicht merkbar beeinflußt, die Benetzbarkeit und — erstaunlicherweise — selbst die Entfernung der Wachse waren teilweise sogar schlechter als ohne Lösungsmittel. Die einfache NaOH-Bäuche, gegebenenfalls unter Zusatz von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Wasserglas oder  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , ist somit das beste Verfahren. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 7. 140—48. 1944. Bombay, Univ., Dep. of Chemical Technol.)

FRIEDEMANN. 8032

**K. W. Pepper, F. T. Barwell und D. K. Hale**, *Preßstoffe auf Gewebebasis*. 1. Mitt. *Forschungsbericht*. Verwendet wurde ein Phenol-Formaldehydharz der Anfangskondensationsstufe in A.-Aceton sowie ein ungebäuchter Baumwollcambric. Imprägniert wurde n., getrocknet bei 21°, entweder 10 Wochen bei 55% relativer Feuchtigkeit oder 15 Wochen bei 21%. Von den imprägnierten Mustern wurden die mechan. Eig. (Harzgehalt, Preßdruck, Dichte, Festigkeiten, Quellung usw.) festgestellt. Bei zunehmendem Preßdruck verbessern sich die Eig., um bei etwa 200 lb/Zoll<sup>2</sup> für die Dichte, die Festigkeiten, das spezif. Gewicht u. die Oberflächenbeschaffenheit ein Optimum zu erreichen, so wie es der „Hohlraumtheorie“ entspricht. Die Eig. der voll verdichteten Preßstoffe werden tabellar. u. graph. gezeigt. Eine wichtige Ausnahme von der oben erwähnten „Hohlraumtheorie“ macht ein Preßstoff mit 20% Harzgehalt, dessen Festigkeit wesentlich unter den erwarteten Werten liegt. Vers. mit entschlichtetem u. gebäuchtem Cambric zeigten, daß die auf der Faseroberfläche sitzenden Wachse usw. der Imprägnierung u. der Bindung zwischen Faser u. Harz nachteilig sind. Die Festigkeit imprägnierter Baumwollfasern kann die Festigkeit der unbehandelten Fasern übertreffen. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65. 153—64. Juni 1946.)

FRIEDEMANN. 8032

**L. Thoria**, *Das Bleichen von Cellulose in Lintersform*. Zweck der Bleiche ist Entfernung der färbenden Bestandteile unter möglicher Schonung der Cellulose. Von besonderem Einfl. sind: der pH-Wert der Hypochlorit-Lsg., die Dauer der Bleiche u. die Konz. an wirksamem  $\text{Cl}_2$ . Vers. an gebäuchter Cellulose ergaben, daß das optimale pH 8,4 ist, im sauren Bereich werden Weiße u. Abbau ungünstiger, am schlechtesten bei pH 7. Die beste Bleichdauer ist 1,5 Std., darüber hinaus nimmt die NaOH-Löslichkeit zu, ohne merkliche Verbesserung der Weiße. Der Geh. der Bleichlauge an wirksamem  $\text{Cl}_2$  sollte 1,5% nicht übersteigen; bei höherem Cl-Geh. steigt die Löslichkeit über das zulässige Maß. Der optimale pH-Wert von 8,4 beweist, daß nicht HOCl das wirksame Agens sein kann. Die selektive Oxydation der färbenden Prodd. scheint bei pH 8,4 am besten zu sein. Ein  $\text{NaHCO}_3$ -Puffer in der Bleich-Lsg. wirkt günstig. Hinsichtlich der Bäuche ist eine solche mit 8% NaOH + 1% Igepon am besten, Na-Aluminat schadet. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 7. 123—32. 1944. Bombay, Indian Central Cotton Committee, Technol. Labor.)

FRIEDEMANN. 8044

**Norman F. H. Bright und Thomas Carson**, *Photosensibilisierte Adsorption von Wasserdampf durch Wolle*. Die Adsorption von Wasserdampf durch Wolle bei Atmosphärendruck u. relativen Feuchten zwischen 5 u. 20% nimmt bei Belichtung rasch u. reversibel zu. Die

Änderung beträgt 0,3—0,5% bei einem Wassergeh. der Faser von 5% (relative Feuchte 12%, 20%). Derartige Phänomene wurden bisher an künstlichen Proteinfasern nicht beobachtet. Die Meßtechnik u. Fehlergrenzen werden genau belegt. (J. Soc. chem. Ind. 65. 258—59. Sept. 1946. Stevenson, I. C. I. Ltd., Explosives Div.) ZAHN. 8060

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung neuer Amidverbindungen*. Amide von Säuren, die mindestens 3 C-Atome u. an mindestens einem Amid-N-Atom mindestens ein H-Atom tragen, werden mit Formaldehyd (I) u. mit Salzen von NH<sub>4</sub> oder prim. Aminen, gegebenenfalls in Ggw. einer Säure, umgesetzt. Zweckmäßig ist es, das Amid zunächst mit I zur N-Methylolverb. u. diese dann mit dem NH<sub>4</sub>- oder Aminalsalz umzusetzen. Auf jede Amidgruppe sollen mehr als 1 Mol., z. B. 3 Moll. I treffen. Die Amide können sich sowohl von Carbon- als auch von Sulfonsäuren ableiten; auch Urethane, Harnstoffe, Hydrazide usw. sind geeignet. Unter den Carbonsäuren, die aliph., arom., aliph., arom. oder heterocycl. sein können, seien Propion-, Acryl-, Laurin-, Adipin-, Benzoe-, Tetrahydronaphthyllessig-, Abietin-, Chlormethylbenzoesäure, Cocosnußöl, Palmitin-, Stearin-, Öl-, Linolsäure; unter den Aminalsalzen die Acetate u. Formiate von Äthyl-, Butylamin, Äthylendiamin, Polyäthylenpolyamin, Monoäthanol-, Oxypropyl-, Oxybutylamin, Anilin, Dimethylanilin, o-, m-, p-Phenylendiamin, Cyclohexylamin genannt. Auch cycl. Amide, wie Phthalimid, Diketopiperazin, sind brauchbar; von den Sulfonamiden kommen bes. diejenigen in Betracht, die durch Umsetzung von Sulfochlorierungsprodd. von Paraffin-KW-stoffen mit NH<sub>3</sub> oder prim. Aminen gewonnen werden. — Die Prodd. werden als *Textilhilfsmittel* verwendet; enthalten sie einen aliph. oder cycloaliph. Rest mit mindestens 12 C-Atomen, sind sie *Glättungs-, Netz-, Schaum-, Dispergier-, Egalisier-, Hydrophobierungsmittel usw.* — Z. B. löst man 7 (Teile) NH<sub>4</sub>-Acetat u. 14,1 Stearinsäureamid in 10 Eisessig, verrührt mit 5 Paraformaldehyd (II), wobei die Temp. auf 95° steigt. Wenn die Temp. zu fallen beginnt, erwärmt man 10—15 Min. auf 90—100°, dest. den Eisessig im Vakuum ab, macht den Rückstand mit NaOH alkal., filtriert, wäscht u. trocknet das Prod., eine salbenartige Masse. Ihre Salze mit Ameisensäure u. Mineralsäuren lösen sich in W., zersetzen sich jedoch beim Erwärmen unter Abscheidung von wasserunlös. Niederschlägen. — Weitere Beispiele erläutern die Umsetzung des *Methylolamids der Cocosnußölsäuren* mit NH<sub>4</sub>-Acetat u. II; von *Monomethylaminacetat* mit *Stearinsäuremethylolamid* (III) u. II; von *Äthylendiamin* mit II u. III; von *Monoäthanolamin* oder *Cyclohexylamin* oder *p-Aminodimethylanilin* mit II u. III; vom *Monomethylamin* (IV) mit *Cocosölsäurehydrazid* u. II; von IV mit *4-Nitromethylolbenzamid* u. II; von IV mit II u. III usw. (F. P. 902 914 vom 23/3. 1944, ausg. 17/9. 1945. Schwz. Priorr. 26/3. 1943 u. 4/2. 1944.) DONLE. 8029

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung neuer Amidverbindungen*. Halogenmethylverb. von Amiden werden mit Amiden, in denen ein Amid-N-Atom mindestens ein H-Atom trägt, gegebenenfalls in Ggw. von reaktionsbeschleunigenden Stoffen, wie fein verteiltem Cu oder Cu-Salzen, umgesetzt u. in die Reaktionsprodd. allenfalls wasserlös. machende Gruppen eingeführt. Die Rk. verläuft unter Abspaltung von Halogenwasserstoff u. wahrscheinlich unter Bldg. von diacylierten Methylendiaminen. Außer Carbonsäureamiden eignen sich Urethane, Harnstoffe u. Hydrazide, z. B. die sich von aliph., arom., aliph., arom., alicyl u. heterocycl. Carbonsäuren, wie Essig-, Acryl-, Laurin-, Palmitin-, Stearin-, Öl-, Linol-, Adipin-, Benzoe-, p-Stearoylaminobenzoe-, Hexahydrobenzoe-, Tetrahydronaphthyllessig-, Abietin-, Chloressig-, Chlormethylbenzoesäure, Cocosnußfettensäuren, gehärteten Lebertranfettensäuren u. ableitenden Amide; ferner N-Methyl-, N-Äthylaurinsäureamide, N,N'-Distearoylemethylendiamin, Phthalimid, Diketopiperazin, Harnstoff, Biuret, Monoäthyl-, Monophenyl-, Monodecyl-, Monooctadecyl-, N,N'-Didodecylharnstoff, Octadecyl-, Methylendioctadecylurethan, Laurinsäurehydrazid. Die Halogenmethylamide leiten sich von den gleichen Verb. ab u. werden durch Behandlung der Amide mit Formaldehyd u. Halogenwasserstoff oder z. B. mit  $\alpha,\alpha'$ -Dichlormethyläther gewonnen. Aus prim. Aminen entstehen dabei zunächst die *symm. N,N'-Diacylmethylendiamine*, die dann in einer zweiten Phase in die Halogenmethylamide übergeführt werden. Zweckmäßig wählt man die Ausgangsstoffe so, daß einer von ihnen im Acylrest eine wasserlös. machende Gruppe, z. B. einen Sulfonsäure-, Schwefelsäureester-, quaternären Ammoniumrest, oder einen in eine solche Gruppe überführbaren Substituenten, etwa ein Halogenatom, enthält. In die Reaktionsprodd. werden wasserlös. machende Gruppen durch Umsetzung eines Halogenatoms mit einem tert. Amin zu einer quaternären Verb., mit einem Thioharnstoff- oder Isothioharnstoffsalz, durch Bldg. von neutralisierten Sulfon- oder Thiosulfonsäuregruppen mittels Sulfiten oder Thiosulfaten usw. eingeführt. — Die neuen Prodd. können, bes. dann, wenn sie einen aliph. oder cycloaliph. Rest mit mindestens 12 C-Atomen enthalten, als *Textilhilfs-*

*mittel* verwendet werden: die wasserunlös. Prodd. dienen als *Wachse*, die wasserlös. als *Netz-, Schaum-, Reinigungs-, Wasch-, Dispergier-, Egalisiermittel*. Die *kationakt. Verbb.*, bes. solche mit einem aliph. Rest von mindestens 16 C-Atomen, sind *Mittel zum Wasserechtmachen von mit sauren Farbstoffen erhaltenen Färbungen u. zum Verbessern des Griffes*. — Z. B. löst man 14,7 (Teile) des *Chlormethylderiv. von techn. Stearinsäureamid* u. 20,6 *Chloracetamid (I)* in 100 Vol.-Teilen warmem Chlorbenzol, erhitzt mit 0,2 Cu 20 Std. zum Sieden, filtriert, vertreibt das Lösungsm. unter vermindertem Druck, erhitzt mit der doppelten Menge *Pyridin (II)* 1 Std. zum Sieden u. dest. Pyridin im Vakuum ab. Das erhaltene *quaternäre Ammoniumsalz* gibt mit W. schäumende Lösungen. — Weitere Beispiele für die Umsetzung von *Ölsäureamidchlormethylderiv. bzw. Chlormethylderiv. von Amiden der Cocosnußsäuren* mit I, dann mit II. (F. P. 903 195 vom 5/4. 1944, ausg. 26/9. 1945. Schwz. Priorr. 5/4. 1943.)

DONLE 8029

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung neuer Amidverbindungen*. Tert. Amine mit mindestens einer an einen Alkylrest aus mindestens 2 C-Atomen gebundenen Oxygruppe werden mit Formaldehyd (I) u. Amiden, die mindestens zwei aneinander gebundene C-Atome u. mindestens 1 Amid-H-Atom enthalten, oder mit den N-Methylolverb. dieser Amide umgesetzt, u. zwar gegebenenfalls in Ggw. von reaktionsbeschleunigenden Mitteln. Die Reaktionsprodd. können dann noch in Salze, auch quaternäre Salze, übergeführt werden. Enthalten sie einen höheren aliph. oder cycloaliph. Rest, sind sie *kationakt.* u. haben eine ausgezeichnete *Affinität zu Cellulosefasern*. Die Amide leiten sich von Carton- u. Sulfonsäuren einerseits u. NH<sub>3</sub> u. seinen bas. Monosubstitutionsprodd. andererseits ab; auch Urethane, Harnstoffe u. Hydrazide kommen in Betracht. Von den Sulfonamiden seien die durch Sulfochlorierung von Paraffinen u. Umsetzung der Sulfochloride mit NH<sub>3</sub> oder prim. Aminen erhaltlichen Prodd. erwähnt. Geeignete tert. Oxyamine sind Triäthanolamin (II), Tripropanol-, Tributanolamine, Butyldiäthanolamin, Di-(oxyäthyl)-anilin, -cyclohexylamin, Trioxyäthyläther (IV) von II, Äther von II mit 6—18 Moll. Äthylenoxyd, Oxyalkylgruppen enthaltende Polyalkylenpolyamine. — Auf 1 Mol. Amid soll mehr als 1 Mol. I eingesetzt werden. — *Netz-, Schaum-, Dispergier-, Egalisier-, Weichmachungsmittel usw.* — Z. B. verrührt man 6,2 (Teile) *Ölsäure-N-methylolamid*, 3,3 II u. 25 wasserfreies Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1 $\frac{1}{2}$  Std. bei 110—115°, löst die M. bei n. Temp. in der eben ausreichenden Menge W. u. fällt das Prod. mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. *Viscose M.*, die opalisierende, auf Zusatz von Essigsäure sofort klar werdende, stark schäumende, wss. Lsgg. gibt. Das Acetat des neuen Amins ist ein *Weichmachungsmittel für Kunstseide*. — Weitere Beispiele für die Umsetzung von *Stearinsäure-N-methylolamid, Cocosnußsäure-N-methylolamid* mit II; von *Ölsäureamid* mit II u. *Paraformaldehyd*; von *Ölsäure-N-methylolamid* mit IV. (F. P. 903 249 vom 7/4. 1944, ausg. 27/9. 1945. Schwz. Priorr. 8/4. u. 22/4. 1943 u. 17/2. 1944.)

DONLE 8029

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung neuer Amidverbindungen*. Prim. Amine mit mindestens einer alkohol., an eine Kette von mindestens zwei C-Atomen gebundenen Oxygruppe werden mit Formaldehyd (I) u. Amiden, die mindestens zwei aneinander gebundene C-Atome u. an mindestens einem Amid-N-Atom mindestens ein H-Atom enthalten, gegebenenfalls in Ggw. von reaktionsbeschleunigenden Mitteln, umgesetzt, worauf allenfalls die Reaktionsprodd. in quaternäre Ammoniumsalze übergeführt werden. Zweckmäßig stellt man zunächst aus I u. dem Amid die N-Methylolverb. des Amids her u. behandelt diese dann mit dem prim. Amin, z. B. Monoäthanolamin (II), Dioxypypropylamin u. ihren Oxyäthern. Zur Wahl der Amide vgl. F. P. 903 195 u. 903 249 (vorst. Ref.). — Die Prodd. sind, bes. dann, wenn sie einen aliph. oder cycloaliph. Rest mit mindestens 12 C-Atomen enthalten, *Textilhilfsmittel, wie Netz-, Schaum-, Dispergier-, Reinigungs-, Weichmachungsmittel*; ist ein aliph. Rest von mindestens 16 C-Atomen vorhanden, eignen sie sich zum *Hydrophobieren von Fasern*. Sie sind *kationakt.* u. haben eine ausgezeichnete *Affinität zu Cellulosefasern (Kunstseide)*. — Z. B. rührt man 24 (Teile) *Stearinsäure-N-methylolamid (III)*, 5,2 II u. 96 wasserfreies Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 20 Min. bei 130—135°, behandelt mit einer zur Lsg. von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ausreichenden Menge W. u. trocknet den Rückstand. Feste, fast farblose M., deren Acetat ein *Weichmachungsmittel für Kunstseide* ist. Das Prod. kann noch einmal mit 2 Moll. III kondensiert werden. (F. P. 903 411 vom 17/4. 1944, ausg. 4/10. 1945. Schwz. Priorr. 8/4. u. 22/4. 1943.)

DONLE 8029

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung neuer Amidverbindungen*. Verbb., die mindestens eine alkoh., an eine Kette von mindestens zwei C-Atomen gebundene Oxygruppe u. mindestens eine die Löslichkeit in W. verursachende oder erhöhende Gruppe oder mindestens einen in eine solche Gruppe überführbaren Substituenten enthalten, werden entweder mit Formaldehyd u. Amiden, die mindestens zwei aneinander gebundene C-Atome u. an mindestens einem Amid-N-Atom mindestens ein H-Atom aufweisen, oder mit den Methylol- oder Halogenmethylverb. dieser

Amide, gegebenenfalls in Ggw. von reaktionsbeschleunigenden Mitteln, umgesetzt u. der erwähnte Substituent allenfalls in eine die Wasserlöslichkeit hervorrufende oder erhöhende Gruppe umgewandelt. Zur Wahl der Amide u. ihrer Derivv. vgl. F. PP. 903 195, 903 249 u. 903 411 (vorst. Reff.). Als Verb. mit alkoh. Oxygruppe eignen sich z. B. Oxysulfonsäuren, wie  $\beta$ -Oxythansulfonsäure,  $\alpha,\beta$ -Dioxypropansulfonsäure, Chloroxypropansulfonsäuren u. ihre Salze; Oxymono- u. -polycarbonsäuren, wie Glykol-, Milch-, Äpfel-, Citronensäure u. Salze; mehrwertige Alkohole u. ihre Äther, wie Glykol, Glycerin, Mannit, Polyäthylenglykole, Polyglycerine, wasserlösl. Mono- u. Polysaccharide, wie Glucose (V), Rohrzucker; Halogenhydrine mehrwertiger Alkohole, wie Äthylenchlorhydrin, Glycerinchlorhydrin. — Die wasserlösl. machende Gruppe wird durch Umsetzung eines Halogenatoms mit einem tert. Amin unter Bldg. einer quaternären Ammoniumgruppe, mit einem Thio- oder Isothioharnstoff zu einer Isothioharnstoffgruppe, mit Sulfiten oder Thiosulfaten zu neutralisierten Sulfon- oder Thioschwefelsäuregruppen oder durch Überführung der Hydroxylgruppen in Polyglykoläthergruppen mit Hilfe von Äthylenoxyd gebildet. — Die Prodd. sind, bes. wenn ein aliph. oder cycloaliph. Rest mit mindestens 12 C-Atomen vorhanden ist, *Textilhilfsmittel, nämlich Reinigungs-, Netz-, Schaum-, Dispergier-, Weichmachungs-, Egalisiermittel*; enthalten sie einen aliph. Rest mit mindestens 16 C-Atomen, eignen sie sich auch zum *Hydrophobieren von Fasern*. — Z. B. rührt man ein Gemisch von 36 (Teilen) *Ölsäureamid*, 21,6  $\beta$ -oxythansulfonsäurem Na (II) u. 18 Paraformaldehyd (IV) bei 70–80° in 120 Eisessig ein, dest. den Eisessig im Vakuum ab, verührt den Rückstand mit etwas Aceton, dekantiert, löst den Rückstand in Methylalkohol, macht mit NaOH schwach alkal. u. vertreibt den Alkohol im Vakuum. Schwach gelbliches Pulver, das klare, schäumende wss. Lsgg. mit großer Reinigungskraft gibt. — Weitere Beispiele für die Umsetzung: von II mit *Stearinsäuremethylolamid* (III); von *glykolsäurem Na* mit III u. IV; von *Ölsäuremethylolamid* mit *Polyglykol*; von III mit *Glykolmonochlorhydrin*; von *Cocosnußölsäuremethylolamid* mit V; von *Glykolsäure* mit dem *Amid aus Stearinsäureamid* u.  $\alpha,\alpha'$ -*Dichlordimethyläther* usw. (F. P. 903 547 vom 19/4. 1944, ausg. 8/10. 1945. Schw. Priorr. 8/4. u. 19/7. 1943 u. 17/2. 1944.) DONLE. 8029

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung neuer Amidverbindungen*. Man setzt Amide, die an mindestens einem Amid-N-Atom mindestens ein H-Atom tragen, mit Mercaptanen u. Aldehyden, in denen mindestens zwei C-Atome einander gebunden sind, oder ihren Acetalen um u. führt gegebenenfalls in die Reaktionsprodd. wasserlösl. machende Gruppen ein. Geeignete aliph., aromat., aliph.-aromat., cycloaliph. oder heterocycl. Carbonsäureamide leiten sich z. B. von Essig-, Acryl-, Laurin-, Palmitin-, Stearin-, Öl-, Linol-, Benzoe-, p-Stearoylaminobenzoe-, Hexahydrobenzoe-, Tetrahydronaphthyllessig-, Abietin-, Chloressig-, Chlormethylbenzoe-, Chlorpropion-, Glykolsäure, Cocosnußölsäuren, gehärteten Lebertransäuren ab; es eignen sich auch N-Methyl-, N-Oxyäthyl-, N-Dioxypropyl-, N-Phenylaurinsäureamid, Dibenzamid, N,N'-Distearoylmethylen-diamin, Phthalimid, Diketopiperazin, Harnstoffe, Urethane, Thioharnstoffe, Dicyandiamid, Melamin, Hydrazide, Sulfonamide usw. An Mercaptanen sind erwähnt: Äthyl-, Oxyäthyl-, 2,3-Dioxypropyl-, Hexadecylmercaptan, Thioglykolsäure (I),  $\beta$ -Mercaptoäthansulfonsäure u. ihre Salze; an Aldehyden: Acet-, Propion-, Butyr-, Laurin-, Benzaldehyd, Chloral, Furfurol, Acrolein, Croton-, Zimtaldehyd (IV), Acet-, Butyr-, Benzaldehydsulfonsäuren; Oxyaldehyde u. ihre Halbacetale, z. B. reduzierende Zucker, wie l-Arabinose, d-Glucose (V), Maltose; Oxybenzaldehyde; Chloracetaldehyd. — Löslich machende Gruppen werden z. B. durch Anlagerung von Bisulfiten an Doppelbindungen der Reaktionsprodd. durch Umsetzung von beweglichen Halogenatomen mit Sulfiten, Thiosulfaten oder tert. Aminen unter Bldg. von Sulfonsäure-, Thioschwefelsäureester- oder quaternären Ammoniumgruppen bzw. durch Umwandlung von Oxygruppen in Schwefelsäureestergruppen usw. gebildet. — Die Prodd. sind, bes. wenn sie einen aliph. oder cycloaliph. Rest mit mindestens acht C-Atomen enthalten, *Textilhilfsmittel, z. B. Netz-, Dispergier-, Reinigungs-, Färbereihilfsmittel*. — Z. B. schm. man 11,2 (Teile) *Stearinsäureamid* (III) mit 5,5 I zusammen, rührt langsam bei 90–100° 3,7 frisch dest. *Crotonaldehyd* (II) ein, rührt 90 Min. weiter, gießt in W., erhitzt mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bis zur schwach alkal. Rk., dampft im Vakuum zur Trockne, befreit von Überschuß an I u. II, fällt die Carbonsäure mit wss. Mineralsäure, nimmt sie in Ae. auf, trocknet, verjagt den Ae. u. trocknet den Rückstand im Vakuum. Halbfeste M., deren Na-Salz stark schäumende wss. Lsgg. gibt. Diese können für die *Wollwäsche* (*Entfernung von Wollschweiß*) verwendet werden. — Weitere Beispiele für die Umsetzung von III mit I u. Acrolein oder IV oder Acetaldehyd; von *Cocosnußölsäurehydrazid* mit V u. I; von *Stearinsäurehydrazid* mit II u. I; von *Cocosnußölsäureamid* mit I u. II usw. (F. P. 911 197 vom 31/5. 1945, ausg. 1/7. 1946. Schw. Priorr. 13/7. 1944.) DONLE. 8029

**J. R. Geigy Akt.-Ges.**, Schweiz, *Herstellung wasserlöslicher, hochmolekularer Kondensationsprodukte*. Man kondensiert acylierte Aminomethyldicyandiamide, die man durch Um-

setzung von hochmol. Acylamiden mit Formaldehyd u. Dicyandiamid erhält u. die der allg. Formel  $R_1CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(:NH) \cdot NH \cdot CN$  ( $R_1 =$  aliph. oder cycloaliph. Rest mit 8—18 C-Atomen) entsprechen, mit Aminen der Zus.  $HN(R_2)(R_3)$ , in der  $R_2$  Wasserstoff oder einen aliph. Rest, u.  $R_3$  Wasserstoff, einen aliph., alicycl., oder arom. Rest bedeuten u. beide auch an einem gemeinsamen Ring beteiligt sein können. Die Prodd. werden gegebenenfalls durch Ringschluß in die entsprechenden Triazinderiv. übergeführt u. in wasserlös. Substanzen übergeführt, z. B. durch Einführung von Sulfonsäuregruppen, durch Salzbildung mit Säuren, durch Quaternierung mit Alkylierungs- oder Aralkylierungsmitteln, usw. Die wasserlös. machenden Rkk. können auch schon vor der Kondensation von Acylaminomethyl-dicyandiamid mit Amin erfolgen (die zu den entsprechenden Biguanidverb. führt). — Die Prodd. sind *Textilhilfsmittel* (*Egalisier-, Netz-, Wasch-, Dispergiermittel usw.*); manche haben gutes *Emulgiervermögen u. lösen Kalkseifen*. — Z. B. erhitzt man 38 (Teile) (*Stearoylaminomethyl-cyanoguanidin* (I) 12 Std. in  $CO_2$ -Atmosphäre mit 13 *Xylidind*gemisch auf 130—140° u. cyclisiert dann durch 12std. Röhren bei 190—200°. Nach dem Abkühlen löst man 30 der braunen, klaren, harten M. in 70 100%ig.  $H_2SO_4$ , sulfoniert bei 0—5° mit 26%ig. Oleum bis zu völliger Wasserlöslichkeit, gießt auf Eis, neutralisiert mit NaOH u. dampft das Na-Salz der Sulfonsäure zur Trockne. Analoge Prodd. entstehen, wenn Xylidin durch Benzylamin, Benzylanilin, Piperidin, Morpholin usw. ersetzt wird. — Weitere Beispiele für die Umsetzung von I mit einem Gemisch von *Mono- u. Diäthanolamin*, Cyclisierung, Alkylierung des Guanamins mit Dimethylsulfat; von (*Lauroylaminomethyl-cyanoguanidin* mit *Anilin* oder *Methylanilin*, dann mit Dimethylsulfat u. zuletzt mit Oleum. (F. P. 895 050 vom 27/5. 1943, ausg. 12/1. 1945. Schwz. Prior. 28/5. 1942.) DONLE, 8029

**Felix Graf**, Werdau, *Gemisch zum Walken von Tuchen und Filzen*, 10 kg Methylcellulose werden mit 5 Liter eines Fettlösungs- oder eines Netzmittels, z. B. eines Sulfonats, angeteigt. Zum Walken wird das Gemisch mit 1000 Liter kaltem W. unter ständigem Röhren versetzt. Nach 6std. Quellung ist die Walklösung gebrauchsfertig. Sie eignet sich zum Walken nach dem Vorgerben u. für die Walke im Schmutz. (Schwz. P. 236 212 vom 2/1. 1942, ausg. 1/6. 1945, D. Prior. 3/2. 1940.) V. SCHILLER, 8033

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von Estern aus hochmolekularen Fettsäuren und Oxyalkylaminoverbindungen*. Man behandelt Polyalkylenpolyamine zunächst mit einem Alkylenoxyd in solchen Mengen, daß alle am N stehenden H-Atome substituiert werden, u. setzt die Prodd. dann mit hochmol. Fettsäuren, wie Stearin-, Laurin-, Öl-, Palmitin-, Ricinolsäure, Paraffin- u. Montansäuren, um. Als Polyamine kann man Polymere von Alkylenimininen verwenden, doch bevorzugt man die rohen Nachlauf-fractionen der Dest. von Äthylendiamin. — Z. B. erhitzt man 146 (Teile) eines solchen Nachlaufs, der aus Diäthylentriamin u. Triäthylentetramin besteht, bei 100° mit 320 Äthylenoxyd u. verestert 100 des anfallenden Oxyäthylamins 3 Std. bei 180—185° mit 100 Stearinsäure. — *Griffverbesserungsmittel* für gefärbte Prodd. aus regenerierter Cellulose. (F. P. 894 740 vom 14/5. 1943, ausg. 4/1. 1945, D. Prior. 3/2. 1939.) DONLE, 8033

**Alien Property Custodian**, übert. von: **Werner Huehn und Walfried Haufe**; Ludwigs-hafen/Rhein, *Elektrolytische Herstellung von wasserlöslichen basischen Al-Verbindungen*. In einer Zelle wird eine 20—25%ig. Lsg. von  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$  oder  $Al(NO_3)_3$  zwischen Elektroden aus C, Fe oder Hg mit einem Asbestdiaphragma elektrolysiert, bis im Kathodenraum das Mengenverhältnis von Al:Cl = 1:1,5 ist. Die Anode soll aus Graphit oder Al bestehen. Man arbeitet mit 4,2—4,5 V Spannung u. 1800—2600 A/qm Stromdichte. Wenn eine Na-Bldg. einsetzt, wird die Kathodenfl. abgelassen u. eingedampft. Nach Trocknung im Vakuum erhält man mit 90—96% Stromausbeute eine wasserlös. Al-Verb. mit 34,4%  $Al_2O_3$  u. 36% Cl, die als Appreturmittel verwendbar ist. (A. P. 2 392 531 vom 12/5. 1938, ausg. 8/1. 1946, D. Prior. 15/5. 1937.) KALIX, 8033

**Bata, A. S.**, Tschechoslowakei, *Wasserdichtmachen von Leder und Textilien*. Das Material wird mit monomerem *Chloropren* (I) ohne Zusatz von Lösungsm. getränkt, jedoch nur in dem Maße, daß sich nur die Fasern u. nicht auch ihre Zwischenräume damit voll-saugen. Dem I oder dem Material können die üblichen Polymerisationsbeschleuniger zu-gesetzt werden, außerdem kann man auch schwach polymerisiertes I zum Imprägnieren verwenden. Durch dieses Verf. wird das Material wasserdicht, ohne seine Durchlässigkeit für Luft u. andre Gase zu verlieren. (F. P. 905 108 vom 16/6. 1944, ausg. 26/11. 1945, D. Prior. 20/12. 1941.) KALIX, 8037

**J. R. Geigy Akt.-Ges.**, Basel, Schweiz, *Hydrophobierungsmittel* ist ein Kondensations-prod. eines *Dicyandiamids* mit  $HCHO$  unter Zusatz von Benzoesäure in saurer Lösung. Der erhaltenen homogenen Lsg. wird ein lös. Al-Salz noch zugesetzt. Der wasserabstoßende Effekt wird durch eine Nachbehandlung der bereits imprägnierten Stoffe mit Salzen von Carbonsäuren, die einen höhermol., aliph. oder alicycl. Rest mit mehr als 11 C-Atomen

enthalten, gesteigert. (Schwz. P. 237 722 vom 12/1. 1943, ausg. 1/9. 1945. **Zusatz zu Schwz. P. 231 697.**)

**Emile Achille Butin**, Frankreich, *Filzähnliches Textilmaterial*. Auf einem Trägerstoff von beliebiger Struktur u. aus beliebigem Material wird eine Schicht Vinylharz u. darüber eine Schicht aus einem gutklebenden Formaldehyd-Harnstoffharz aufgebracht. Auf diese werden feinverteilte Abfälle der Filzhutfabrikation unter starkem Druck geblasen, wodurch eine filz- oder lodenähnliche Oberfläche entsteht. (F. P. 907 985 vom 25/5. 1944, ausg. 27/3. 1946.)

\* **Callender - Suchy Developments Ltd.**, übers. von: **Charles T. Suchy**, *Elektrolytische Metallabscheidung auf nichtleitendem Fasermaterial*. Die Fasern werden einer Vorbehandlung unterworfen, um sie für den elektr. Strom leitend zu machen. Diese besteht darin, daß man sie mit einem Ag-Salz trinkt u. dann ein Reduktionsmittel einwirken läßt, so daß sich innerhalb der Fasern Ag abscheidet. Nach dieser Behandlung sind die Fasern so gut leitend geworden, daß man darauf jedes elektrolyt. abscheidbare Metall niederschlagen kann. (E. P. 572 071, ausg. 21/9. 1945.)

G. KÖNIG. 8037

KALIX. 8037

KALIX. 8037

### XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

**A. Gillet und M.-L. Fastré**, *Erste Untersuchungen über die Belüftung von Steinkohle*. Um die Wrkg. der Belüftung auf Fettkohle zu untersuchen, leitet man über kleine Proben einen Strom feuchter Luft u. ermittelt in gewissen Zeitabständen den Gewichtsverlust, den Feuchtigkeitsgeh. u. die Zus. der Proben. Im Laufe der ersten 48 Std. erfolgt rasch die Bindung von 1 Atom O auf 29 Atome C unter gleichzeitiger Eliminierung von 4 Atomen H. Etwa am 10. Tage wird ein zweites Atom O ohne H-Verlust gebunden. Im Verlaufe von weiteren 10 Tagen geht die Oxydation langsam weiter. Hydrochinon übt gegen diese Veränderungen eine Schutzwrgk. aus. Leitet man dagegen ein nicht oxydierendes Gas, wie CO<sub>2</sub>, über die Fettkohle, so verliert sie die Hälfte ihres O, 1—2 Atome auf 29 Atome C, wobei an Stelle jedes abgegebenen Mol. O<sub>2</sub> 1 Mol. W. gebunden wird. (Bull. Soc. chim. Belgique 53. 83—96. Mai/Juni 1944.)

WESTLY. 8126

**V. Arnold**, *Phenolgewinnung aus Gaswasser*. Vf. beschreibt eine im Gaswerk entwickelte Anlage zur kontinuierlichen Auswaschung von Phenol aus Gaswasser mit Rohbenzol u. zur Auswaschung des phenolhaltigen Bzl. mit NaOH. Bedingung für den kontinuierlichen Betrieb ist, daß keine Luft in den Mischbehälter eintreten kann, da sie an der Grenzfläche Bzl.—W. eine sehr stabile Emulsion bildet. Das entphenolierte W., das Bzl. aufgenommen hat, wird zum Auswaschen von Generatorgas oder im NH<sub>3</sub>-Wascher verwendet. Die Bedienung der Anlage beschränkt sich im wesentlichen auf das tägliche Abziehen der Na-Phenolatlauge. (Gasteknikern 33. 206—21. 7/6. 1944. Valby, Gaswerk.)

R. K. MÜLLER. 8170

**D. G. Murdoch und M. Cuckney**, *Beseitigung des Phenols aus dem Ammoniakwasser der Gaswerke*. Es wird eine Anlage der BECKTON WORKS beschrieben, die nach dem HOLLEY-MOTT-Verf. (vgl. E. P. 321 200) arbeitet. Das enteerte, auf 20—25° erwärmte Gaswasser passiert zunächst eine Se-Zelle Entdeckung etwaiger Teerreste. In einer mehrstufigen Waschanlage werden dann die Phenole im Gegenstrom mit leichtem Kreosotöl entfernt. Aus dem angereicherten Waschlöl werden die Phenole mit 5%ig. NaOH ausgewaschen u. durch CO<sub>2</sub> daraus wieder ausgefällt. In der kontinuierlich arbeitenden Anlage werden 90—93% der Phenole entfernt. Das Waschlöl wird von Zeit zu Zeit durch Dest. von aufgenommenen Leichtölen befreit u. durch Zugabe von Pyridinbasen zwecks Aufrechterhaltung des dem ursprünglichen Öl eigentümlichen, für Phenole günstigen Verteilungskoeff. aufgefrischt. (Trans. Instn. chem. Engr. 24. 90—101. 1946.)

STEINER. 8170

**Miguel Cardelús Carrera**, *Die Schwefelgewinnung aus Kokereigas*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1946. I. 1653.) Überblick über einige neuere Verf.: Alkacid-, PETIT-, SEABORD-, Girbotol- (GIRDLER), Ferro- u. Thyloxverfahren. (Afinidad [3] 23. 445—52. Juli/Aug. 1946.)

R. K. MÜLLER. 8172

**G. H. Hultman**, *Das Schmelzen von Schieferkoks im elektrischen Ofen in halbgroßem Maßstab und die Untersuchung der dabei gebildeten Produkte*. Bei der Ölgewinnung aus Schiefer wird ein kohlehaltiger Rückstand erhalten, aus dem auch K-Salze und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> für die Al-Herst. gewonnen werden können. Der Schieferkoks wird in einem elektr. Lichtbogenofen mit oder ohne einen Zusatz zur Red. des Fe geschmolzen, so daß eine Fe-arme Schlacke entsteht. Der Kohlegeh. des Koks dient auch als Reduktionsmittel. Durch das Schmelzen erhält man Silicateisen, das den größten Teil der Schmelzkosten bezahlt macht, u. die Schlacke bildet ein Ausgangsmaterial für Kali u. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Angabe aller Maße des Lichtbogenofens (480 dm<sup>3</sup> Inhalt) u. zahlreicher Analyseergebnisse. — 1 Zeichnung. (IVA 1945. 9—16. 15/2.)

PACLI. 8180

**J. W. Cook, Nathaniel Percy und J. Monteath Robertson**, *Zusammensetzung des schottischen Schieferöles*. 1. Mitt. Das Rohwachs des schott. Schieferöles wird fraktioniert dest. u. die Fraktion mit Kp.<sub>0,6</sub> 190—230° weiterbehandelt, wobei *n*-Hentriakontan (I) isoliert werden kann. F. u. Röntgenstrukturanalyse stimmen mit dem aus Palmiton hergestellten synthet. I überein. Auf Grund der Werte, die die Röntgenanalyse lieferte, wird angenommen, daß das I in relativ reinem Zustand vorlag. Im Destillationsrückstand werden neben stark fluoreszierenden Stoffen Paraffine mit 36—38 C-Atomen nachgewiesen. — Versuche. 64 g Rohwachs werden bei 0,6 mm fraktioniert destilliert: (a) 19 g; Kp. 60—150°; (b) 11,5 g; Kp. 150—190°; (c) 18 g; Kp. 190—230°; (d) 8 g; Kp. 230—260°; Fraktion (c) wird in Hexan mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zur Farblosigkeit geschüttelt, dann mit W. gewaschen u. das Hexan abdestilliert. Der Rückstand liefert aus Ae. wachartige Kristalle, nach 10mal Umkristallisieren aus A. *n*-Hentriakontan (I), C<sub>31</sub>H<sub>64</sub>, F. 67,6 bis 68,4°, Mol.-Gew. (Rast) 431, 442, 476. — Durch Red. von Palmiton durch Kochen mit HCl u. amalgamierten Zn für 24 Std. u. nachfolgende Dest. u. Kristallisation aus A. synthet. I, weiße Blättchen, F. 67,3—68,2°. Die Röntgenstrukturanalyse ergibt für I u. synthet. I für die einzelnen Werte sehr gute Übereinstimmung. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 26. 27. Jan. 1945. Glasgow, Univ.) FIEDLER. 8180

**A. W. Pearce**, *Gewinnung von Benzin durch katalytischen Cracken*. Kurze Schilderung verschied. Verfahren. (Trans. Instn. chem. Engr. 24. 133—40. 1946.) ROSENDAHL. 8196

**N. M. Dalal und T. N. Mehta**, *Cracken von pflanzlichen Ölen*. Im Hinblick auf den sich dauernd steigenden Bedarf an Motortreibstoffen bei gleichzeitig begrenzten Vorräten an Erdöl werden Vers. zur Gewinnung solcher Prodd. durch Cracken von ind. Pflanzenölen (Cocos-, Erdnuß-, Sesam-, Mowraöl) durchgeführt (Cracken mittels Katalysatoren im Rohr, Cracken durch Dest. in Ggw. von Metallsalzen, Cracken durch Dest. unter Druck; Einzelheiten s. Original). Die Reaktionsprodd. werden analyt. gekennzeichnet (Bldg. von W., von gasförmigen Substanzen, Fraktionen an fl. Bestandteilen, Bldg. von Koks); das Hauptaugenmerk gilt der Entstehung von Motortreibstoffen, wobei Art u. Menge der Katalysatoren, der Metallsalze sowie die Reaktionstemp. variiert werden. Diskussion der Versuchsergebnisse in ihrer Abhängigkeit von Temp., Zeit, Charakter des Öles, Art des Katalysators, Druck, Wiederholung des Crackens. Mit der Erhöhung des Druckes steigt die Ausbeute an W., Koks u. gasförmigen Prodd. an, während die Menge des Destillats u. sein spezif. Gewicht absinken. Erhöhter Druck führt zu einer Herabsetzung der SZ. des gewaschenen Druckdestillats, aber zu einer vermehrten Bldg. von niedrig siedenden Anteilen. Mit der Drucksteigerung steigt der calor. Wert der Gasprodd. an (Heizwert etwa 2—2,5mal höher als bei üblichem Heizgas). Crackungstemp. von mehr als 450° wirken sich ungünstig aus. Der Crackprozeß pflanzlicher Öle führt in erster Stufe zu einer Zerlegung der Glyceride unter Bldg. von freien Fettsäuren u. Zersetzungsprodd. verschied. Art; die Säuren werden in zweiter Stufe in KW-stoffe u. andere neutrale Prodd. umgewandelt. Hinweis auf die prakt. Verwendung der Reaktionsprodd. (Gasolinfraktion, Dieselloil, Gas, Koks, arom. Bestandteile). (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 2. 213—45. 1939. Bombay, Univ., Dep. of Chemical Technol.) TÄUFEL. 8196

**M. R. Mandlekar, T. N. Mehta, V. M. Parekh und V. B. Thosar**, *Cracken von pflanzlichen Ölen*. 2. Mitt. *Bestimmung von Kohlenwasserstoffen aus gecrackten Ölen*. Die in der 1. Mitt. (vgl. vorst. Ref.) gemachten Beobachtungen, daß die nach den üblichen Methoden durchgeführten Bestimmungen des Anteiles an Aromaten u. an ungesätt. KW-stoffen schwankende Ergebnisse liefern, ist Veranlassung zu Modellvers. mit bekannten Gemischen von Bzl. (Aromate) u. von PAe. (Kp. 100—110°; Nichtaromate, frei von ungesätt. Anteilen). Die Resultate der Best. der Aromaten nach der Meth. der Behandlung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%ig) lehren, daß dieses Verf. der Arbeitsweise nach EGLOFF u. MORELL (Nitrierung) vorzuziehen ist. Durch weitere Vers. wird gezeigt, daß das Verf. zur Ermittlung der ungesätt. KW-stoffe mittels Ausschüttelns mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (88%ig) geeignet ist, weil bei dieser Konz. Störungen von seiten der Aromaten prakt. nicht zu gewärtigen sind. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 9. 110—113. 1946.) TÄUFEL. 8196

**Pericle Ferretti**, *Treibstoffe für Dieselmotoren. Der Zündverzögerung*. Durch einen Zusatz von Stoffen mit niedriger Zündtemp. zu einem Dieseltreibstoff mit Cetanzahl 60 wird der Zündverzögerung nicht vermindert, sondern erhöht. Dagegen beschleunigt ein O<sub>2</sub>-Zusatz zur angesaugten Luft die Zündung. In gleicher Richtung wirken Zusätze von Ae., Nitrobenzol (bis 10%), Amylnitrit, Äthyl- u. Amylnitrat u. Dimediol. In zahlreichen Diagrammen werden die Ergebnisse von Motorvers. mitgeteilt, in denen neben Rohöl Zusatzstoffe eingespritzt werden im Vgl. mit Vers. ohne Zusatz unter sonst gleichen Bedingungen. (Ric. sci. Progr. tecn. 14. 217—33. Mai/Juni 1943.) R. K. MÜLLER. 8212

**R. F. Cane**, *Eine Bemerkung zur chemischen Konstitution des Torbanibitumens*. Der wahrscheinliche Ursprung des austral. Torbanits wird besprochen. Nach der jetzigen Kenntnis ist der organ. Anteil durch Abbau der Fettsubstanz von Algen zu freien, stark



ungesätt. Fettsäuren u. deren anschließende Polymerisation zu einer bituminösen Substanz entstanden, die im Torbanit vorwiegend als „gelbe Körper“ mkr. nachgewiesen werden kann. Vgl. der Elementaranalyse mit Bitumen aus rezentem Balkaschit zeigt gute Übereinstimmung, während eine Gegenüberstellung mit Polystyrol hinsichtlich mechan. Eig. den hohen Polymerisationsgrad erweist. Porphyrinkomplexe ließen sich nachweisen, was alles für obige Theorie spricht. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65, 412—14 Dez. 1946.)

SCHMELING. 8224

**Arthur Ebner, Vevey, Schweiz, Entwässerung von Torf durch Kneten, Brikettieren u. Trocknung der Torfbriketts.** Vor dem Brikettieren wird der Torf fein zerkleinert, u. durch Erhöhung der Brikettcapillarität die Trocknungszeit zu verringern. (Schwz. P. 236 960 vom 17/4. 1943, ausg. 2/7. 1945.)

FALKENSTEIN. 8137

**Charles Zobrist, Raoul Antoniotti und Fernand-René Séchaud, Genf, Schweiz, Herstellung von Torfpreßlingen.** Zwecks Entfernung des größten Teiles des gebundenen W. durch Zerstörung des Hydrocellulosegels wird der frische u. auf Wagen unter Zwischenschaltung von Holzrosten gestapelte Torf nur in einer Richtung bei einem Druck von 30—40 kg/cm<sup>2</sup> zu Platten gepreßt, aus denen ofenfertige Stücke herausgeschnitten werden. — Zeichnung. (Schwz. P. 235 009 vom 11/3. 1942, ausg. 16/2. 1945.)

FALKENSTEIN. 8137

**N. V. Persbrandstofsyndicaat Persyn, Holland, Brikettherstellung aus Brennstoffstaub.** Feine Brennstoffe, wie Anthrazit-, Steinkohlen- u. Koksstaub, werden mit einem stärkeartigen, trockenen, pulverförmigen Bindemittel u. W. (bis zu 18%) in einer Mischkammer unter Erhitzen zu einem feuchten Schlamm geknetet; in einer zweiten Kammer wird ein Teil des W. (bis auf 3—6%) verdampft u. die M. dann zu Briketts verpreßt. Durch die Wärmebehandlung, die 3—8 Min. beansprucht, sollen die Formlinge bes. haltbar werden. (F. P. 829 115 vom 15/11. 1937, ausg. 13/6. 1938.)

HOLM. 8137

**A. H. Meyer & Co., Zürich, Schweiz, Herstellung von insbesondere für den Generatorbetrieb geeigneten Briketts** durch Pressen von mit Bindemitteln auf Basis einer Sulfitalblauge vermengten, durch therm. Zers. aus organ. Substanz hergestelltem Kohlematerial u. anschließendem Erhitzen der Preßlinge unter Luftausschluß. Als Bindemittel wird eine Sulfitalblauge verwendet, deren Aschegeh., bezogen auf Trockensubstanz, durch teilweise Ausfällung der Aschebildner mittels Ammoniumcarbonat so weit herabgesetzt wurde, daß er 15% nicht übersteigt, wobei die verbleibenden Aschebildner des Bindemittels derart beeinflusst wurden, daß beim Verbrennen des Briketts die Asche desselben in feinkörniger, nicht staubförmiger u. nicht schlackenartiger Form anfällt. (Schwz. P. 233 797 vom 10/2. 1942, ausg. 1/12. 1944.)

FALKENSTEIN. 8137

**Marc Lefranco, Frankreich (Nord), Holzverkohlung unter Gewinnung von Produkten für die Zementierung von Stahl und unter Gewinnung von Methanol und Aceton.** Die Holzverkohlung nach F. P. 888 912 unter Aufarbeitung der Destillate zwecks Gewinnung von Methanol u. Aceton sowie unter Verarbeitung der Destillationsrückstände mit Ba-Acetat (gewonnen aus der Destillatessigsäure des Teers u. BaCO<sub>3</sub>) zu Prodd. für die Stahlzementierung wird dahin weitergebildet, daß die Abgase der Beheizung der Verkohlungsöfen unmittelbar für die Beheizung der Destillationskolonne der wss. Kondensate zum Abreiben von Aceton, Methylacetat u. Methanol dienen, während die fühlbare Wärme der heißen Destillationsgase für die Vorwärmung dieser wss. Kondensate dient. Die fl. Teere werden mit Holzkohle, die mit BaCO<sub>3</sub> imprägniert ist, agglomeriert, verformt u. dann einer trockenen Dest. unterworfen, um Prodd. für die Stahlhärtung zu gewinnen. (F. P. 53 082 vom 30/6. 1943, ausg. 7/9. 1945. Zusatz zu F. P. 888 912. C. 1945. II. 327.) J. SCHMIDT. 8141

**Alfred Charles Fuchs, Frankreich, Gewinnung von Ölen und Nebenprodukten aus Cellulosematerial** durch Verkoken in einem Vertikalofen in alkal. Medium bei etwa 450°. Man arbeitet in Ggw. von alkal. Basen, wie NH<sub>3</sub>, bas. NH<sub>4</sub>-Salzen, dissoziierbaren NH<sub>4</sub>-Salzen, Aminen oder Gemischen davon, welche in Form von Gasen oder Dämpfen während der Verkokung eingeleitet werden. (F. P. 52 338 vom 29/12. 1941, ausg. 1/2. 1944. Zusatz zu F. P. 875 783. C. 1943. I. 700.)

M. F. MÜLLER. 8141

**Comp. de Produits Chimiques & Électrométallurgiques Alais, Frogès et Camargue, Paris, Frankreich, Herstellung von Gasreinigungsmitteln, besonders zur Absorption von H<sub>2</sub>S in der Kälte.** Rotschlamm-Rückstände des Bauxitaufschlusses nach BAYER werden innig mit NaOH gemischt u. bei mindestens 175° u. n. Druck einem Kochprozeß unterworfen, bis zur Trockne eingedampft u. der so erhaltene feste Rückstand, nach Zerkleinerung, mit warmem W. bis zur prakt. vollständigen Entfernung der angewandten Lauge ausgewaschen. Aus dem z. B. mit Torf vermischten Prod. können, gegebenenfalls unter Zusatz von verschied., chem. oder physikal. wirksamen Stoffen, beliebig geformte Füllkörper hergestellt werden. (Schwz. P. 241 408 vom 5/6. 1944, ausg. 1/7. 1946. F. Prior. 12/6. 1943.)

HEINSEN. 8173

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.,** Deutschland, *Abtrennung von Alkalisulfocyanaten aus wässrigen Salzlösungen* durch Extraktion mit organ. Lösungsmitteln, wie niedrigen aliphath, oder aromath. Ketonen, Äthern oder Alkoholen. Das Verf. läßt sich z. B. auf Lsgg. anwenden, die ein Alkalicarbonat, -thiosulfat oder -ferrocyanid oder Alkalisalze von organ. Carbon- oder Sulfonsäuren enthalten, welche zur *Reinigung von Gasen* verwendet werden. — Z. B. wird eine Lsg. von Alanin-K (I), die man zum Entschwefeln von Tieftemperatur-Destillations-Gas verwendet hat u. die pro Liter außerdem 80 g KSCN u. etwas Thio-sulfat enthält, mit Aceton (II) extrahiert, bis 25 Vol.-Teile II pro 1 Teil Lsg. durchgezogen sind. Die wss. Lsg. enthält dann nur mehr 1,5% KSCN, während noch 94,5% des ursprünglichen Geh. an I vorhanden sind. Durch Verdampfung des Acetons gewinnt man einen bräunlichen Rückstand, aus dem sich durch Umkristallisierung 98—99%ig. KSCN gewinnen läßt. — Ein weiteres Beispiel für die Behandlung einer K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg., die zum Entschwefeln von Wassergas diente, mit *Methyläthylketon*. (F. P. 897 822 vom 4/8. 1943, ausg. 3/4. 1945. D. Prior. 20/7. 1942.) DONLE 8173

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.,** Frankfurt a. M., *Trennung von höhersiedenden Kohlenwasserstoffgemischen*, bes. von Erdölestillationsrückständen u. den höhersied. Prodd. von der Kohlenoxydhydrierung, durch selektive Extraktion u. Lsg. mit organ. Lösungsmitteln, wie niederen Alkoholen, z. B. Methanol, Äthanol, Propanol, Butanol, oder Glykoläther oder niederen Fettsäuren, z. B. Essigsäure. Es können dabei auch Gemische von 2 u. mehr Lösungsmitteln verwendet werden. Die Einhaltung bestimmter Temp. zur Regelung des Lösungsvermögens für bestimmte Bestandteile ist dabei wesentlich. — 1 kg eines höhermol. KW-stoff-Gemisches (I) von der CO-Hydrierung (F. 97°), bestehend aus öligen u. höherschmelzenden (F. 115°) KW-stoffen, wird bei 110° 1/2 Std. lang mit 10 Liter 99%ig. Essigsäure verrührt. Danach läßt man absitzen u. trennt die Essigsäureschicht von der unteren KW-stoffschicht. Diese liefert nach dem Abdestillieren der beigemischten Essigsäure ein KW-stoffgemisch vom F. 101°. Die Essigsäureschicht hinterläßt nach dem Verdampfen der Essigsäure einen Rückstand vom F. 62°. — 1 kg des selben Prod. I wird mit der zehnfachen Gewichtsmenge Methanol 1/2 Std. bei 110° verrührt u. danach absitzen gelassen. Die abgetrennte untere Schicht wird von den beigemengten geringen Mengen Methanol durch Abdampfen befreit u. liefert danach 100 (Gewichtsteile) Vorlauf u. 83 eines KW-stoffgemisches (F. 103°). Aus der Alkoholschicht wird ein Prod. vom F. 64° gewonnen. — Gemäß einem weiteren Beispiel werden für 100 kg des Prod. I 825 Liter Butanol als Lösungsm. verwendet, u. zu der Lsg. werden 175 Liter Glykol gegeben. Es wird 1 Std. bei 110° verrührt. Bei der Aufarbeitung erhält man 27 kg eines KW-stoffgemisches (F. 107,5°) u. aus der Butanolschicht ein Prod. vom F. 85° in einer Menge von 60% des Ausgangsstoffes. (F. P. 894 674 vom 13/5. 1943, ausg. 3/1. 1945. D. Prior. 14/8. 1942.) M. F. MÜLLER. 8193

**Phillips Petroleum Co.,** Delaware, übert. von: **Donald L. Katz** und **Thomas H. Whaley jr.**, Ann Arbor, Mich., V. St. A., *Trennung von flüssigen Kohlenwasserstoffgemischen durch Fraktionieren unter hohen Drucken*, wobei das Gemisch mit Naturgasen unter einem Druck von mehr als 1000 lbs/sq. in. bei 0—400° F behandelt wird. Bei stufenweiser Verminderung des Druckes trennt sich das Dampfgemisch von der Flüssigkeit. Dabei werden mehrere Fraktionen gewonnen, indem nach jedesmaliger Entfernung der Dampfphase das fl. Prod. durch Druckminderung weiterhin in ein dampfförmiges u. ein fl. Prod. zerlegt wird. — 3 Blatt Zeichnungen. (A. P. 2 391 576 vom 5/9. 1942, ausg. 25/12. 1945.) M. F. MÜLLER. 8193

**Edeleanu G. m. b. H.,** Deutschland, *Kühlung paraffinhaltiger Lösungen* aus Teeren, Mineralölen bzw. ihren Fraktionen u. aus Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, wie Dichloräthan, in Vorrichtungen mit doppelwandigen Röhren, in denen endlose Schnecken, Schabvorrichtungen u. dgl. angebracht sind, dad. gek., daß die die inneren Röhren verbindenden röhrenförmigen Knie u./oder die Regulierungs- oder Verschlussvorrichtungen ständig schwach erwärmt werden, z. B. mittels Wasserdampf oder warmer Öle. Hierdurch wird eine Verstopfung an diesen Stellen vermieden. (F. P. 902 265 vom 29/2. 1944, ausg. 23/8. 1945. D. Prior. 30/10. 1941.) DONLE 8193

**Soc. Générale des Huiles de Petrole** (Erfinder: **Alfred Champagnat**), übert. von: **Anglo-Iranian Oil Co. Ltd.**, Frankreich, *Extrahieren von Mercaptanen aus flüssigen Kohlenwasserstoffen*, bes. aus Petroleumdestillaten oder Crackdestillaten unter Verwendung von Alkalilsgg., welche Alkalisalze von sulfonierten aromath. KW-stoffen oder von Mineralölsulfonaten, welche beim Raffinieren von Mineralölen entstehen, enthalten. — Die zu reinigenden mercaptanhaltigen KW-stoffe werden z. B. viermal mit der alkal. Lsg. gewaschen u. gegebenenfalls mit einer Na-Plumbit-Lsg. nachbehandelt. (F. P. 913 441 vom 18/8. 1945, ausg. 10/9. 1946. E. Prior. 29/3. 1945.) M. F. MÜLLER. 8195

**Shell Development Co.,** San Francisco, übert. von: **Seaver A. Ballard**, Berkeley, Calif., V. St. A., *Alkylierung von Paraffinkohlenwasserstoffen*, bes. von Isoparaffinen, welche ein

tert. C-Atom im Mol. enthalten, zwecks Gewinnung von gesätt. Seitenketten-KW-stoffen, welche bes. als *Motortreibmittel* mit hohem Antiklopfwert geeignet sind. Man geht aus von einem Gemisch von gasförmigen sek. u. tert. Olefinen. In diesem Gemisch werden die tert. Olefine mit HCl in das entsprechende tert. Alkylchlorid übergeführt u. danach wird damit das Isoparaffin in Ggw. von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 10—30° alkylirt. — 100 cm<sup>3</sup> tert. Butylchlorid (I) werden langsam unter gutem Rühren in ein Gemisch von 300 cm<sup>3</sup> Isopentan u. 200 cm<sup>3</sup> 97%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> innerhalb von 2 Std. eingetragen. Dabei entwickelt sich HCl. Die beim Absitzen erhaltene obere Schicht wird abgetrennt u. destilliert. Man erhält dabei 111 cm<sup>3</sup> unverändertes Isopentan zurück u. ein Kondensationsprod. von Kp. 60 bis 195°. Es werden 15—19 cm<sup>3</sup> Butylchlorid unverändert gewonnen. — An Stelle von I kann auch *Isobutylendichlorid* verwendet werden, welches ein chlorhaltiges Alkylierungsprod. liefert. — Zeichnung. (A. P. 2 396 486 vom 5/9. 1940, ausg. 12/3. 1946.)

M. F. MÜLLER. 8201

Standard Oil Co. of Indiana, übert. von: Cecil W. Nysewander, Highland, und Nathan Fragen, Hammont, Ind., V. St. A., *Isomerisieren von Leichtnaphtha*, bes. von *Pentanen* u. *Hexanen* unter Hindurchleiten des mit HCl gesätt. KW-stoffes zusammen mit H<sub>2</sub> durch eine hohe Schicht eines fl. AlCl<sub>3</sub>-KW-stoff-Komplexes bei 250° F u. bei einem Druck von 850—900 lbs./sq.in. mit einer Durchsatzgeschwindigkeit von 0,5—2,0 Vol. KW-stoff auf 1 Vol. Katalysator-Komplex. Das den Reaktionsraum verlassende Gemisch wird von dem sich abscheidenden Katalysator-Komplex getrennt, u. die fl. Prodd. werden auf 100° F abgekühlt u. bei einem Druck von 250 lbs./sq. in. stehen gelassen, wobei sich Gase u. weitere Katalysatormengen abscheiden. Die abgetrennte klare Fl. wird von den Gasen getrennt, neutralisiert u. fraktioniert. Man erhält ein butanfreies Prod. mit hoher Octanzahl. — 2 Zeichnungen. (A. P. 2 395 680 vom 15/12. 1941, ausg. 26/2. 1941.)

M. F. MÜLLER. 8201

Alfred Kärcher, Stuttgart-Bad Cannstatt, *Abtrennung von Leichtbenzin aus Motorbrennstoffen*. Um Leichtbenzin für Lötlampen u. Katalytlampen zu gewinnen, wird durch die Abwärme des Fahrzeugmotors in einem bes. Behälter aus dem Motortreibstoff Leichtbenzin abdestilliert. (Schwz. P. 234 790 vom 8/3. 1943, ausg. 16/2. 1945. D. Priorr. 6/5. u. 15/7. 1942.)

DERSIN. 8201

Bozel-Maletra Soc. Industrielle de Produits Chimiques, Soc. An., Villard, Frankreich, *Motortreibmittel*, bestehend aus techn. Paraldehyd unter Zusatz bis zu 20 Vol.% roher Ketone, die bei der Rektifikation von Rohaceton erhalten werden, z. B. Methyläthylketon, Methylpropylketon, Diäthylketon oder sogenannter Acetonöle. (Schwz. P. 234 115 vom 27/11. 1942, ausg. 16/12. 1944. F. Priorr. 10/12. 1941.)

DERSIN. 8205

Atlantic Refining Co., Philadelphia, übert. von: Ernest M. Marks, Lansdowne, Pa., V. St. A., *Treibmittel für Kompressions-Brennkraftmaschinen*, bestehend aus einem KW-stoff-Öl vom Kp. 400—750° F, welchem zur Erhöhung der Cetanzahl eine ausreichende Menge Diamylnitrosit u. Diamylnitrosat zugesetzt wird. Es können auch andere Nitrosite u. Nitrosate, welche durch Einw. von N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. NO<sub>2</sub> auf Olefine, bes. Propylen, Butylen, Isobutylen, Di- u. Triisobutylen, Diamylen, Methylpenten, Methylhexen, Äthylhexen, Dimethylocten, Decen, Dodecen u. Pinen, entstehen, verwendet werden. Sofern die Olefine in dem KW-stoff-Öl enthalten sind, wird dieses mit NO<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> behandelt. — 3540 (Gewichtsteile) *Gasöl*, welches bei der Herst. von Gasolin durch Cracken von hochsd. Petroleumöl als Nebenprod. erhalten wurde, Kp. von 281—605° F., werden mit 86 NO<sub>2</sub>, erhalten durch Einw. von 500 konz. HNO<sub>3</sub> auf 150 NaNO<sub>2</sub>, bei 50° F umgesetzt. Zeitdauer 2 Std. Dabei wird die Cetanzahl des Gasöls durch die gebildeten Nitrosate von 28 auf 42 erhöht. (A. P. 2 244 496 vom 1/6. 1938, ausg. 3/6. 1941.) M. F. MÜLLER. 8205

Shell Development Co., übert. von: William Morris Malott, V. St. A., *Brennstoff zum Einlaufen von Motoren mit Funkenzündung*. Dem Bzn. wird mehr *Eisencarbonyl* zugesetzt, als als Antiklopfmittel erforderlich ist. Zum Einlaufen sind 1—20 Std. erforderlich. Die Zersetzungsprod. des Eisencarbonyls fördern das gleichmäßige Glätten u. Polieren, bes. des unteren Teils der Zylinderfläche, das Federn der Kolbenringe wird vermindert u. der Schmierölverbrauch geringer. (A. P. 2 364 990 vom 3/8. 1943, ausg. 12/12. 1944.)

HOLM. 8211

Comp. de Produits Chimiques et Électrométallurgiques Alais, Froges & Camargue, Paris, Frankreich, *Herstellung von Schmierölen*. Man setzt ein Gemisch von CO u. H<sub>2</sub> unter Druck an Katalysatoren zu einem Gemisch von Alkoholen mit wenigstens 3 C-Atomen\*um, führt diese durch Wasserabspaltung in Olefine über u. kondensiert sie zu fl. KW-stoffen in Ggw. eines Halogenids der 3. Gruppe des Period. Systems. Man läßt z. B. ein Gemisch von 1 Vol. CO u. 2,3 Vol. H<sub>2</sub> bei 200 atü u. 500° auf einen ZnO, MnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. KOH enthaltenden Katalysator einwirken, trennt das als Nebenprod. erhaltene Methanol aus dem Reaktionsprod. ab u. leitet das aus C<sub>3</sub>- u. C<sub>4</sub>-Alkoholen bestehende Prod.

zur Bldg. von Olefinen bei 450° über einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator, verflüssigt die abgetrennten Olefine unter Druck u. behandelt sie mit  $\text{AlCl}_3$  bis zur Bldg. von Schmierölen. (Schwz. P. 234 354 vom 21/9. 1942, ausg. 16/1. 1945. F. Prior. 18/11. 1941.) DERSIN. 8221

### XXI. Leder. Gerbstoffe.

**Je. S. Gurewitsch**, UdSSR, *Vorbereitung von Blößen zum Gerben*. Die nach dem Äschern ausgewaschenen Blößen werden mit einer Superphosphat-Lsg. (z. B. 50%ig) behandelt. Hierdurch wird die Haltbarkeit u. Wasserwiderstandsfähigkeit erhöht. (Russ. P. 65 567 vom 3/7. 1944, ausg. 31/12. 1945.) R. RICHTER. 8335

**Benzion Ialowcer**, Frankreich (Cantal), und **Pierre Martinel**, Frankreich (Corrèze), *Chrom-Eisengerbstoff*. Chromit ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_4$ ) oder Chromeisen wird in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst u. das gerberisch unwirksame  $\text{FeSO}_4$  durch Oxydation mit Perselen,  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder Bichromat zu  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  oxydiert. Durch Zusatz von metall. Fe oder  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  kann der Fe-Geh. reguliert werden. — Kochfeste Gerbungen erhält man mit einem 25% Cr u. 75% Fe enthaltenden Gerbstoff. Der pH-Bereich der Gerbung soll zwischen pH 5,5 u. 7, am zweckmäßigsten bei 5,5 liegen. — Komplexbildende Verbb., wie Oxalate, Tartrate, Lactate, Citrate, Malonate, Formiate, ferner Sulfite, Thionate usw. können mitverwendet werden. Neutralisation u. Aufarbeitung der Leder erfolgt wie üblich. — Eine aus 130 (kg) Chromeisen, 550  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (66° Bé), 100 Na-Bichromat u. 420 krist. Fe-Sulfat erhaltene Gerbstoff-Lsg. wird auf 3500 Liter eingestellt. Für 100 kg Häute verwendet man hiervon 20 Liter unter Zusatz von 5 kg NaCl u. 80–100 Liter Wasser. Nach 3–4 Std. Gerbzeit setzt man einen Ansatz aus 3,5 (kg) Na-Hyposulfit, 5 Na-Sulfit, 1 Na-Oxalat u. 0,5 Na-Formiat zu. Nach Beendigung der Gerbung wird wie üblich neutralisiert u. zugerichtet. (F. P. 889 178 vom 24/3. 1942, ausg. 8/1. 1944.) MÖLLERING. 8337

\***W. P. Skibitzki**, UdSSR, *Verfahren zur Veredlung von Sulficelluloseextrakten*. Sulficelluloseextrakte, die nach der Verarbeitung von Sulficellulosealagen auf A. anfallen, werden zwecks Anreicherung an *gerbenden Stoffen* mehrere Std. mit Kalkmilch, NaOH oder KOH oder den wss. Auszügen von Holzäsche gekocht. Nach Abtrennung des Rückstandes wird die Lsg. mit Mineralsäuren bis zum pH 4 angesäuert, filtriert u. bis zur Bldg. einer teigartigen M. eingedampft. (Russ. P. 65 492 vom 5/2. 1944, ausg. 31/12. 1945.) R. RICHTER. 8337

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Verbesserung der Naßfestigkeit von Leder (I) und Lederaustauschprodukten (II)*, erreicht man durch Behandeln dieser Stoffe mit organ. Verb. (III), die mindestens zwei Isocyanatgruppen enthalten. Als III sind geeignet: Hexamethylen-, p-Toluyl-, p-Phenyl-, p-Chlor-m-phenylendiisocyanat oder das aus p-Dianisidin erhaltliche Diisocyanat. Die Behandlung von I oder II erfolgt entweder in verd. Lsgg. von III (0,5–25%) in organ. Lösungsmitteln, wie Bzl-, Bzn-, KW-Stoffen, Ketonen, Estern oder indem man sie den Dämpfen von III aussetzt. Die Trocknung der behandelten Prodd. erfolgt bei n. oder mäßig erhöhter Temperatur. Durch diese Behandlung nimmt die Wasserquellfähigkeit ab u. die Naßreiffestigkeit verbessert sich wesentlich. (Schwz. P. 234 791 vom 12/3. 1943, ausg. 1/3. 1945. D. Prior. 24/3. 1942.) G. KÖNIG. 8339

**Bata Akt.-Ges.**, Zlin, Tschechoslowakei, *Aufarbeitung von Faserwerkstoffabfällen der Schuhindustrie*. 400 kg aus Leder u. Polyvinylestern bestehende zerfaserte Abfälle werden im Holländer in 4000 Liter W. eingetragen u. mit 50 kg 50%ig. NaOH versetzt. Dem 3 Std. gemahlene Stoff werden 400 kg ausgelaugte Fichtenlohe zugefügt u. der frei gewordene Polyvinylalkohol mit 32 kg 50%ig.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lsg. gefällt. Man kann dem zerfaserten Abfall auch Chromlederabfall u. Zellstoff sowie Vinylesteremulsion u. Fichtenrindenextrakt zugeben, um daraus *Brand- u. Laußsohlen* herzustellen. (Schwz. P. 243 105 vom 16/9. 1944, ausg. 16/11. 1946. D. Prior. 25/9. 1943.) SALZMANN. 8353

### XXIV. Photographie.

**Helmer Bäckström**, *Die Farbphotographie auf Papier nach dem Agfacolor-Verfahren*. Vf. erläutert den Aufbau des Agfacolorfilms üblicher Art. Der bei Farbphotographie auf Papier zur Aufnahme verwendete Agfacolor-Negativfilm hat prinzipiell gleiche Zus., wird aber nicht einer zweistufigen Umkehrentw. unterworfen, sondern nur einmal u. mit Spezialentwickler entwickelt. Das erhaltene Negativ wird dann auf Agfacolor-Positivpapier kopiert, dessen lichtempfindliche Schichten nur halb so dick sind wie beim Dia-Film. Vf. bespricht einige Probleme des Verf.: Farbstichkompensation durch Komplementärfilter, Belichtungsbreite, Anwendung des Multiplikators oder chem. Hilfsmittel zur Korrektur. (Nord. Tidskr. Fotogr. 28. 151–54. Mai 1944. Stockholm.) R. K. MÜLLER. 8630